

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки: *Химия*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Галогенная связь в ассоциатах комплексов платины(II) с иодоформом

Студент 4 курса

Кирина Юлия Владимировна

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Научный руководитель:

зав. кафедрой ФОХ,

чл.-корр. РАН

Кукушкин Вадим Юрьевич

Санкт-Петербург

2017

Содержание	
Введение	3
Обзор литературы	5
Диалкилцианамидные комплексы переходных металлов	5
Комплексы платины(II) как акцепторы галогенных связей	13
Иодоформ как донор галогенных связей	25
Изоструктурная замена Cl/Br	28
Цель и задачи ВКР	34
Экспериментальная часть	35
Приборы и материалы	35
Синтез комплексов транс-[PtBr ₂ (NCNCR ₂) ₂]	36
Кристаллизация транс-[PtBr ₂ (NCNCR ₂) ₂] с иодоформом	39
Обсуждение результатов	40
Описание ассоциатов с иодоформом	40
Описание слабых взаимодействий	46
Результаты теоретических расчётов	54
Изоструктурная замена	60
Выводы	63
Список сокращений и условных обозначений	64
Список литературы	65

Введение

Галогенная связь – один из типов нековалентных взаимодействий, которому в последнее время уделяется всё большее внимание научного сообщества [1]. Наряду с другими типами слабых взаимодействий, явление образования галогенных связей активно используется для инженерии кристаллов и построении супрамолекулярных структур [1,2]. Причём возможна структуризация как металлоорганических ассоциатов (образование наночастиц в растворе за счёт слипания молекул), так и полимерных молекул (упорядоченная кристаллизация за счёт образования коротких контактов) [2]. Галогенные связи в целом ряде случаев определяют функционирование биологических систем [1,3]. Среди последних практических приложений явления галогенных связей – стабилизация взрывчатых веществ за счёт осуществления сокристаллизации двух нестабильных соединений с образованием устойчивого аддукта [4] и создание систем с регулируемыми фотофизическими свойствами [5].

Согласно определению ИЮПАК [6], **галогенная связь существует, когда есть доказательство притяжения между электрофильной областью на атоме галогена в составе одного молекулярного фрагмента и нуклеофильной областью другого или того же самого молекулярного фрагмента.** На первый взгляд, сам факт наличия на атоме галогена «электрофильной области» кажется противоречащим здравому смыслу – ведь в большинстве своих соединений атомы галогена связаны с менее электроотрицательными атомами [1]. Тем не менее, в литературе было показано, что распределение электронной плотности относительно ковалентно связанных атомов галогенов анизотропно, и напротив связи R–X (X = Cl, Br, I) имеется область с положительным электростатическим потенциалом (так называемая σ -дырка) [7,8]. Эта область соответствует σ^* -разрыхляющей орбитали связи R–X [1]. Именно с σ -дыркой с электростатической точки зрения и с σ^* -разрыхляющей орбиталью с орбитальной точки зрения возможно взаимодействие различных нуклеофильных центров с ковалентно связанным атомом галогена. Отсюда возникает геометрическое требование к галогенной связи – фрагмент R–X \cdots D (D – нуклеофильный центр) должен быть линейным, и угол R–X \cdots D должен быть близок к 180°. Согласно ИЮПАК [6],

принят и второй геометрический критерий – расстояние $X \cdots D$ должно быть меньше соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов – в таком случае взаимодействие отличается от дисперсионного.

В большинстве работ по галогенным связям в качестве нуклеофильного центра (или акцептора галогенной связи) выступают органические вещества – посредством своих π -систем и содержащих минимум по одной неподелённой паре гетероатомов. Большое количество работ также посвящено галогенным связям с галогенидными лигандами в качестве оснований Льюиса [1].

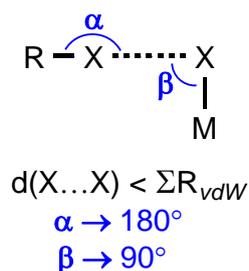


Рисунок 1. Типичная геометрия галогенной связи $R-X \cdots X-M$.

В последнее время всё большее внимание уделяется изучению галогенных связей с участием галогенидных комплексов переходных металлов [9]. Так как даже для галогенидных лигандов характерно анизотропное распределение электронной плотности, наиболее отрицательно заряженной областью координированного галогенида будет тор, перпендикулярный связи $X-M$ (M – атом металла). Таким образом, с учётом этой особенности, для галогенной связи $R-X \cdots X-M$ существует три критерия: расстояние $X \cdots X$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, угол $R-X \cdots X$ близок к 180° , а угол $X \cdots X-M$ близок к 90° (**Рис. 1**). Последние исследования в области распределения потенциала вокруг координированного иода показывают, что несмотря на анизотропность этого распределения по поверхности атома, знак потенциала со всех сторон отрицателен, то есть, σ -дырка существует лишь номинально, и большие отклонения от второго углового критерия вполне возможны как для атома иода в качестве акцептора галогенной связи, так и для других, менее поляризуемых галогенов.

Обзор литературы

Диалкилцианамидные комплексы переходных металлов

Диалкилцианамиды являются пушпульными нитрилами [10]. Это означает, что в молекуле происходит сильная поляризация за счёт положительного мезомерного эффекта R_2N группы, в результате цианогруппа имеет большую основность по сравнению с традиционными нитрилами (**Рис. 2**) [11].

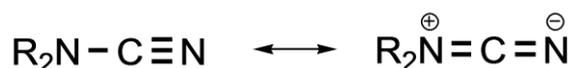


Рисунок 2. Резонансные структуры для замещённых цианамидов.

Свойства диалкилцианамидов в качестве лигандов в сравнении с другими N-донорными лигандами предсказываются исходя из различных физико-химических параметров, измеренных для не координированных к металлу соединений. Более короткие водородные связи и более высокое значение pK_a подтверждают более сильную σ -донорную способность диалкилцианамидов в сравнении с обычными нитрилами [10].

Диалкилцианамидные комплексы известны для широкого спектра переходных металлов и металлов главных групп, за исключением 3 и 5 группы элементов [10]. Так же, как и обычные нитрилы, диалкилцианамиды демонстрируют следующие способы координации: через концевой атом азота с образованием σ -связи, через координирование тройной связи к металлоцентру – боковое π -связывание и смешанный, когда диалкилцианамид выступает в роли мостикового лиганда (**Рис. 3**).

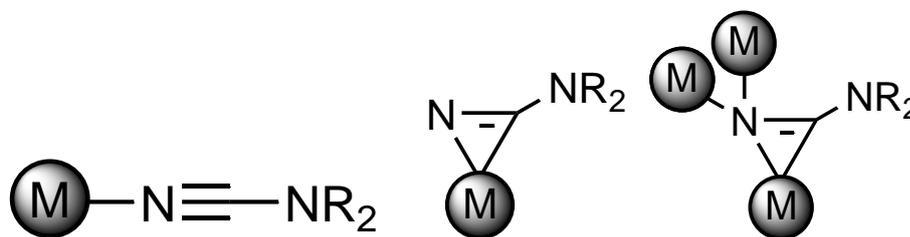


Рисунок 3. Способы координации диалкилцианамидного лиганда.

В случае η^1 -координации часто происходит увеличение частоты колебаний в ИК-спектре связи $C\equiv N$, что соотносят с σ -донированием неподелённой пары. Уменьшение этой частоты наблюдалось для комплекса платины(IV) и сурьмы(V).

Наиболее вероятно, что это является отражением значительного вклада мезомерной структуры с разделением зарядов, что характерно для диалкилцианамидных лигандов, так как у обычных нитрилов частота колебаний $C\equiv N$ увеличивается из-за отсутствия гетерокумуленовой структуры. Однако если лиганд взаимодействует с металлоцентром, богатым электронами, то изменения частоты и, соответственно, кратности связи, происходят прямо противоположным образом (**Рис. 4**). Это наблюдение косвенно указывает на более сильные суммарные σ -донорные/ π -акцепторные свойства диалкилцианамидов в сравнении с нитрилами [10].

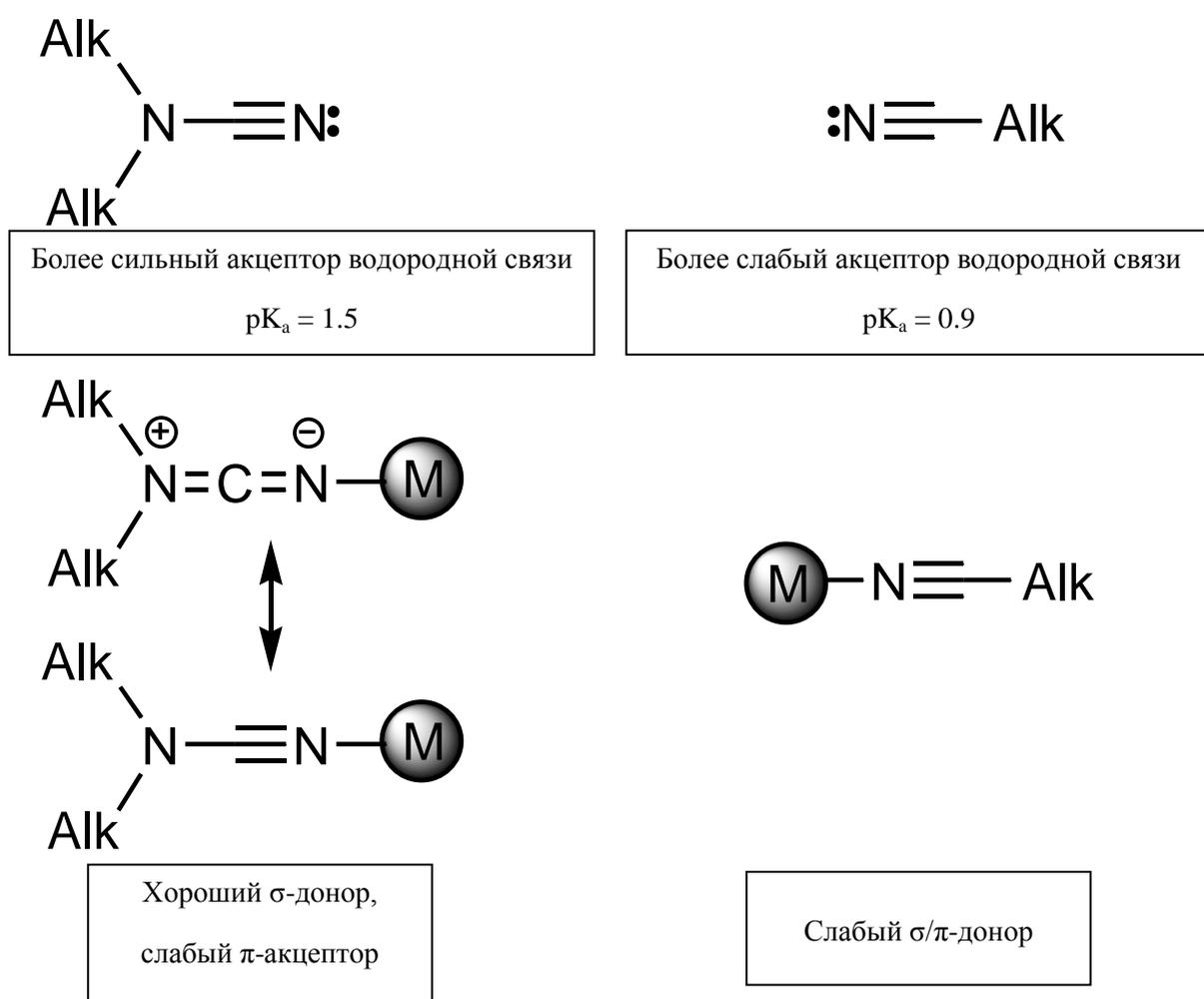


Рисунок 4. Сравнение свойств диалкилцианамидов и обычных нитрилов.

В случае координации через концевой атом азота возможно изменение угла $\angle(M-N\equiv C)$ и переход от линейной координации к угловой. Такое явление наблюдается, к примеру, для комплекса *транс*- $[PtCl_2(NCNMe_2)(Me_2SO)]$, и

объясняется природой лиганда, находящейся в *транс*-положении к диалкилцианамиду [12].

В случае координации через тройную связь $C\equiv N$ происходит значительное понижение частоты валентных колебаний, и связь практически становится двойной. Фрагмент NCN остаётся плоским, и вследствие этого неподелённая пара NMe_2 сопряжена с π -системой группы $C\equiv N$ [10].

Наиболее общим способом получения комплексов с диалкилцианамидами является реакция координации молекулы $NCNR_2$ к ненасыщенному прекурсор (в качестве металлоцентра могут выступать Li, Be, Ti, Zr, Mo, W, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Sn, Sb) или реакции замещения (Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Ni, Pt, Cu). В последних используют комплексы со слабо связанными лигандами, такими, как N_2 , H_2 , H_2O , $CF_3SO_3^-$, $NCMe$, либо удаление лиганда (CO) происходит под УФ-излучением [10]. Так, к примеру, для комплексов с марганцем и рением возможен как способ получения путём последовательного введения трифлатной группы и её замещения в реакции с диалкилцианамидом, так и через замещение карбонильной группы [13]. Комплексы состава $[M(NCNEt_2)_2\{P(OEt)_3\}_4](BPh_4)_2$ ($M = Fe, Ru, Os$) также получают путём замещения лабильного лиганда [14]. В некоторых случаях дополнительной движущей силой реакции служит выпадение продукта в осадок в виде малорастворимого соединения, что приводит к практически количественному образованию диалкилцианамидных комплексов. Примером такого синтеза может служить получение комплекса состава $[Ni(NCNAIk_2)_2(H_2O)_4]X_2$ взаимодействием соответствующей соли NiX_2 и диалкилцианамида при медленном упаривании [15] или аналогичный синтез комплексов кобальта [16] $[Co(NCNAIk_2)_2(H_2O)_4]X_2$ и цинка [17] $[ZnX_2(NCNR_2)_2]$. Для комплексов платины(II) состава $[PtCl_2(NCR)_2]$ чаще всего используют два пути получения: взаимодействие $PtCl_2$ с соответствующим диалкилцианамидом при кипячении с получением чистого *транс*-изомера $[PtCl_2(NCNR_2)_2]$ и реакцией $K_2[PtCl_4]$ с диалкилцианамидом в водном растворе с получением смеси *цис*- и *транс*-изомеров [18].

Нетривиальными являются методы получения, включающие реакции цианамидных комплексов осмия с алкилирующими агентами (MeI, циклогексен), реакции диэтиламинокарбинового комплекса хрома с азидом, сопровождающиеся элиминированием молекулы азота и взаимодействие изоцианидных комплексов

хрома и вольфрама с вторичными аминами, сопровождающееся разрывом связи N–N и C–N миграцией металлоцентра.

Различия в строении определяют различную реакционную способность связанных с металлом диалкилцианамидов и нитрилов. В частности, диалкилцианамиды, координированные к металлоцентрам, обеднённым электронами, оказываются активированными для нуклеофильного присоединения и 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Нуклеофильное присоединение протекает в более мягких условиях по сравнению со свободными нитрилами. Так, диалкилцианамиды, координированные к Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) реагируют с водой, спиртами (с образованием иминоэфиров [19], **рис. 5**), аммиаком (с образованием различных по составу комплексов [20]), аминами, амидоксимами, амидинами, дифенилгуанидином [21] и C-нуклеофилами. Различие с обычными нитрилами составляет возможность сопряжения неподелённой пары аминогруппы диалкилцианамидов со связью C≡N. Неподелённая пара может стабилизировать продукты или интермедиаты нуклеофильного присоединения, отличающиеся от таковых в реакциях с нитрилами. К примеру, комплексы платины(II) состава [PtCl₂(NCNR₂)(Me₂SO)] демонстрируют необычные пути гидролиза с образованием различных продуктов, в том числе и с образованием циклических хелатных лигандов (**Рис. 6**) [22].

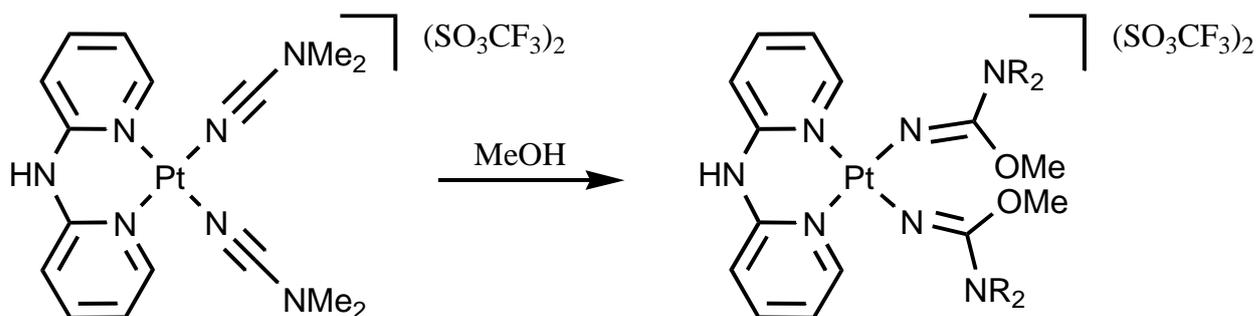


Рисунок 5. Образование иминоэфиров при взаимодействии координированных диалкилцианамидов и спиртов.

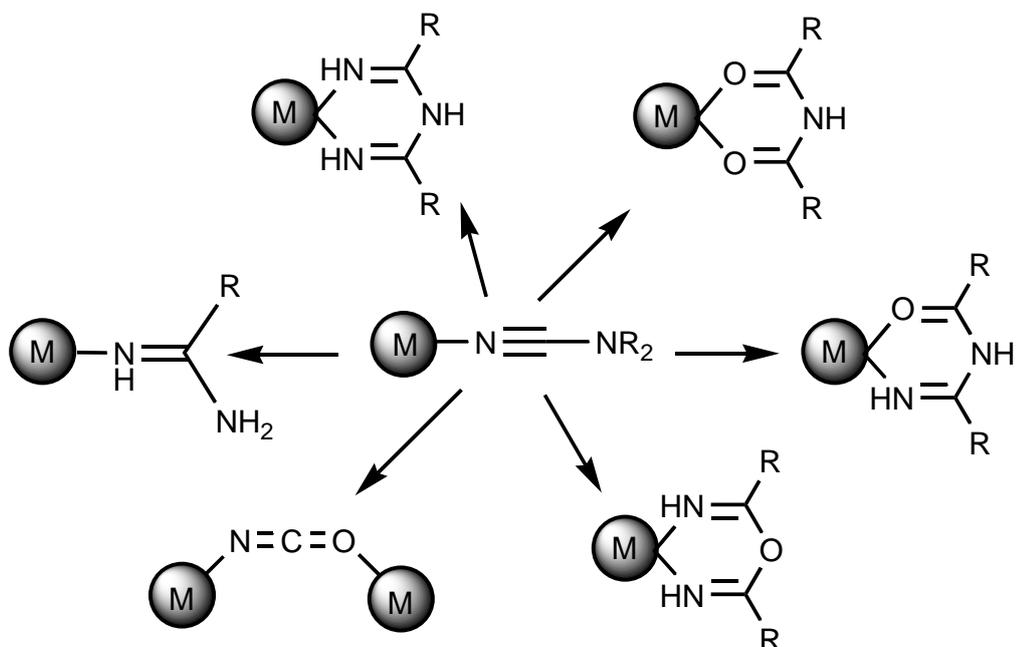


Рисунок 6. Различные пути гидролиза координированных диалкилцианамидов.

В реакциях с 2,3-дифенилмалеимидином комплексы с диалкилцианамидными лигандами также образуют хелатный лиганд, причём реакция протекает в разы быстрее, чем с аналогичными комплексами, содержащими обычные нитрилы [23] (**Рис. 7**).

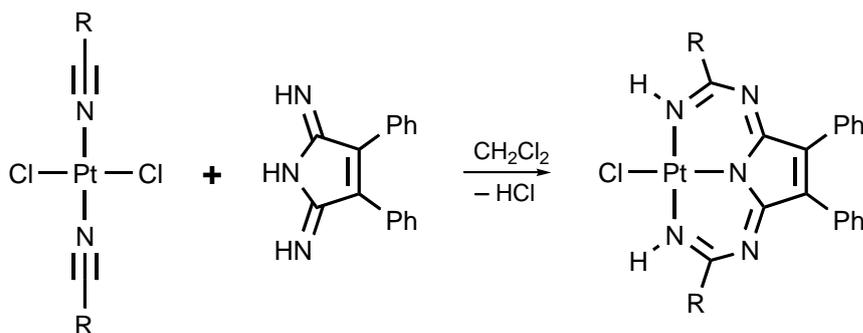


Рисунок 7. Взаимодействие диалкилцианамидного комплекса платины(II) с дифенилмалеимидином.

Диалкилцианамиды гладко реагируют с 1,3-диполями, такими, как аллил-, пропаргил и алленил-анионы. Они демонстрируют умеренную реакционную способность в этих реакциях и могут быть активированы, подобно нитрилам, путём координации к металлоцентру. В качестве такого металлоцентра зачастую

выступают платина(II, IV) и палладий(II). Эти металлы, с одной стороны, обеспечивают достаточную активацию лиганда-диполярофила, а с другой стороны, являются достаточно «мягкими» по классификации Пирсона, для того, чтобы избегать взаимодействия с «жестким» 1,3-диполем, например, нитроном [24]. Координированные диалкилцианамиды демонстрируют необычайно высокую скорость 1,3-диполярного циклоприсоединения (время реакции составляет несколько часов для Pt(IV) и сутки для Pt(II)) с ациклическими нитроном по сравнению с обыкновенными нитрилами.

В реакциях с электрофилами атом, к которому происходит присоединение, определяется способом координации диалкилцианамидов: концевой атом азота для лиганда, координированного через тройную связь $C\equiv N$, и атом углерода для координированных через атом азота диалкилцианамидов [10] (**Рис 8**).

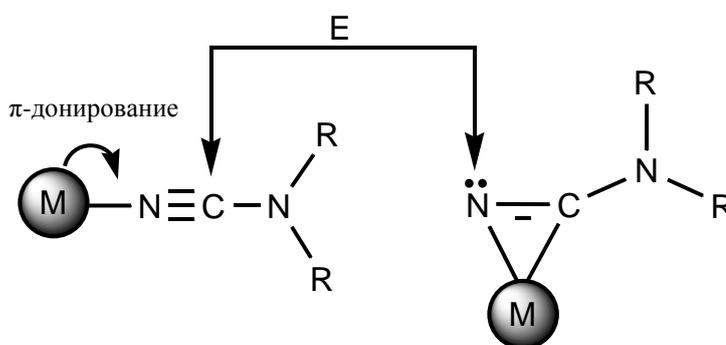


Рисунок 8. Возможные пути электрофильной атаки в зависимости от способа координации диалкилцианамидов.

В основном степень электрофильной активации сравнима с таковой для нитрильных лигандов с теми же металлоцентрами. Для исследованных систем степень активации слишком высока для наблюдения различий между нитрилами и диалкилцианамидами. В некоторых реакциях последние проявляют большую активность, чем обычные нитрилы [10].

Наиболее интересными являются случаи, когда диалкилцианамиды и нитрилы демонстрируют противоположную реакционную способность. Различия в механизмах реакции соотносят с особой ролью NR_2 группы в диалкилцианамиде. Прямое сопряжение неподелённой пары NR_2 -группы с π -электронами группы $N\equiv C$ может стабилизировать продукты или интермедиаты нуклеофильного присоединения, которые отличаются от таковых, образующихся с нитрилами. Так,

NCNR₂- и NCR-лиганды дают различные продукты гидратации и присоединения амидоксимов или дифенилгуанидина [21] (Рис. 9).

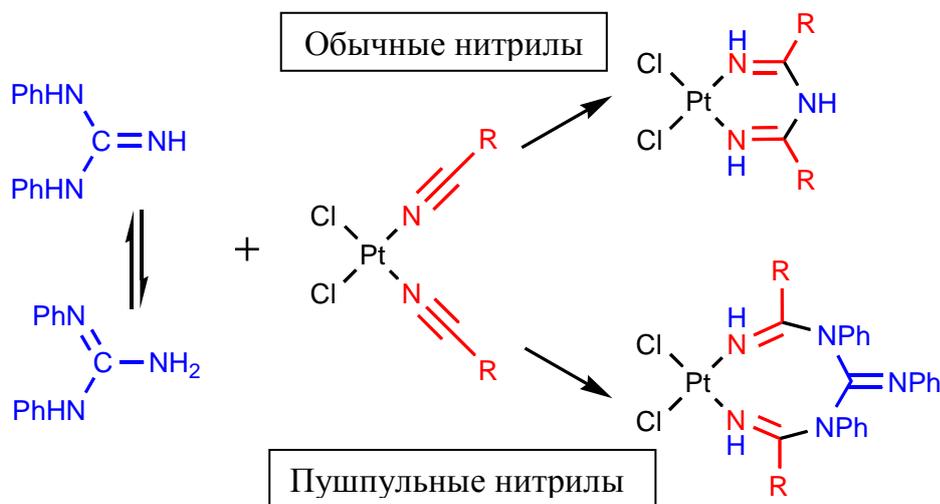


Рисунок 9. Различные пути гидратации для диалкилцианамидов и обычных нитрилов.

Высокая полярность связи C≡N в молекуле диалкилцианамида определяет её электрофильное или нуклеофильное расщепление. Координированные к богатому электронами металлоцентру через концевой атом диалкилцианамиды ведут себя как более слабые основания Брёнстеда, чем нитрилы, но это утверждение пока основывается на данных лишь одной статьи. Так, нуклеофильная активация η¹-связанного диалкилцианамида приводит к тому, что обычные нитрильные лиганды легче подвергаются протонированию на *транс*-{Mo(dppe)₂} центре по сравнению с диалкилцианамидными лигандами [19]. Несмотря на значительное количество публикаций, посвящённых структуре и свойствам диалкилцианамидных лигандов, некоторые проблемы всё ещё остаются нерешёнными. Всё ещё неизвестно, сходны или различны механизмы 1,3-диполярного циклоприсоединения для нитрилов и диалкилцианамидов. Поведение координированных к богатым электронами металлоцентрам своим концевым атомом диалкилцианамидов требует большего количества примеров и дополнительного исследования. Решение этих проблем может стать направлением дальнейших исследований в координационной химии диалкилцианамидов.

Следует отметить, что диалкилцианамидные комплексы платины(II) *trans*-[PtCl₂(NCNR₂)₂] были использованы в качестве объектов для изучения слабых взаимодействий в ассоциатах с иодоформом. Эти аддукты являются *первыми* примерами структур, содержащих металлоцентр в качестве основания Льюиса для образования ГС [25]. Кроме того, они содержат также ГС и ВС между молекулами иодоформа и хлоридными лигандами.

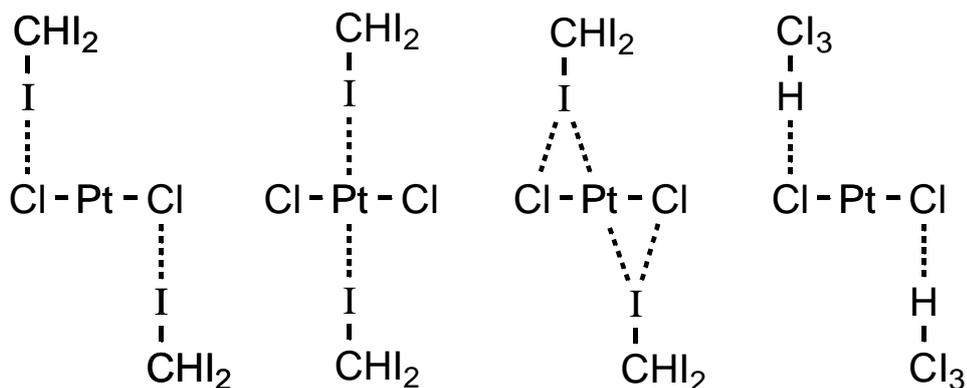


Рисунок 10. Виды межмолекулярных взаимодействий в аддуктах транс-динитрильных комплексов Pt(II) с иодоформом.

Комплексы платины(II) как акцепторы галогенных связей

Поскольку особое место среди комплексных соединений занимают комплексы платины – именно на этих соединениях были разобраны многие закономерности образования, строения и реакционной способности комплексов – они и были выбраны в качестве объектов исследования с участием галогенидных комплексов платины(II) в качестве оснований Льюиса.

Единственная работа, посвящённая полигалогеноплатинату(II), включает в себя изучение и других полигалогенметаллатов тетраалкиламмония при сокристаллизации их с тетрабромметаном CBr_4 и бромоформом $CHBr_3$ [26]. Галогенные связи между тетрабромметаном и гексабромодиплатинатом(II) были найдены в аддукте состава $[(C_4H_9)_4N]_2[Pt_2Br_6] \cdot 2CBr_4$ (Рис. 11).

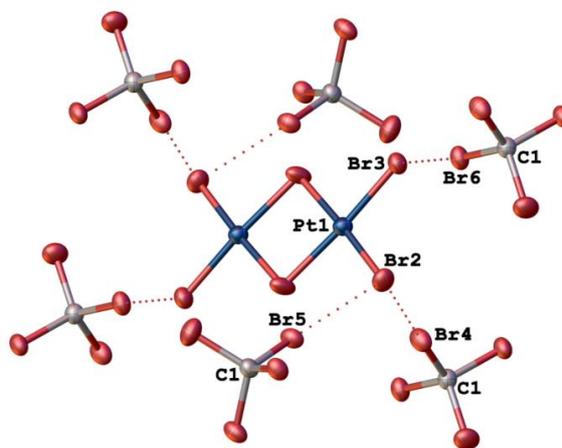


Рисунок 11. Галогенные связи $C-Br \cdots Br-Pt$ между анионом $[Pt_2Br_6]^{2-}$ и шестью молекулами тетрабромметана.

Во всех случаях расстояния $Br \cdots Br$ (3.511–3.582 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.70 Å)[27], углы вокруг атомов брома в тетрабромметане близки к 180° ($164.1-170.7^\circ$), а вокруг бромидных лигандов – к 90° ($86.0-122.1^\circ$).

Особое место среди остальных работ по данной тематике занимают две статьи о хлоридных комплексах платины(II) с галогензамещёнными пиридинами. Эти комплексы одновременно содержат в своём составе группы, обеспечивающие их возможность выступать в качестве доноров галогенной связи (атомы галогенов в замещённых пиридиновых лигандах) и в качестве акцепторов галогенной связи (хлоридные лиганды). В статье о комплексах *транс*- $[PtCl_2(3-XC_5H_4N)_2]$ ($X = Cl, Br$) Браммер и коллеги приводят [28] структуры трёх таких кристаллов (Рис. 12–13).

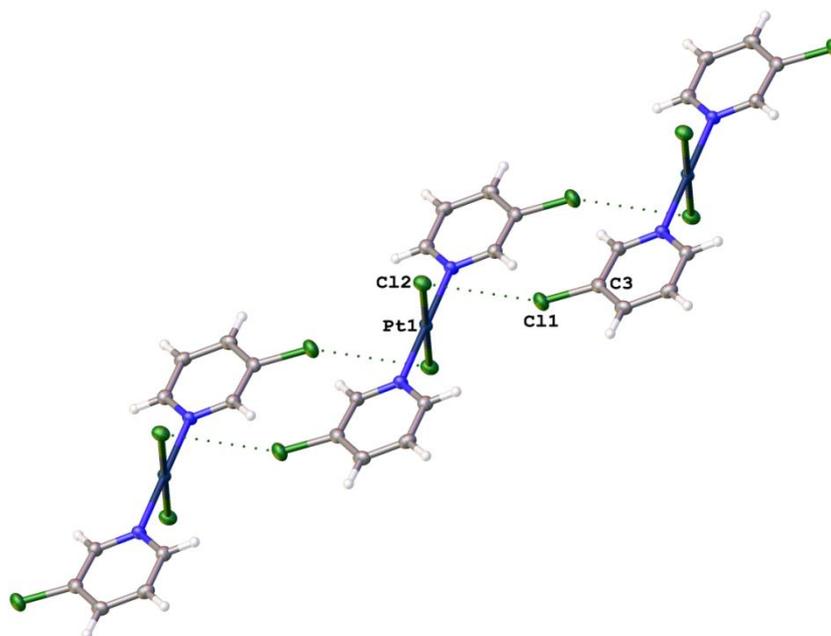


Рисунок 12. Галогенные связи C–Cl \cdots Cl–Pt в кристалле комплекса *транс*-[PtCl₂(3-ClC₅H₄N)₂].

В случае комплекса с 3-хлорпиридином обнаружен только один тип кристаллов, и в нём – один тип галогенных связей C–Cl \cdots Cl–Pt. Расстояние Cl \cdots Cl (3.443 Å < 2R_{vdW}(Cl) = 3.50 Å) [27] и углы вокруг хлора в пиридине (155.9°) и хлоридного лиганда (92.7°) подтверждают наличие галогенной связи [29].

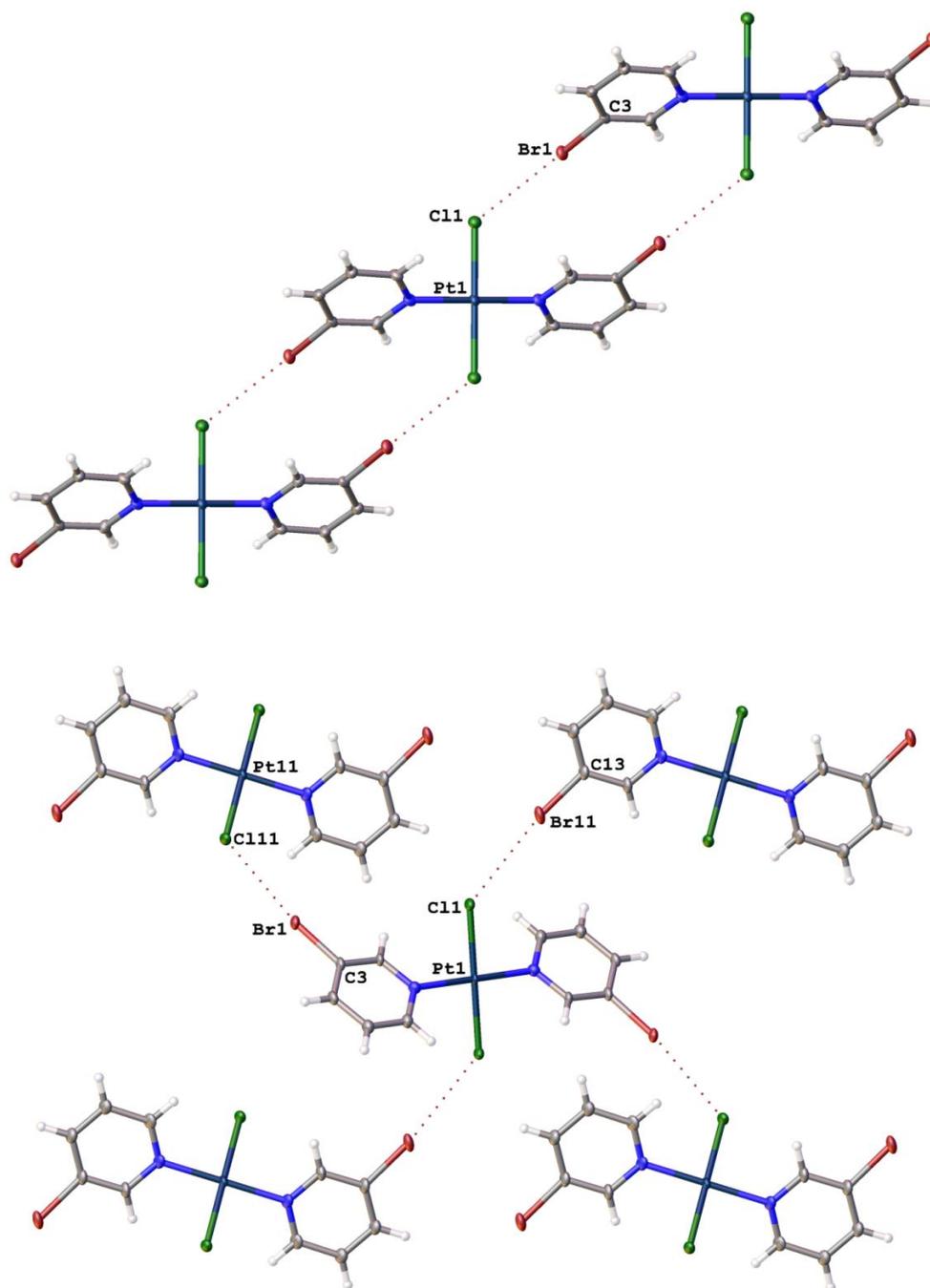


Рисунок 13. Галогенные связи C–Br···Cl–Pt в изомерных кристаллах комплекса *транс*-[PtCl₂(3-BrC₅H₄N)₂].

Комплекс с 3-бромпиридином образует два изомерных кристалла (**Рис. 12**) в зависимости от способа их кристаллизации. Во всех случаях были обнаружены галогенные связи C–Br···Cl–Pt. Их геометрические характеристики полностью удовлетворяют соответствующим критериям ($d(\text{Br}\cdots\text{Cl}) = 3.339\text{--}3.431 \text{ \AA}$, меньше

$R_{vdW}(\text{Cl}) + R_{vdW}(\text{Br}) = 3.60 \text{ \AA}$ [27], углы $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Cl}$ в диапазоне $165.7\text{--}172.0^\circ$, углы $\text{Br}\cdots\text{Cl}-\text{Pt}$ в диапазоне $126.1\text{--}137.1^\circ$.

Та же научная группа описала [30] кристаллические структуры комплексов *транс*- $[\text{PtCl}_2(4\text{-XC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), в которых комплексы так же одновременно выступают как донорами, так и акцепторами галогенных связей (**Рис. 14–15**).

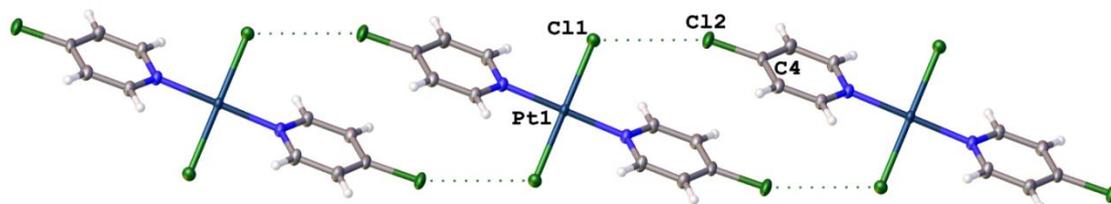


Рисунок 14. Галогенные связи $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{Pt}$ в кристалле комплекса *транс*- $[\text{PtCl}_2(4\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$.

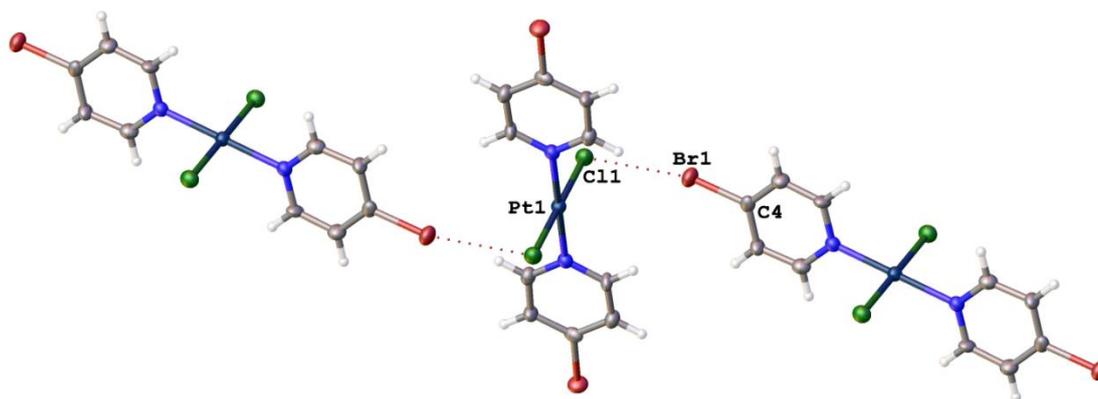


Рисунок 15. Галогенные связи $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Cl}-\text{Pt}$ в кристалле комплекса *транс*- $[\text{PtCl}_2(4\text{-BrC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$.

В обоих случаях обнаружены галогенные связи $\text{C}-\text{X}\cdots\text{Cl}-\text{Pt}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), полностью удовлетворяющие геометрическим критериям для идентификации ГС.

Таким образом, комплексы с галогензамещёнными пиридинами *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{XC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ в своих кристаллах одновременно выступают в качестве доноров и акцепторов галогенных связей, что делает их привлекательными строительными блоками в кристаллохимическом дизайне и создании супрамолекулярных структур.

В научной группе В.Ю. Кукушкина было показано, что даже такие слабые доноры галогенной связи, как дихлорметан, дибромметан и хлороформ, способны

образовывать галогенные связи с хлоридными комплексами платины(II). Создание таких сольватов не требует сложных экспериментов, но сами по себе они обладают значимыми модельными свойствами для изучения межмолекулярных взаимодействий.

В первой такой работе [31] динитрильный комплекс *цис*-[PtCl₂(EtCN)₂] был закристаллизован из хлороформа в виде сольвата *цис*-[PtCl₂(EtCN)₂]·CHCl₃ (**Рис. 16**).

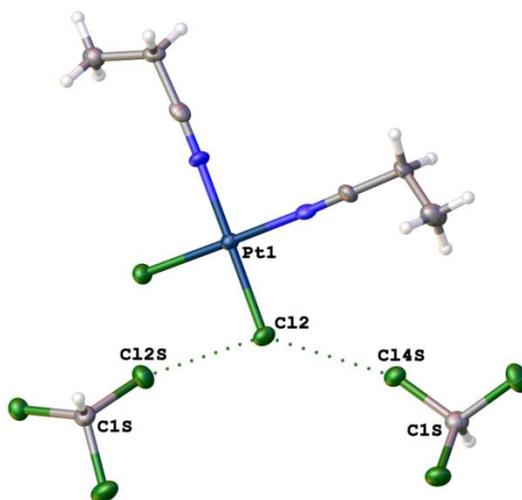


Рисунок 16. Галогенные связи C–Cl···Cl–Pt в сольвате *цис*-[PtCl₂(EtCN)₂]·CHCl₃.

Каждая молекула комплекса в этом сольвате образует пару галогенных связей C–Cl···Cl–Pt с двумя молекулами хлороформа через один хлоридный лиганд. Расстояния Cl···Cl (3.247 и 3.497 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.50 Å) [27], а углы вокруг атомов хлора в хлороформе (160.07° и 164.27°) и хлоридного лиганда (126.43° и 91.80°) позволяют отнести роль доноров галогенных связей к атомам в растворителе [29].

Во второй работе [32] было показано, что более сложные 1,3,5,7,9-пентаазанона-1,3,6,8-тетраенатные (ПАНТ) хлоридные комплексы платины(II) (**Рис. 17**) также склонны сокристаллизовываться с молекулами галогенметановых растворителей. При этом во всех случаях в составе сольватов были обнаружены гетеротетрамерные кластеры, состоящие из двух молекул галогенметана и двух

молекул комплекса, связанных между собой двумя галогенными связями $C-X\cdots Cl-Pt$ (X = Cl, Br) и двумя водородными связями $C-H\cdots Cl-Pt$.

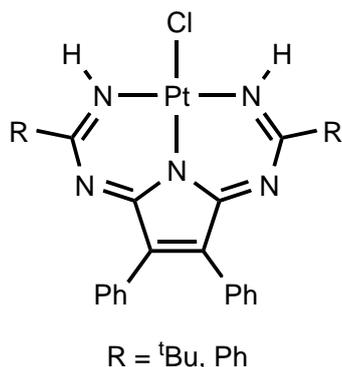


Рисунок 17. Строение 1,3,5,7,9-пентаазанона-1,3,6,8-тетраенатных (ПАНТ) хлоридных комплексов платины(II).

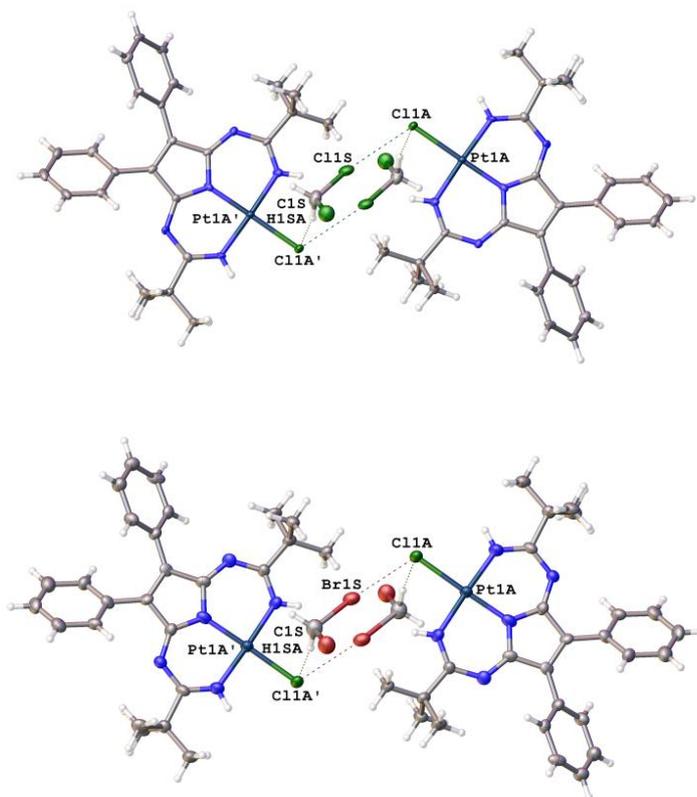


Рисунок 18. Изоструктурные гетеротетрамерные кластеры с галогенными связями $C-X\cdots Cl-Pt$ (X = Cl, Br) и водородными связями $C-H\cdots Cl-Pt$.

Комплекс с *трет*-бутильными заместителями (**Рис. 18**) образует изоструктурные кластеры с дихлорметаном и дибромметаном. Это один из случаев так называемой *изоструктурной замены хлора на бром* [33]. Такая замена может быть использована для построения серии супрамолекулярных структур с близкими

геометрическими параметрами. Однако из вышеупомянутых примеров [28][30] комплексов *транс*-[PtCl₂(XC₅H₄N)₂] (X = Cl, Br) следует, что такая замена реализуется не всегда, и кристаллы могут сильно отличаться друг от друга по своему строению.

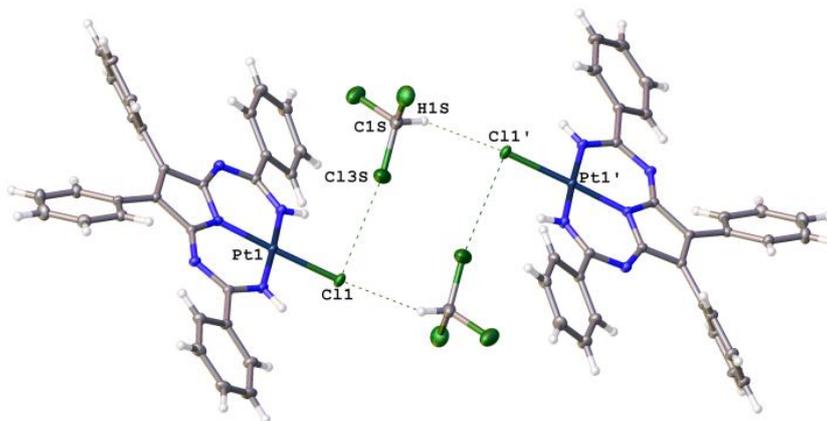


Рисунок 19. Гетеротетрамерный кластер с галогенными связями C–Cl···Cl–Pt и водородными связями C–H···Cl–Pt.

Подобным образом устроен гетеротетрамерный кластер, образованный комплексом с фенильными заместителями и хлороформом (**Рис. 19**). Во всех случаях гетеротетрамерные кластеры являются изолированными структурами, и их взаимодействие с окружением сводится к дисперсионным взаимодействиям.

Следующая работа [5] имеет важное фундаментальное значение, так как в ней выявлена зависимость между образованием галогенных связей и квантовым выходом люминесценции вещества, изображённого на **Рис. 20**. Само по себе это вещество люминесцирует в твёрдой фазе с очень малым квантовым выходом – 0.03.

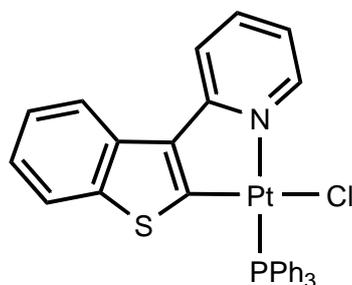


Рисунок 20. Строение платинового хлоридного комплекса, изменяющего квантовый выход своей люминесценции в твёрдой фазе при образовании галогенных связей.

Данный комплекс был сокристаллизован с бромпентафторбензолом C_6F_5Br (Рис. 21), иодпентафторбензолом C_6F_5I , 1,4-дибромтетрафторбензолом $1,4-Br_2C_6F_4$ (Рис. 22), а также 1,4-дииодтетрафторбензолом $1,4-I_2C_6F_4$.

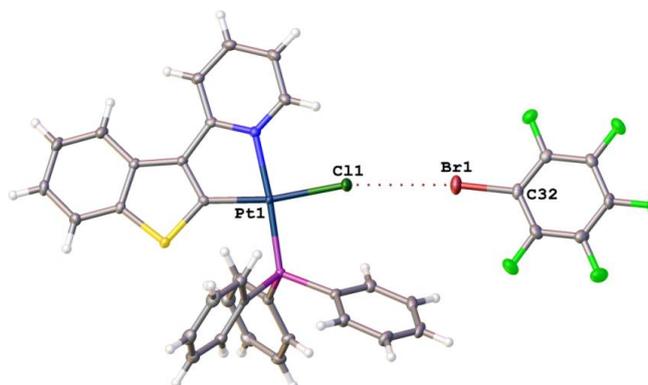


Рисунок 21. Контакт $C-Br \cdots Cl-Pt$ в сольвате комплекса с бромпентафторбензолом.

В изоструктурных сольватах с бром- и иодпентафторбензолами комплекс образует контакты $C-X \cdots Cl-Pt$ ($X = Br, I$), которые, на первый взгляд, нельзя интерпретировать как галогенные связи. Хотя расстояния $X \cdots Cl$ составляют 95% и 89% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [27], а углы вокруг атомов брома или иода близки к 180° (160.89° и 161.47°), углы вокруг хлоридного лиганда в обоих случаях далеки от 90° (161.72° и 159.42°). Теперь следует вспомнить, откуда возникает второе угловое ограничение: распределение электронной плотности вокруг хлоридного лиганда тоже анизотропно, как и вокруг ковалентно связанного атома хлора. Однако хлоридный лиганд должен нести отрицательный потенциал со всех сторон, вне зависимости от направления. Например, уже в хлористом метиле CH_3Cl на атоме хлора отсутствует положительно заряженная σ -дырка, а в данном комплексе к хлору присоединён атом платины, к которому, в свою очередь, координированы мощные σ -донорные P- и N,C-лиганды. Поэтому данный тип взаимодействий удовлетворяет определению ИЮПАК галогенных связей.

Важным отличием этих кристаллосольватов от чистого вещества является значительно больший квантовый выход люминесценции в твёрдой фазе, составляющий 0.32 для $X = Br$ и 0.65 для $X = I$, что более чем в 10 и 20 раз превышает квантовый выход люминесценции несольватированного соединения (0.03).

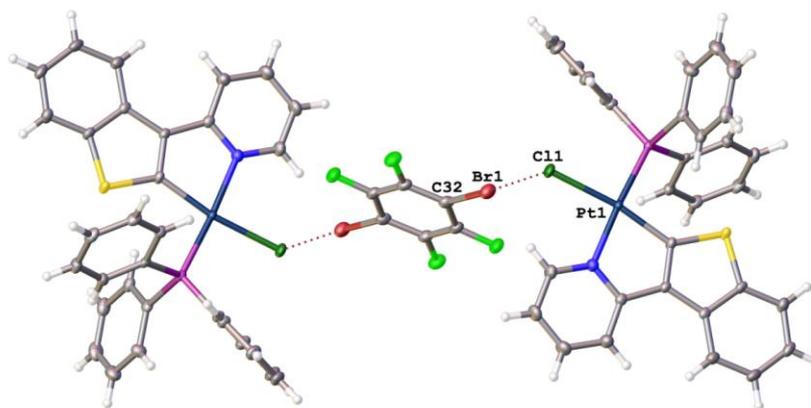


Рисунок 22. Галогенные связи C–Br···Cl–Pt в аддукте комплекса с 1,4-дибромтетрафторбензолом.

С 1,4-дибром- и 1,4-диодтетрафторбензолом данный комплекс также образует аддукты (**Рис. 22**). В этом случае галогенные связи полностью подходят под «классическое» описание, а квантовые выходы составляют 0.21 и 0.31, соответственно.

Отдельного рассмотрения заслуживают галогенные связи между иодидными комплексами платины(II) и молекулярным иодом. На первый взгляд, существование таких систем невозможно – молекулярный иод окисляет комплексы платины(II) до комплексов платины(IV) с двумя дополнительными иодидными лигандами в большинстве случаев. Однако так происходит не всегда. С двумя известными в литературе исключениями можно познакомиться в этом подразделе.

В первой работе Кох и коллеги [34] проводили окисление комплекса, изображённого на **Рис. 23**, с помощью молекулярного иода. Однако вместо продукта с платиной(IV) из реакционной смеси выпал аддукт с молекулярным иодом в соотношении 1:1 (**Рис. 24**).

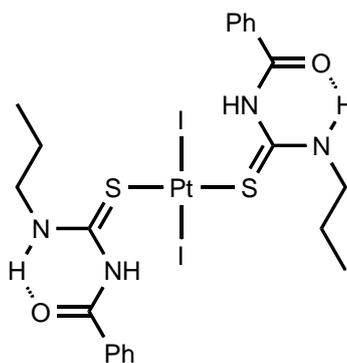


Рисунок 23. Строение платинового иодидного комплекса из работы [34].

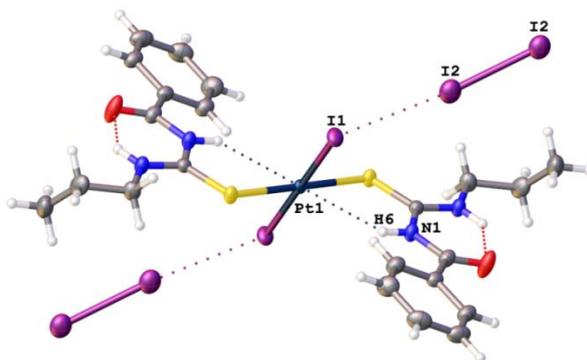


Рисунок 24. Галогенные связи I–I···I–Pt в аддукте иодидного комплекса платины(II) с молекулярным иодом.

В составе аддукта был идентифицирован исходный иодидный комплекс, находящийся в окружении двух молекул иода. Между молекулами были найдены галогенные связи I–I···I–Pt. Возможно, что необычной комбинации окислителя и восстановителя в одном кристалле способствуют водородные связи группы HN с платиной ($d(\text{Pt}\cdots\text{H}) = 2.815 \text{ \AA}$, меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов 2.95 \AA [27]). К сожалению, авторы упустили этот экспериментальный факт, и не привели достаточного объяснения отсутствия окислительно-восстановительного процесса.

Поскольку платина(II) может выступать в качестве акцептора водородных связей (из-за заполненной d_z^2 -орбитали, занимающей аксиальные положения в плоскоквадратной конфигурации), то она может выступать и в качестве акцептора галогенных связей (см. предыдущий раздел). Вплотную к исследованию ассоциации платины(II) с I_2 подошла научная группа ван Котена [35]. Ими было зафиксировано неполное окисление NCN-пинцерных иодидных комплексов платины(II), общая структура которых изображена на **Рис. 25**.

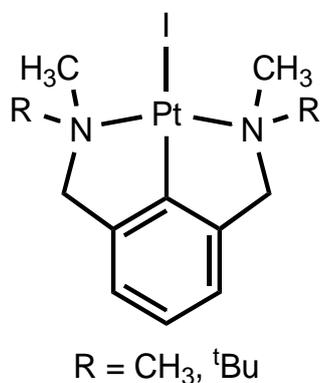


Рисунок 25. Структура NCN-пинцерных иодидных комплексов платины(II) из работы ван Котена и коллег[35].

При взаимодействии комплекса с $R = CH_3$ с избытком иода вместо ожидаемого комплекса платины(IV) авторы обнаружили структуру, изображённую слева на **Рис. 26**. Длина контакта $Pt1 \cdots I2$ (76% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [27]) необычно коротка для галогенных связей и сопоставима с длиной координационной связи $Pt1-I1$ в этом же самом комплексе (73%) [27]. Авторы работы провели исследование устойчивости данного комплекса, и после кипячения его в растворе этилового спирта крахмальная проба не обнаружила следов иода. Последующая расчётная работа для подобного комплекса [36] дала оценку энергии данного взаимодействия в диапазоне 15–30 ккал/моль, что в верхнем пределе достигает оценочной энергии координационных связей $Pt-I$ (32 ккал/моль) [36]. Из этого всего следует, что связь $Pt1 \cdots I2$ в достаточной степени прочна и обладает большой долей ковалентности, что не позволяет отнести это взаимодействие к нековалентным галогенным связям. Тем не менее, это взаимодействие без всяких сомнений следует отнести к донорно-акцепторным.

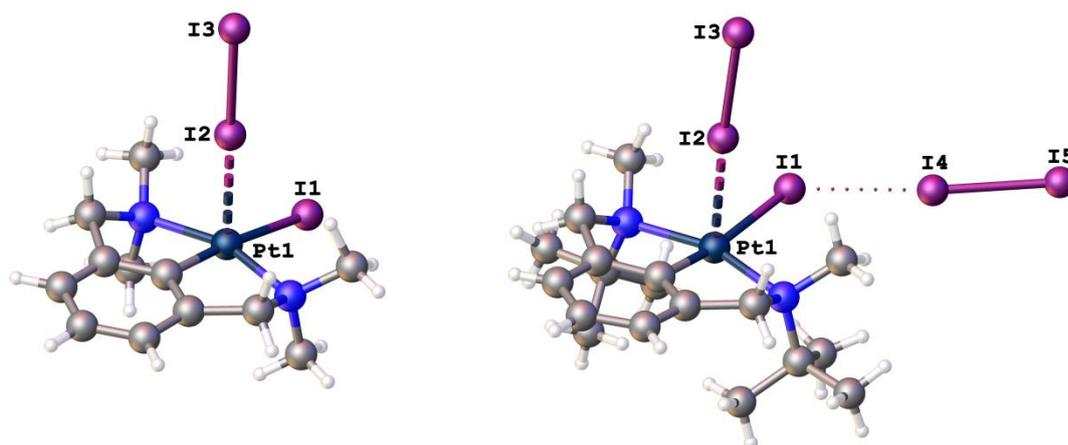


Рисунок 26. Аддукты NCN-пинцерных иодидных комплексов платины(II) с молекулярным иодом.

При использовании комплекса с $R = 'Bu$ аддукт образовался в соотношении комплекс:иод = 1:2 (правая структура на **Рис. 26**). В этом случае кроме необычного взаимодействия $Pt1 \rightarrow I2$ была обнаружена и галогенная связь $I-I \cdots I-Pt$ с иодидным лигандом. Этот комплекс после кипячения в спирте дал положительный результат крахмальной пробы, что позволяет на основании косвенных факторов отнести связь $I-I \cdots I-Pt$ к галогенным.

Однако истинные нековалентные ГС с металлоцентром в качестве основания Льюиса были получены в аддуктах *trans*-[PtCl₂(NCNR₂)₂] с иодоформом (см. предыдущий раздел) [25].

Иодоформ как донор галогенных связей

Первым доказанным с помощью рентгеноструктурного анализа примером существования галогенной связи в твёрдой фазе можно считать описанную в 1954 г. структуру аддукта молекулярного брома с 1,4-диоксаном. Авторы отмечают изменение параметров связей в молекулах, в частности, увеличение межатомного расстояния в молекуле брома, а также необычайно близкое расположение атомов брома и кислорода, что указывает на наличие достаточно сильного взаимодействия между этими центрами [19]. Молекулярный иод также может образовывать аддукты с 1,4-диоксаном, принимая участие в слабых межмолекулярных взаимодействиях с кислородом [37].

Иодоформ также способен участвовать в образовании слабых взаимодействий, подобно иоду, за счёт анизотропии поверхностного потенциала и наличия σ -дырок на атомах иода в молекуле [38] (**Рис. 27**).

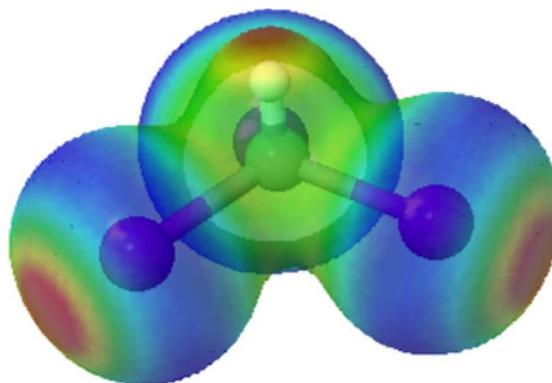


Рисунок 27. Анизотропное распределение электростатического потенциала на поверхности молекулы иодоформа. Синий цвет соответствует отрицательному потенциалу, красный – положительному.

Подобно бром и иоду, иодоформ может образовать сольваты с 1,4-дителианом [39]. В результате сокристаллизации образуются бесконечные протяжённые цепочки (**Рис. 28**) с чередованием молекул иодоформа и дителиана, связанных галогенными связями.

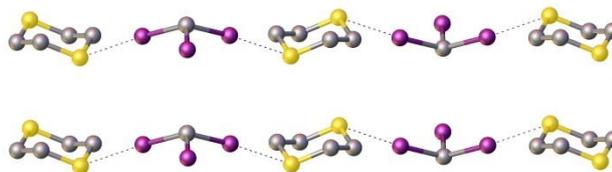


Рисунок 28. Расположение молекул иодоформа и дителиана в кристалле.

Это исследование было впоследствии распространено и на аналогичный ассоциат с диселенаном, в котором каждая из молекул иодоформа образует по две ГС с атомами селена, однако структура кристалла отличается, так как каждый атом селена взаимодействует одновременно с двумя молекулами иодоформа [40] (Рис. 29).

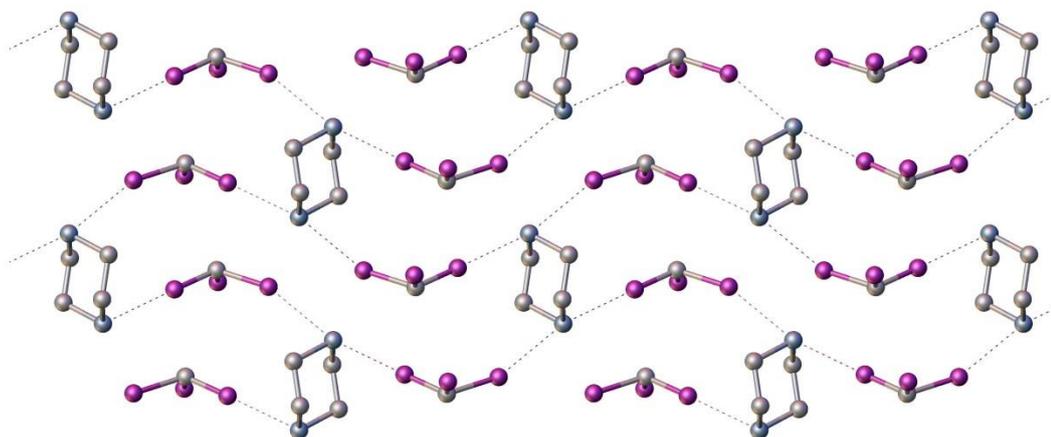


Рис. 29. Расположение молекул иодоформа и диселенана в кристалле.

Зачастую, когда окружение молекулы иодоформа в кристалле практически симметрично, происходит образование эквивалентных галогенных связей со всеми атомами иода. Например, в результате сокристаллизации хинолина и иодоформа [38]. Так как статья опубликована в 1962 г., авторы также придерживаются термина «комплекс с переносом заряда», однако контакт $I \cdots N$ полностью отвечает определению ИЮПАК ГС, и в более позднем исследовании [41] авторы с уверенностью утверждают, что наблюдаемые нековалентные взаимодействия относятся к ГС. Другим известным примером образования симметричного окружения является аддукт CH_3 и S_8 , в котором контакты $I \cdots S$ также отвечают критериям существования галогенной связи [42].

Иодоформ выступает как в роли донора галогенной связи, так и в качестве донора водородной связи, причем одна и та же молекула может участвовать в двух типах взаимодействий. Например, в кристалле, содержащем $PhCH_2N(CH_3)_3^+$, I^- и CH_3 , молекулы иодоформа связаны с иодидом как атомами иода, так и атомами водорода [43]. Другим примером может служить структура аддукта иодоформа с гексаметилентетрамином, в котором три из четырёх атомов азота образуют эквивалентные контакты с атомами иода, и один – с атомом водорода [44].

Подробно рассматривалось взаимодействие иодоформа с хлорид-, бромид- и иодид-анионом. Во всех случаях атомы иода в молекуле иодоформа выступали в роли донора ГС, так как на галогенид-анионе отсутствует анизотропное распределение потенциала, а значит, и σ -дырка. Геометрия кристаллической структуры также демонстрирует возможность образования ГС, так как во всех случаях галогенид-анион находится напротив связи С–I в иодоформе, то есть, как раз в области σ -дырки атома иода [45].

Иодоформ может образовывать ГС и в аддуктах с комплексами металлов, например, в аддукте $[\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{CHI}_3$ происходит образование трёх коротких контактов у каждого из атомов серы изотиоцианатных лигандов [46]. Впоследствии был получен аналог комплекса кобальта – ассоциат комплекса с никелем и иодоформа, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(4\text{-ViPy})] \cdot \text{CHI}_3$, в кристаллической структуре которого обнаруживаются три такие же галогенные связи атомов иода с атомом серы [47].

Иодоформ также показал высокую склонность сокристаллизоваться с комплексами *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCNR}_2)_2]$, образуя с ними как водородные, так и галогенные связи, включая ГС с металлоцентром в качестве основания Льюиса.

Изоструктурная замена Cl/Br

В отличие от химических реакций, протекающих, как правило, предсказуемо, структуру образующейся кристаллической фазы предугадать в большинстве случаев невозможно. Это связано с тем, что для кристаллизации важны не столько электронные, сколько стерические эффекты, то есть форма и размер молекул. Немаловажным является и тот факт, что в образовании структуры кристалла принимают существенное участие нековалентные взаимодействия. Однако можно предсказать наиболее вероятную структуру кристаллической фазы, если производится изоструктурная замена. Тем не менее, одним из инструментов для предсказания строения кристаллов может послужить свойство изоморфизма твёрдых фаз, содержащих близкие по размерам, но разные в химическом плане фрагменты. Известным является факт существования изоморфизма в кристаллах при соблюдении двух необходимых условий: радиусы атомов различаются не более, чем на 10–15% (правило Гольдшмидта), и различие в электроотрицательности не превышает 0.4. Эти правила позволяют предполагать, какие атомы могут быть взаимозаменяемы, и на основе этого строить предположения о строении кристалла, аналогичного известному.

Одним из примеров таких взаимозаменяемых атомов является пара Cl/Br. Хотя различие ковалентных радиусов и не удовлетворяет правилу Гольдшмидта, всё же их ван-дер-ваальсовы радиусы достаточно близки, равно как и электроотрицательности (**см. таб. 1**).

Таблица 1. Сравнение параметров атомов хлора и брома.

	Cl	Br
Ковалентный радиус	1.02	1.20
Ван-дер-Ваальсов радиус	1.75	1.85
Электроотрицательность	3.16	2.96

Самым простым примером изоморфизма в кристалле может служить пара хлорид калия – бромид калия. Параметры их кристаллических решёток близки, а строение полностью аналогично.

В контексте рассмотрения изоструктурной замены Cl/Br в кристаллах, где эти атомы участвуют в образовании коротких контактов, более важной является именно близость ван-дер-ваальсовых радиусов, которые учитываются при обнаружении галогенных связей и других слабых взаимодействий. Они, в отличие от ковалентных связей, обладают меньшей энергией и легче деформируются, являясь своего рода «подушкой безопасности» для кристалла, в котором проведена замена.

Возможность замены в кристаллах диалкилцианамидных комплексов была продемонстрирована на примере транс-[Ni(H₂O)₄(NCNAlk₂)₂]X₂•2H₂O (X = Cl, Br) [15] и транс-[Co(H₂O)₄(NCNMe₂)₂]X₂•2H₂O (X = Cl, Br) [16], где структура кристалла и водородные связи сохраняются при отсутствии изоморфизма. Стоит отметить, что здесь изоструктурными являются и аналогичные кристаллы при переходе от никеля к кобальту (**Рис. 30**).

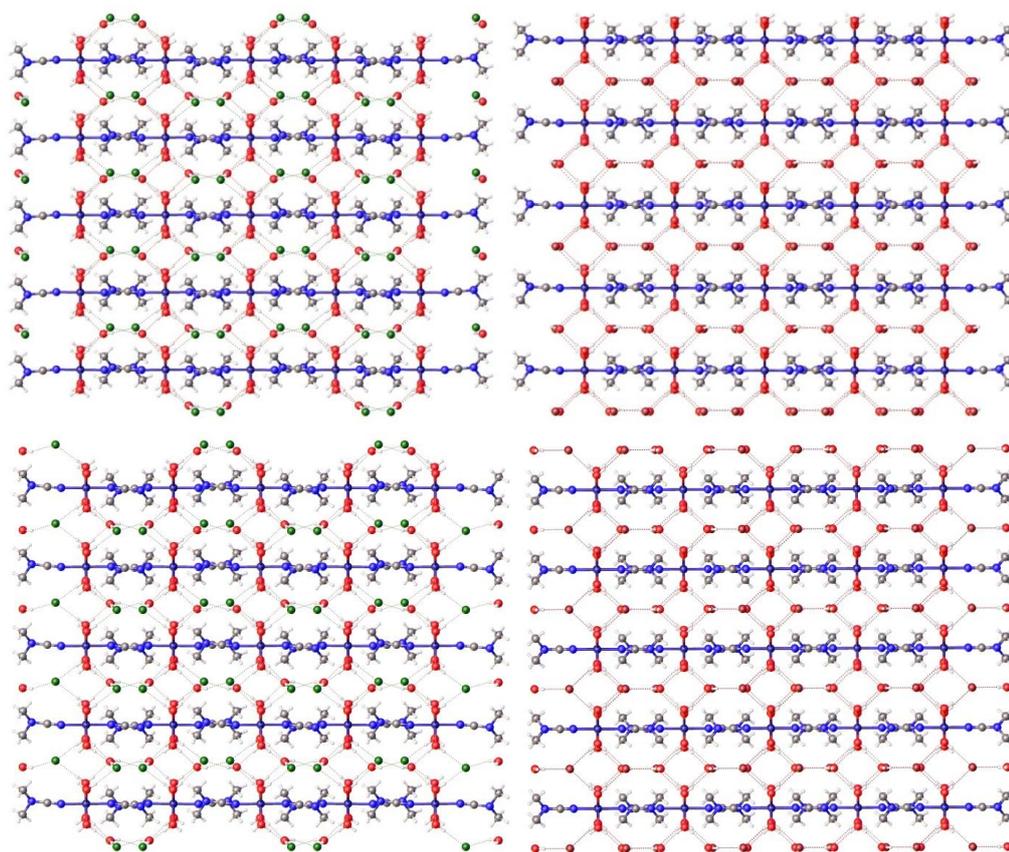


Рисунок 30. Структуры хлоридных (слева) и бромидных (справа) комплексов никеля и кобальта.

Не менее интересным примером является замена дихлорметан-дибромметан в структурах с триметилтриоксаном [48]. Здесь также сохраняются водородные связи при замене хлора на бром (**Рис. 31**).

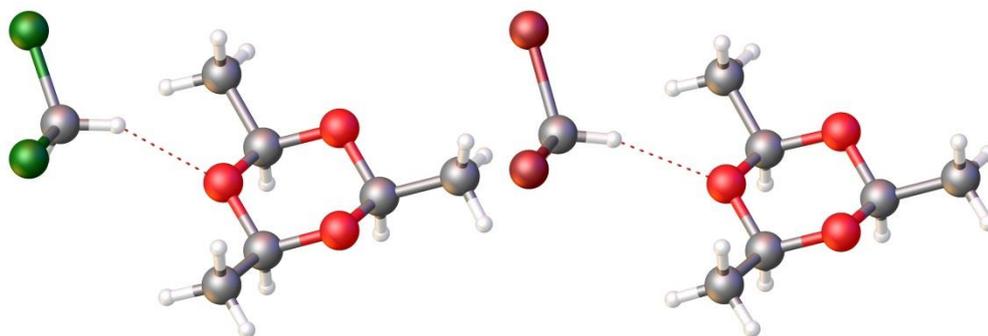


Рисунок 31. Изоструктурная замена в кристаллосольватах дихлорметана и дибромметана с триметилтриоксаном.

Существует множество примеров замены Cl/Br, в случае, если эти атомы являются донорами галогенной связи. Возможна замена хлороформ-бромформ, как, например, в структурах их сольватов с триметилтриоксаном [48] (**Рис. 32**).

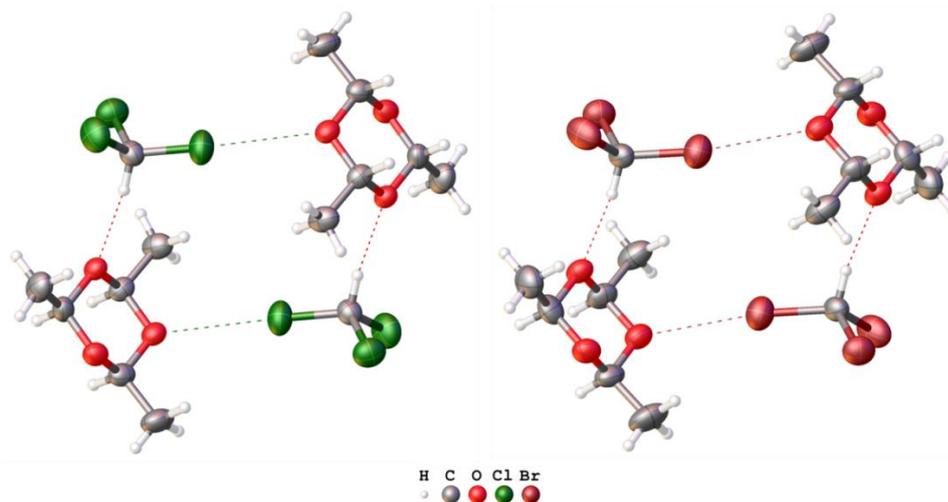


Рисунок 32. Изоструктурная замена в кристаллосольватах хлороформа и бромформа с триметилтриоксаном.

Типичным случаем является замена дихлорметан–дибромметан. В частности, она успешно осуществлена в ассоциатах мио-инозитола [49] и дигалогенметанов, причём авторы утверждают, что при попытках заменить дигалогенметан на тригалогенметан кристаллизация нарушалась, так как мио-инозитол высокоспецифичен по отношению к сольватирующим молекулам. Также замена возможна и в случае взаимодействия дихлорметана и дибромметана с

координированным к металлоцентру галогенидом, выполняющем функцию основания Льюиса. Это было осуществлено в работе [32], посвящённой изучению гетеротетрамеров, возникающих в кристаллах хлоридных ПАНТ комплексов Pt(II) (Рис. 33).

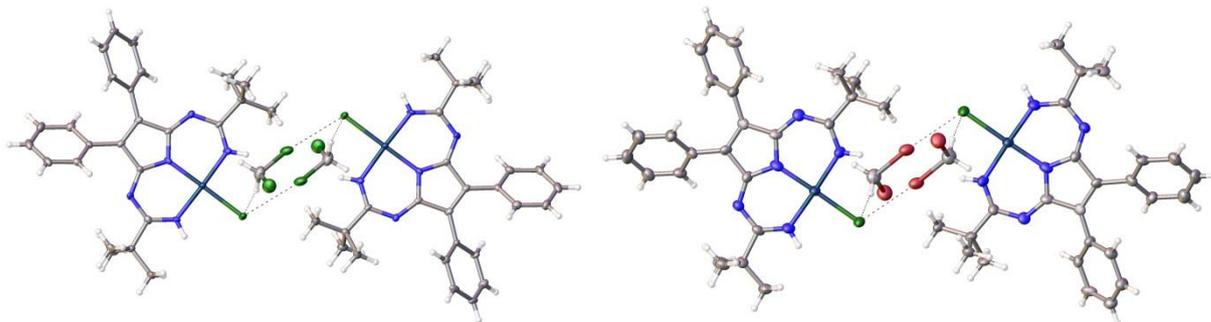


Рисунок 33. Изоструктурные гетеротетрамеры в аддуктах ПАНТ комплексов Pt(II) с дихлорметаном и дибромметаном.

Другим примером изоструктурной замены донора ГС в кристалле комплексного соединения являются комплексы Pd(II) с 3-хлоро- и 3-бромопиридином $[\text{PdCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Cl-3})_2]$ и *транс*- $[\text{PdCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Br-3})_2]$, которые обладают идентичной структурой [50] (Рис. 34).

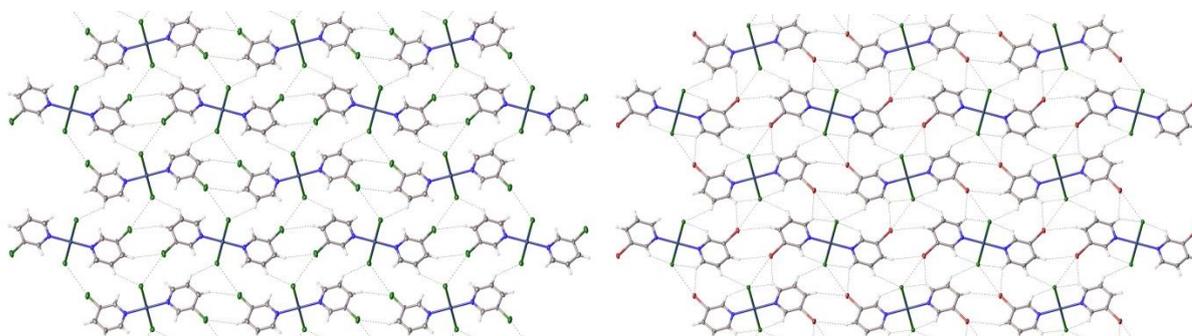


Рисунок 34. Структуры комплексов Pd(II) с 3-хлоро- и 3-бромопиридином.

Замена возможна не только в донорах, но и в акцепторах галогенной связи. Так, в исследовании, посвящённом взаимодействию дихлорметана и дибромметана с хлорид- и бромид-анионом, было показано, что изоструктурность сохраняется и в случае замены галогена-кислоты Льюиса, и галогенида-основания Льюиса (Рис. 35). При этом комплекс палладия(II), содержащийся в кристалле, выступает в роли матрицы, организующей структуру [51].

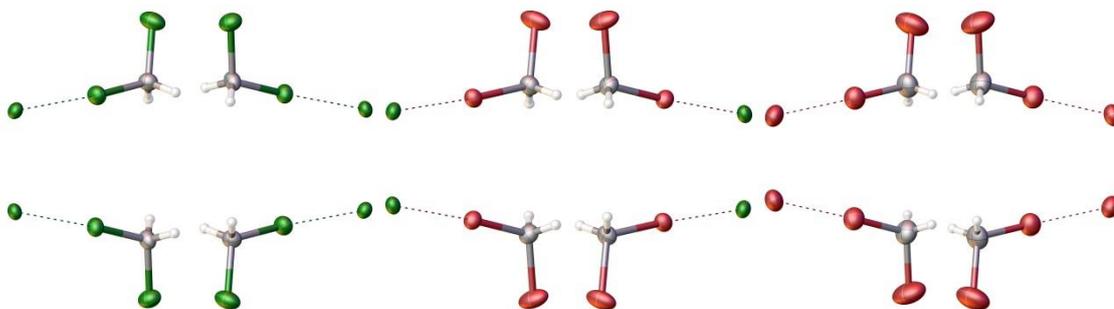


Рисунок 35. Изоструктурная замена в доноре и акцепторе ГС на примере дихлорметана и дибромметана с хлорид- и бромид-анионами.

Ещё один пример успешной замены хлора-акцептора ГС на бром – сокристаллизация комплекса палладия(II) с 1,4-дииодтетрафторбензолом [52]. Стоит обратить внимание, что здесь мы наблюдаем сохранение структуры кристалла в случае замены непосредственно лиганда у металлоцентра (**Рис. 36**).

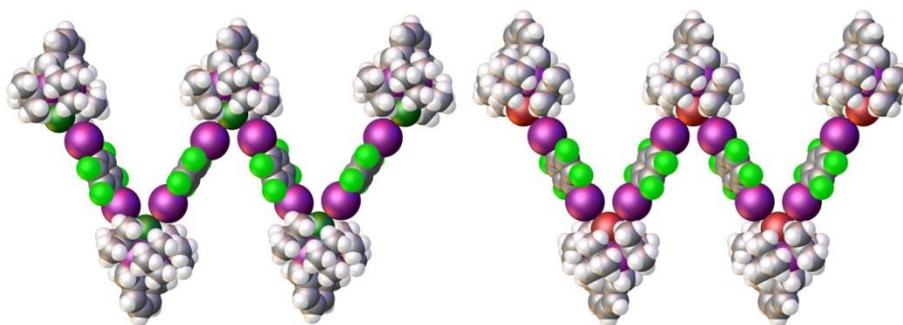


Рисунок 36. Ассоциаты хлоридного и бромидного комплексов палладия(II) с 1,4-дииодтетрафторбензолом.

Аналогичным примером может служить замена хлора на бром в комплексах меди с бромопиридинами [53]. $\text{CuCl}_2(3\text{-bp})_2$ и $\text{CuBr}_2(3\text{-bp})_2$ обладают идентичной структурой в кристалле, при этом сохраняются водородные связи (**Рис. 37**).

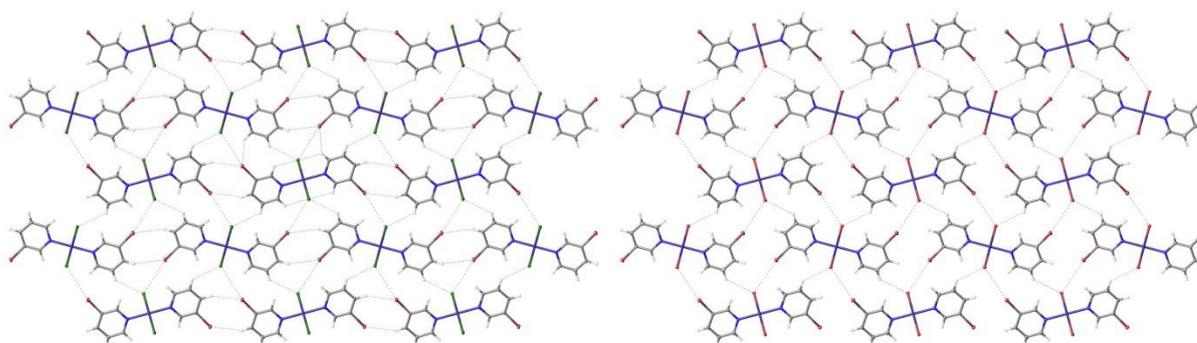


Рисунок 37. Сохранение изоструктурности в комплексах меди(II) с бромопиридином при замене хлоридных лигандов на бромидные.

Однако изоструктурная замена не универсальна. В частности, в работе [54], посвящённой в том числе и замене Cl/Br, демонстрируется как замена с сохранением структуры кристалла, образованного 3,4-дигалогенфенолом (в случае замены в *para*-положении), так и с её изменением (замена в *meta*-положении) (Рис. 38).

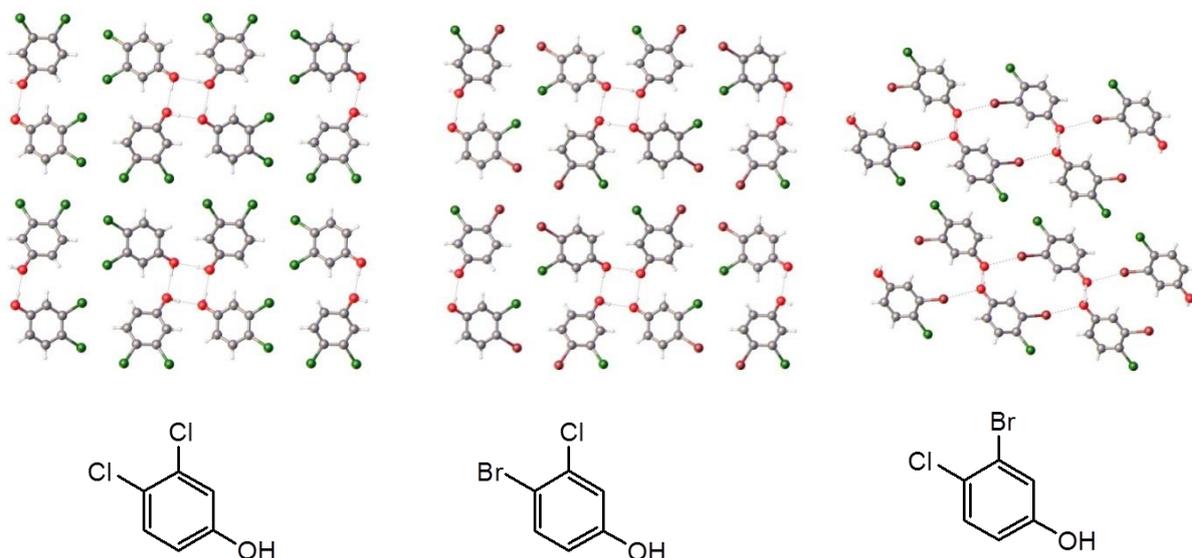


Рисунок 38. Структуры 3,4-дигалогенфенолов.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что если существует известная структура с требуемыми параметрами, в которой содержится один из взаимозаменяемых атомов, вполне закономерно предположить для такого кристалла изоструктурный аналог, однако полностью полагаться на это соответствие не представляется возможным. Тем не менее, существование возможности предсказания строения кристаллической фазы позволяет целенаправленно создавать серии ассоциатов, в которых изучаются определённые взаимодействия, такие, как галогенные и водородные связи.

Цель и задачи ВКР

Общая **цель** данного исследования – выявление галогенных связей платины(II) с иодоформом в бромидных диалкилцианамидных комплексах платины(II).

Выбор объектов исследования

Хлоридные диалкилцианамидные комплексы платины(II) ранее изучались на предмет слабых взаимодействий, и продемонстрировали способность образовывать новые уникальные контакты с металлоцентром (см. главу о диалкилцианамидных комплексах). Учитывая возможность осуществления изоструктурной замены Cl/Br, для данной работы были выбраны бромидные диалкилцианамидные комплексы Pt(II) в качестве акцепторов галогенной связи.

С другой стороны, иодоформ, как правило, является донором галогенной связи по атомам иода, о чём свидетельствует множество литературных примеров. Использование его в качестве объекта исследования также объясняется тем, что именно в аддуктах с иодоформом была обнаружена галогенная связь с металлоцентром.

В итоге, с одной стороны, мы имеем молекулу комплекса, в которой есть необычный акцептор ГС – атом металла, а с другой – молекулу иодоформа, которая может быть только донором ГС. Логично предположить возможность образования слабого взаимодействия металлоцентр-иод, как это происходило в аддуктах с хлоридными комплексами, что и подтверждается в ходе данного исследования.

Для достижения цели работы были решены следующие **задачи**:

- синтезированы *транс*-[PtBr₂(NCNR₂)₂] (R₂ = Me₂, Et₂, (CH₂)₄, (CH₂)₅);
- получены ассоциаты диалкилцианамидных бромидных комплексов платины(II) с иодоформом;
- ассоциаты диалкилцианамидных бромидных комплексов платины(II) с иодоформом изучены с помощью рентгеноструктурного анализа, обнаружение галогенных связей и других коротких контактов в структурах аддуктов;
- подтверждено наличие слабых взаимодействий с помощью теоретических расчётов (проведён к.х.н. А.С. Новиковым).

Экспериментальная часть

Приборы и материалы

Все растворители, диалкилцианамиды и $K_2[PtCl_4]$ получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Комплексы *транс*- $[PtCl_2(NCNR_2)_2]$ были синтезированы по ранее опубликованным методикам.

Для ТСХ использованы пластины Merck 60 F₂₅₄ SiO₂.

Элементный анализ на азот, водород и углерод был проведён в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ.

Инфракрасные спектры в области 4000–400 см⁻¹ были записаны на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige-21 в образцах, таблетированных с KBr.

Электроспрей масс-спектры высокого разрешения были получены в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» на приборе Bruker micrOTOF, оборудованном ионным источником типа электроспрей (ESI).

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} и ¹⁹⁵Pt в CDCl₃ были получены на приборе Bruker 400 МГц Avance в ресурсном центре «Магнитно-резонансные методы исследования», при этом градуировка спектра проводилась относительно сигнала ядер дейтерия.

Рентгеноструктурный анализ проводился сотрудниками ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования», а также к.х.н. И. В. Ананьевым из Института элементоорганических соединений РАН.

Синтез комплексов *транс*-[PtBr₂(NCNCR₂)₂] (R₂ = Me₂, Et₂, (CH₂)₄, (CH₂)₅)

Синтез *транс*-[PtBr₂(NCNMe₂)₂] (**1**). Твёрдый KBr (250.0 мг, 2.10 ммоль) добавили к раствору [PtCl₂(NCNMe₂)₂] (28.7 мг, 0.07 ммоль) в ацетоне (10 мл) при 20–25 °С, и реакционная смесь перемешивалась в течение 7 дней при комнатной температуре. Образовавшуюся жёлтую суспензию высушили под вакуумом досуха при 40 °С. Продукт выделили с помощью трёх 1 мл порций CH₂Cl₂. Полученный ярко-жёлтый раствор отфильтровали для удаления нерастворимых примесей; фильтрат упарили при комнатной температуре досуха и очистили с помощью колоночной хроматографии на SiO₂ (элюент CHCl₃:этилацетат = 8:1 в объёмном соотношении). Выход 24.3 мг (70%).

(**1**). Расчитано для C₆H₁₂N₄Br₂Pt: С, 14.56; Н, 2.44; N, 11.32. Найдено: С, 14.59; Н, 2.39; N, 11.29%. HRESI⁺-MS, *m/z*: 518.8920 ([M + Na]⁺, рассч. 518.8926), 534.8658 ([M + K]⁺, рассч. 534.8665). ТСХ: R_f = 0.50 (CHCl₃:этилацетат = 8:1, объёмное соотношение). ИК спектр (в таблетках KBr, см⁻¹): 2910 (сл.), ν(C–H); 2296 (ср.), ν(C≡N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ): 3.00 (сингл., 12H). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ): 116.40 (ушир., C≡N), 40.05 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt (CDCl₃, δ): –2609.93.

Кристаллы, пригодные для изучения методом РСА получены медленным упариванием раствора комплекса в хлороформе.

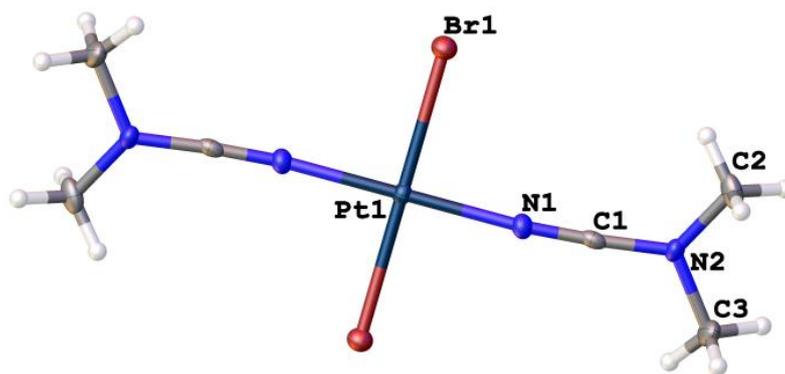


Рисунок 39. Вид **1** со схемой нумерации атомов. Термальные эллипсоиды представлены с вероятностью 50%.

Синтез *транс*-[PtBr₂(NCNEt₂)₂] (2). Твёрдый KBr (360.0 мг, 3.1 ммоль) добавили к раствору [PtCl₂(NCNEt₂)₂] (48 мг, 0.1 ммоль) в ацетоне (12 мл) при 20–25 °С, и реакционная смесь перемешивалась в течение 7 дней при комнатной температуре. Образовавшуюся жёлтую суспензию высушили под вакуумом досуха при 40 °С. Продукт выделили с помощью трёх 1 мл порций CH₂Cl₂. Полученный ярко-жёлтый раствор отфильтровали для удаления нерастворимых примесей; фильтрат упарили при комнатной температуре досуха и очистили с помощью колоночной хроматографии на SiO₂ (элюент CHCl₃). Выход 46.4 мг (84%).

(2). Расчитано для C₁₀H₂₀N₄Br₂Pt: С, 21.79%; Н, 3.66%; N, 10.16%. Найдено: С, 21.72%; Н, 3.74%; N, 10.12%. HRESI⁺-MS, *m/z*: ([M + H]⁺, 552.9756 расщ. 552.9732). ТСХ: R_f = 0.50 (CH₂Cl₂:гексан = 16:1, объёмное соотношение). ИК спектр (в таблетках KBr, см⁻¹): 2979 (сл.), 2931 (сл.), ν(C–H); 2292 (ср.), ν(C≡N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ): 3.19 (кварт., 8H, CH₂), 1.34 (трипл., 12H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ): 114.83 (ушир., C≡N), 46.11 (CH₂), 12.92 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt (CDCl₃, δ): –2580.41.

Синтез *транс*-[PtBr₂(NCNC₄H₈)₂] (3). Твёрдый KBr (1240.0 мг, 10.5 ммоль) добавили к раствору [PtCl₂(NCNC₄H₈)₂] (156 мг, 0.35 ммоль) в ацетоне (20 мл) при 20–25 °С, и реакционная смесь перемешивалась в течение 7 дней при комнатной температуре. Образовавшуюся жёлтую суспензию высушили под вакуумом досуха при 40 °С. Продукт выделили с помощью трёх 1 мл порций CH₂Cl₂. Полученный ярко-жёлтый раствор отфильтровали для удаления нерастворимых примесей; фильтрат упарили при комнатной температуре досуха и очистили с помощью колоночной хроматографии на SiO₂ (элюент CHCl₃). Выход 152 мг (79%).

(3). Расчитано для C₁₀H₁₆N₄Br₂Pt: С, 21.95%; Н, 2.95%; N, 10.24%. Найдено: С, 21.92%; Н, 2.97%; N, 10.26%. HRESI⁺-MS, *m/z*: 548.9442 ([M + H]⁺, расщ. 548.9419). ТСХ: R_f = 0.43 (CH₂Cl₂). ИК спектр (в таблетках KBr, см⁻¹): 2972 (сл.), 2890 (сл.), ν(C–H); 2291 (ср.), ν(C≡N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ): 3.55 (ушир., 8H, NCH₂CH₂), 1.93 (ушир., 8H, NCH₂CH₂). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ): 114.67 (ушир., C≡N), 50.64 (NCH₂CH₂), 25.75 (NCH₂CH₂). Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt (CDCl₃, δ): –2585.13.

Синтез *транс*-[PtBr₂(NCNC₅H₁₀)₂] (4). Твёрдый KBr (650.0 мг, 5.5 ммоль) добавили к раствору [PtCl₂(NCNC₅H₁₀)₂] (90 мг, 0.18 ммоль) в ацетоне (14 мл) при 20–25 °С, и реакционная смесь перемешивалась в течение 7 дней при комнатной температуре. Образовавшуюся жёлтую суспензию высушили под вакуумом досуха при 40 °С. Продукт выделили с помощью трёх 1 мл порций CH₂Cl₂. Полученный ярко-жёлтый раствор отфильтровали для удаления нерастворимых примесей; фильтрат упарили при комнатной температуре досуха и очистили с помощью колоночной хроматографии на SiO₂ (элюент CHCl₃). Выход 90 мг (87%).

(4). Расчитано для C₁₂H₂₀N₄Br₂Pt: C, 25.06%; H, 3.50%; N, 9.74%. Найдено: C, 25.14%; H, 3.59%; N, 9.65%. HRESI⁺-MS, *m/z*: 576.9755 ([M + H]⁺, расчч. 576.9732). ТСХ: R_f = 0.54 (CH₂Cl₂). ИК спектр (в таблетках KBr, см⁻¹): 2944 (сл.), 2852 (сл.), ν(C–H); 2291 (ср.), ν(C≡N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ): 3.31 (мульти., 8H, NCH₂CH₂), 1.71–1.54 (мульти., 12H, NCH₂CH₂CH₂). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ): 115.74 (ушир., C≡N), 49.79 (NCH₂CH₂), 24.53 (NCH₂CH₂CH₂), 22.48 (NCH₂CH₂CH₂). Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt (CDCl₃, δ): –2596.15.

Кристаллизация транс-[PtBr₂(NCNCR₂)₂] (R₂ = Me₂, Et₂, (CH₂)₄, (CH₂)₅) с иодоформом

Четыре бис-диалкилцианамидных комплекса *транс*-[PtBr₂(NCNR₂)₂] (R₂ = Me₂ **1**, Et₂ **2**, (CH₂)₄ **3**, (CH₂)₅ **4**) образуют ассоциаты после кристаллизации из раствора комплекс:иодоформ = 1:2 в дихлорметане или хлороформе (см. таб. 2). Аддукты **1**•2CHCl₃-α, **1**•2CHCl₃-β, **2**•2CHCl₃ и **4**•2CHCl₃ содержат по одной молекуле комплекса и по две – иодоформа, а в **3**•0.42CHCl₃•1.58CHCl₃ часть молекул иодоформа замещена хлороформом, взятым в качестве растворителя. Параметры кристаллических ячеек приведены в таблице 3.

Таблица 2. Условные обозначения ассоциатов бис-диалкилцианамидных комплексов платины(II) с иодоформом и R соответствующих данных рентгеноструктурного анализа.

R ₂	Номер	Растворитель	Структура	R, %
Me ₂	1	CH ₂ Cl ₂	1 •2CHCl ₃ -α	3.51
		CH ₃ NO ₂	1 •2CHCl ₃ -β	3.07
Et ₂	2	CH ₂ Cl ₂	2 •2CHCl ₃	6.24
(CH ₂) ₄	3	CHCl ₃	3 •0.42CHCl ₃ •1.58CHCl ₃	4.56
(CH ₂) ₅	4	CH ₂ Cl ₂	4 •2CHCl ₃	5.44

Таблица 3. Параметры кристаллических ячеек полученных ассоциатов.

Структура	a	b	c	α	β	γ
1 •2CHCl ₃ -α	9.2800(6)	9.8201(6)	15.7209(10)	81.0370(13)°	75.8368(13)°	65.7179(12)
1 •2CHCl ₃ -β	9.5120(3)	15.1208(4)	9.5499(4)	90°	115.188(5)°	90°
2 •2CHCl ₃	8.4374(8)	8.6782(9)	11.4630(14)	102.024(10)°	98.669(9)°	116.112(10)°
3 •0.42CHCl ₃ •1.58CHCl ₃	9.0751(18)	9.1862(18)	16.999(3)	92.26(3)°	90.63(3)°	117.17(3)°
4 •2CHCl ₃	17.0285(8)	8.4614(3)	19.6615(8)	90°	94.387(4)°	90°

Обсуждение результатов

Описание ассоциатов бис-диалкилцианамидных комплексов транс-[PtBr₂(NCNR₂)₂] с CHI₃.

Почти все кристаллы (**1**•2CHI₃-α, **2**•2CHI₃, **3**•0.42CHCl₃•1.58CHI₃, и **4**•2CHI₃) центросимметричны, за исключением **1**•2CHI₃-β. **1**•2CHI₃-α и **3**•0.42CHCl₃•1.58CHI₃ содержат две кристаллографически независимые молекулы комплекса и две кристаллографически независимые молекулы CHI₃ (**1**•2CHI₃-α). В случае ассоциата **3**•0.42CHCl₃•1.58CHI₃ одна из молекул иодоформа чередуется с молекулами хлороформа (заселённость последних 0.42), что объясняется кристаллизацией аддукта из хлороформа. Аддукт **1**•2CHI₃-β содержит одну молекулу комплекса и две – иодоформа. В остальных случаях в структуре аддуктов представлены по одному типу молекул комплекса и молекул иодоформа.

В кристалле молекулы комплекса образуют слои, а молекулы иодоформа выступают в роли окружения для этих молекул. Остановимся подробнее на структурах каждого из ассоциатов.

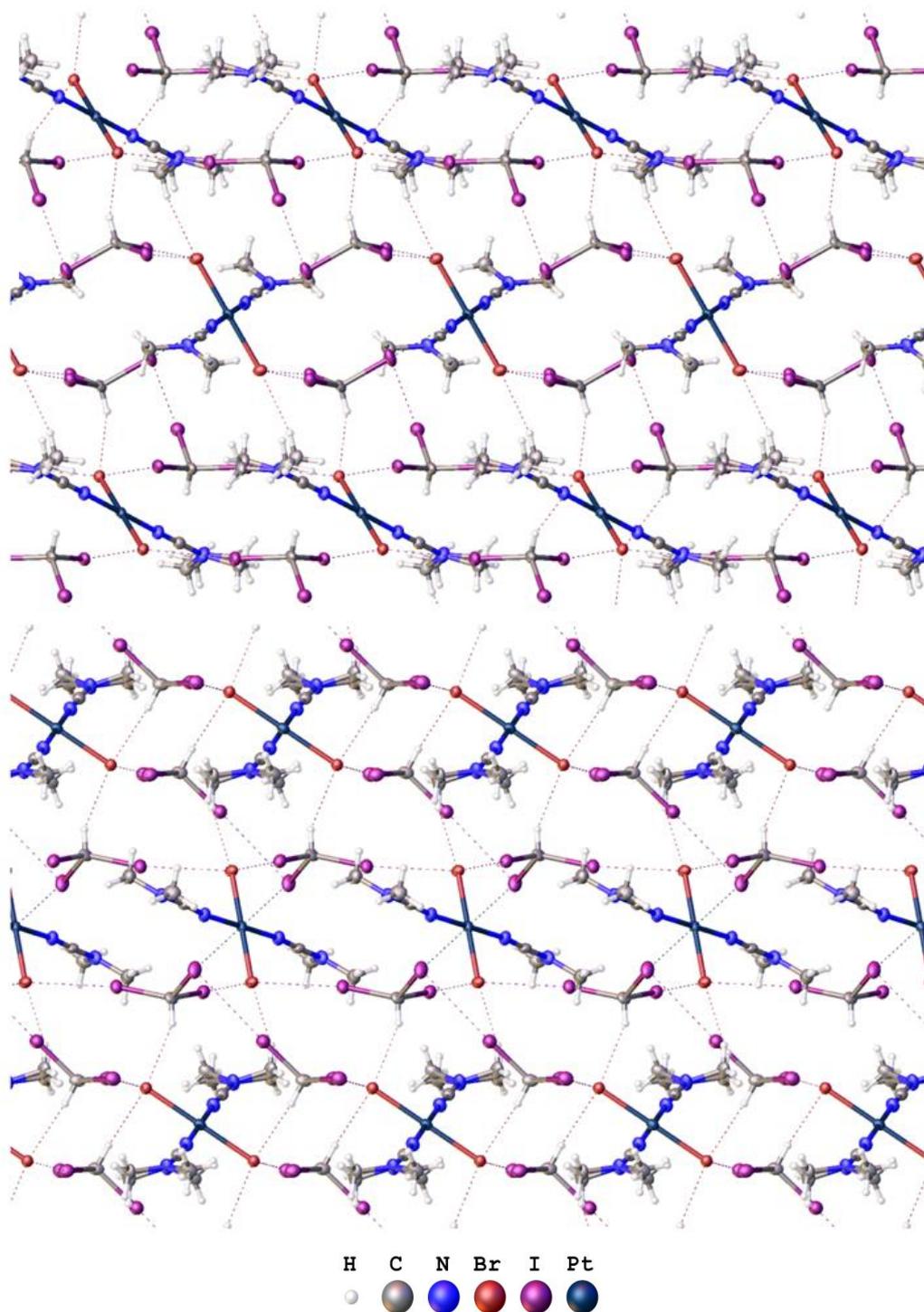


Рисунок 40. Виды вдоль осей *a* и *b* $1 \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}a$

Аддукт $1 \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}a$ образует 2-D слои двух типов (Рис. 40) с каждым из видов молекул комплекса, которые чередуются. Как эквивалентные кластеры в одном слое, так и отдельные слои связаны между собой множеством слабых взаимодействий, в которых задействованы атомы платины, брома и молекулы иодоформа.

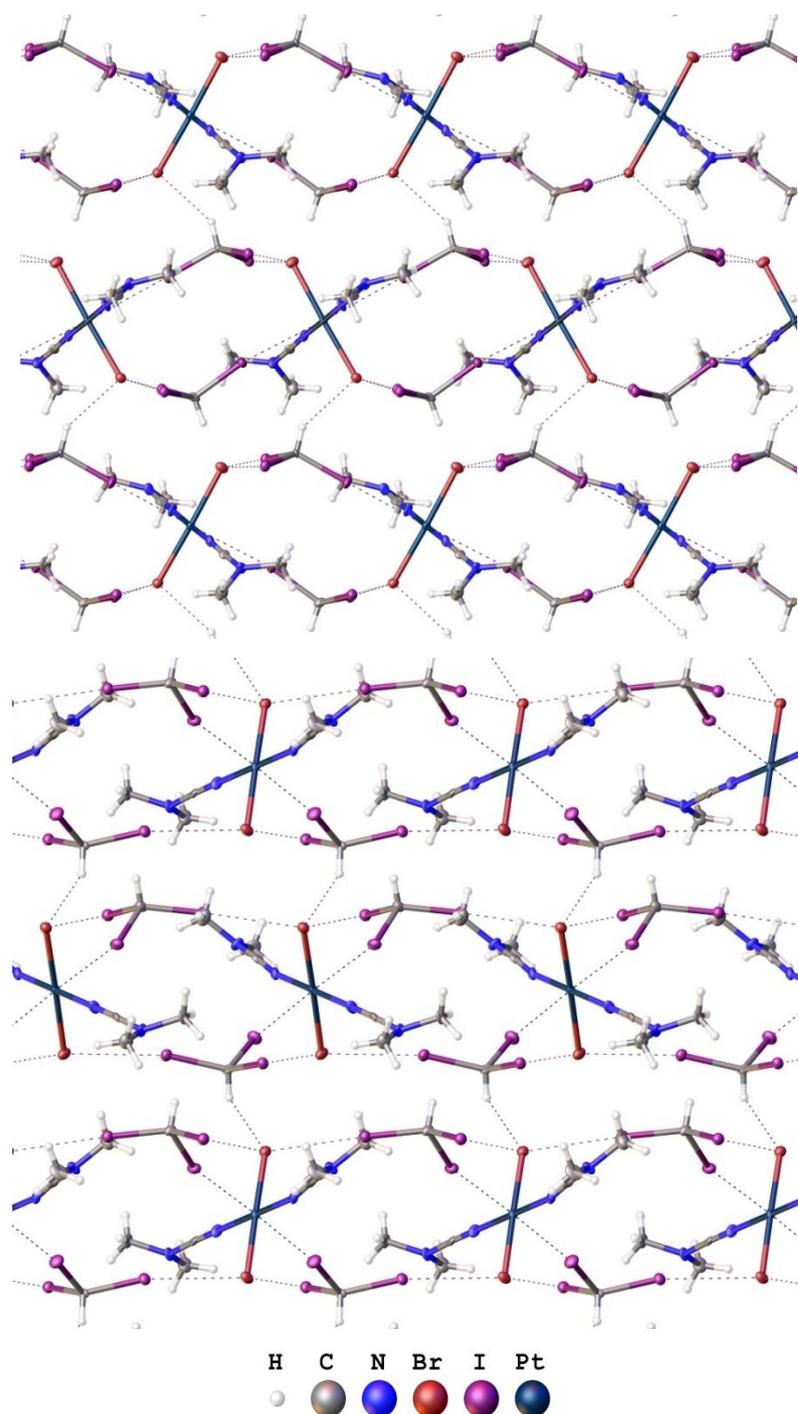


Рисунок 41. Виды вдоль осей *a* и *c* $1 \cdot 2\text{CHN}_3\text{-}\beta$

Аддукт $1 \cdot 2\text{CHN}_3\text{-}\beta$ образует 2-D слои (**Рис. 41**), внутри которых существуют галогенные связи, а между собой слои связаны только одним типом водородных связей. Это существенно отличает данную структуру от изомерного аддукта $1 \cdot 2\text{CHN}_3\text{-}\alpha$.

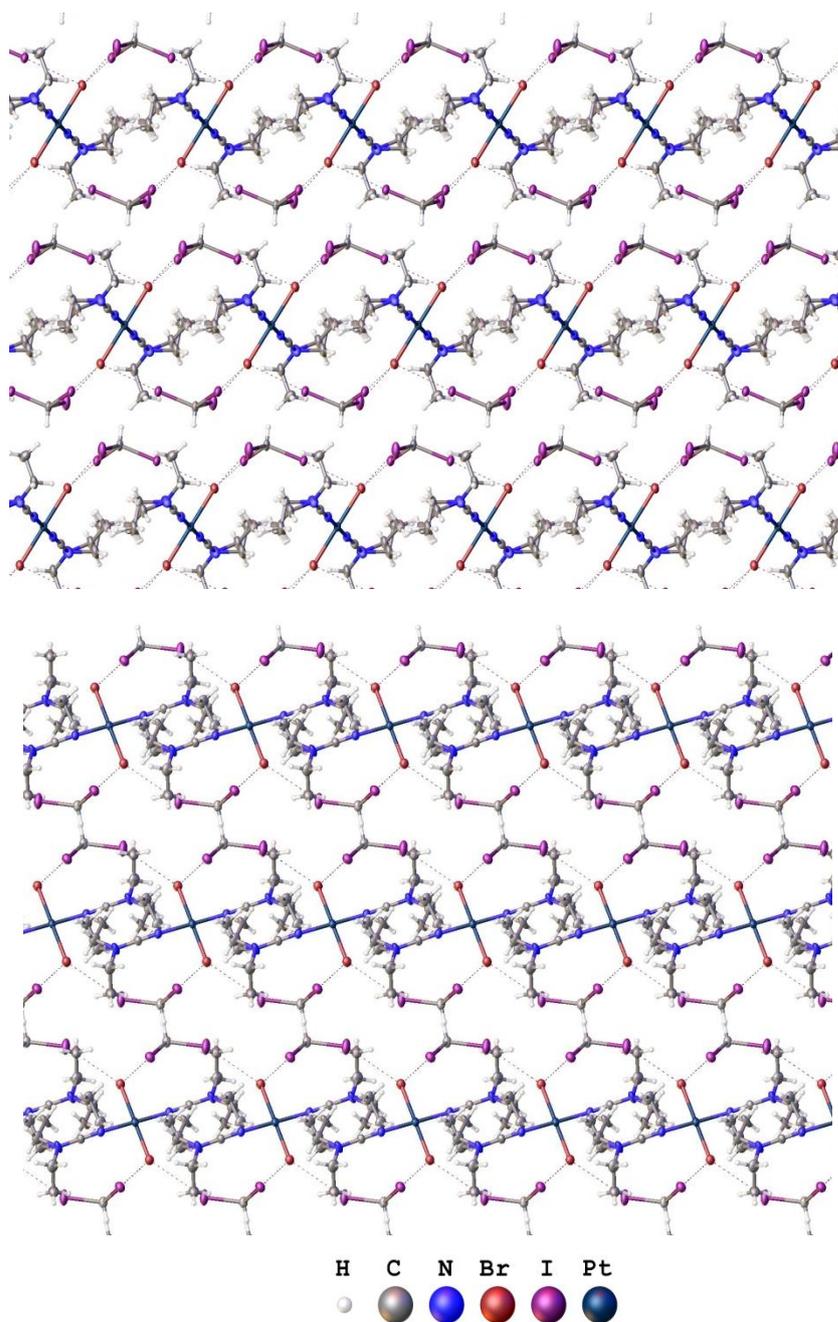


Рисунок 42. Виды вдоль осей *a* и *b* $2 \cdot 2\text{CHCl}_3$

В структуре $2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (Рис. 42) есть разупорядочение этильных фрагментов с заселением 0.5 и наблюдаются только галогенные связи внутри слоёв, а между собой слои, вероятно, удерживаются за счёт дисперсионных взаимодействий.

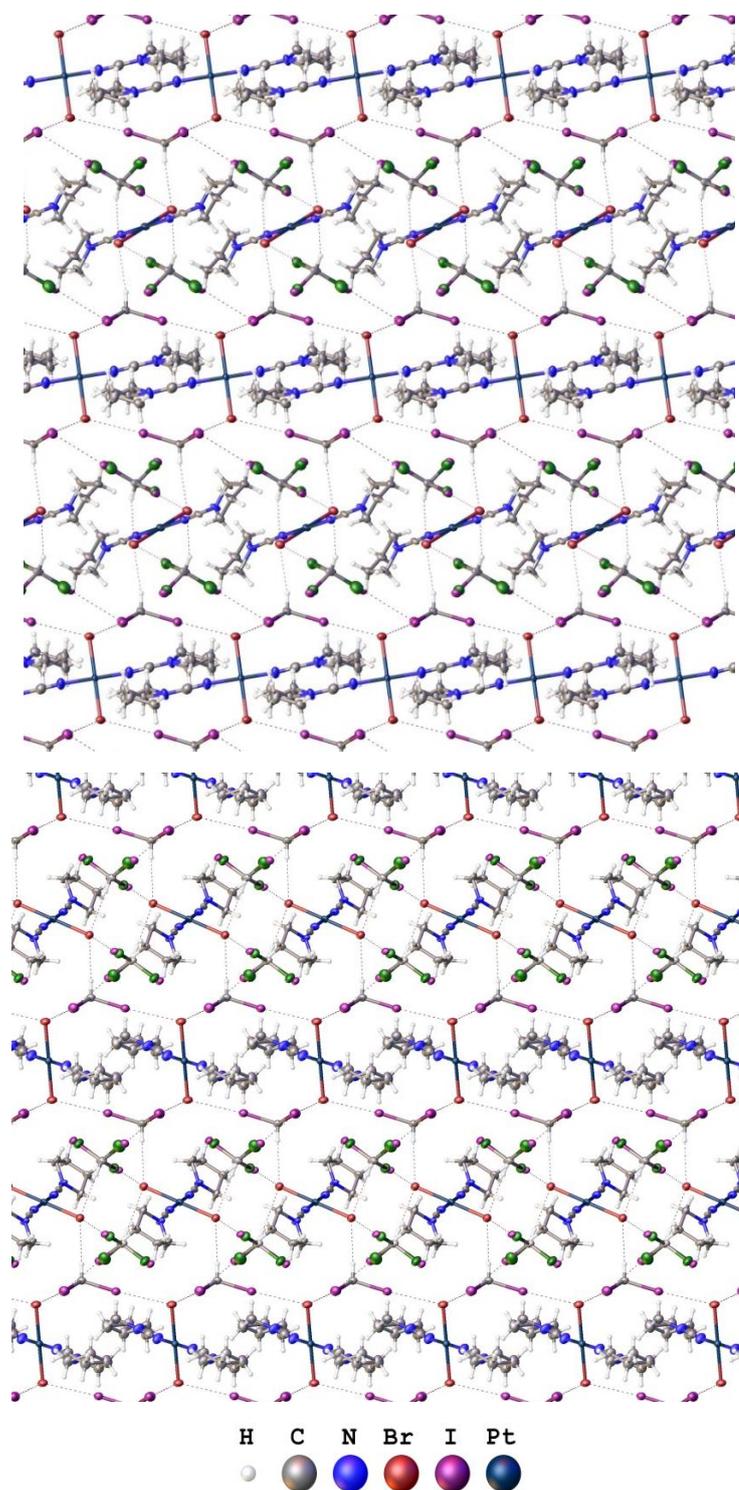


Рисунок 43. Виды вдоль осей *a* и *b* $3 \cdot 0.42\text{CHCl}_3 \cdot 1.58\text{CHI}_3$

В $3 \cdot 0.42\text{CHCl}_3 \cdot 1.58\text{CHI}_3$ два типа 2-D слоёв, чередующихся попеременно (Рис. 43). Наблюдается как разупорядочение в заместителе у одной из молекул, так и частичная замена иодоформа на хлороформ. В структуре слои связаны между собой галогенными связями, внутри слоёв присутствуют как галогенные, так и водородные связи.

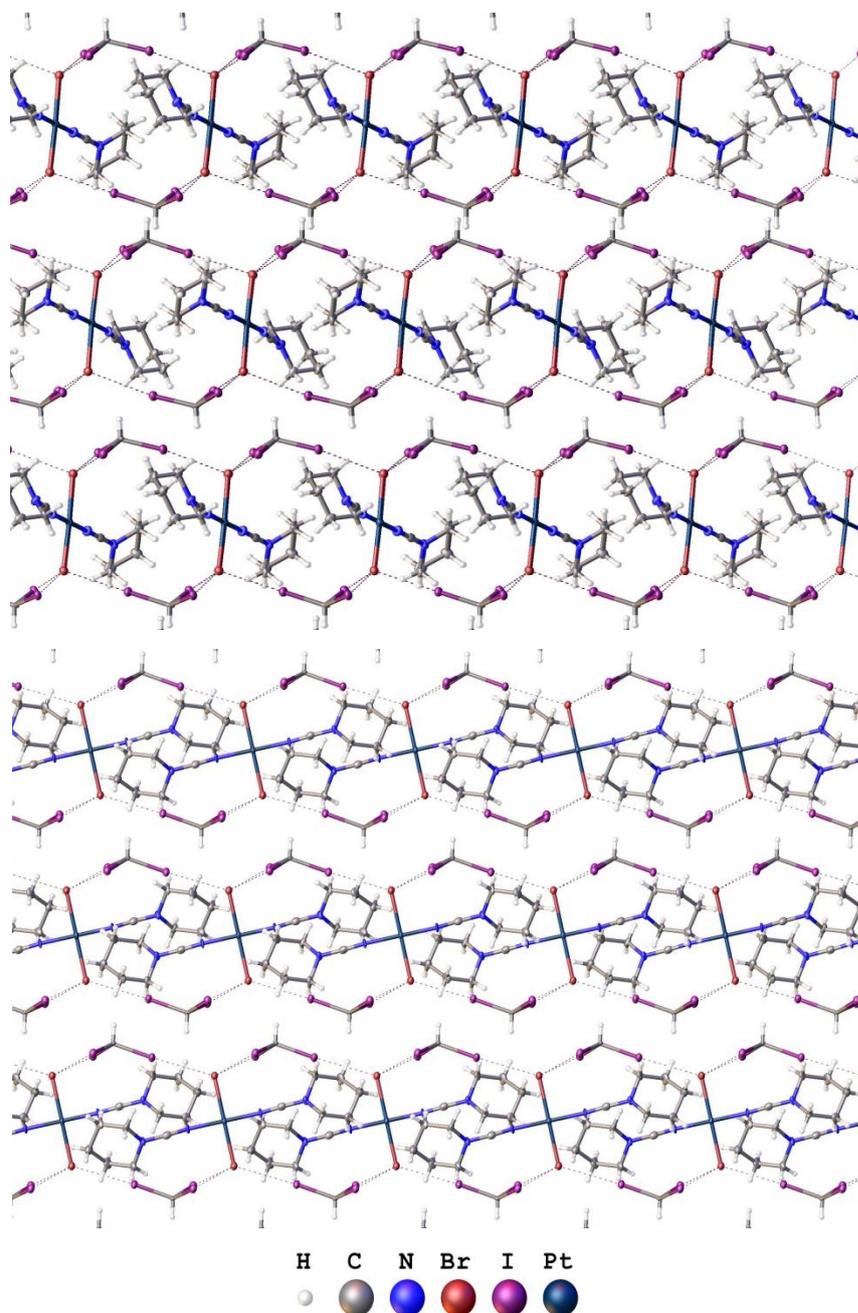


Рисунок 44. Виды вдоль осей a и b $4 \cdot 2\text{CHI}_3$

В структуре $4 \cdot 2\text{CHI}_3$ (Рис. 44) также наблюдаются только галогенные связи внутри слоёв, а между собой слои удерживаются за счёт дисперсионных взаимодействий.

Описание слабых взаимодействий в ассоциатах бис-диалкилцианамидных комплексов транс-[PtBr₂(NCNR₂)₂] с CHI₃.

В результате осуществления сокристаллизации изучаемых комплексов с иодоформом в мольном соотношении 1:2 были получены аддукты в виде кристаллов, отличающихся по цвету от исходных соединений. Эти кристаллы были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, а результаты тщательно изучены на предмет наличия в них коротких контактов. В результате было обнаружено несколько видов слабых взаимодействий:

- водородные связи с участием атома водорода в молекуле иодоформа и галогенидных лигандов;
- галогенные связи, в которых иодоформ выступает в качестве донора ГС, а бромидный лиганд – в качестве акцептора ГС;
- необычные контакты между атомом платины и иодом в молекуле иодоформа – «metal-involved halogen bonding»;
- галогенные связи между атомами иода двух молекул иодоформа;

Для описания всех коротких контактов в аддуктах мы остановимся на окружении каждой из молекул комплекса по отдельности, где молекулы CHI₃ (или CHCl₃ в случае **3**•0.42CHCl₃•1.58CHI₃) формально выступают как кислоты Льюиса [55]. Ассоциаты **1**•2CHI₃-α и **2**•2CHI₃, кроме того, являются изоструктурными аналогами соответствующих аддуктов с такими же хлоридными комплексами, о которых было сказано ранее. Несмотря на то, что аддукты **1**•2CHI₃-α и **1**•2CHI₃-β не отличаются по составу, структуры этих кристаллических фаз различны, к тому же, **1**•2CHI₃-β содержит только одну кристаллографически независимую молекулу комплекса, а не две, как **1**•2CHI₃-α и его хлоридный изоструктурный аналог. Рассмотрим подробнее строение каждой из полученных кристаллических фаз.

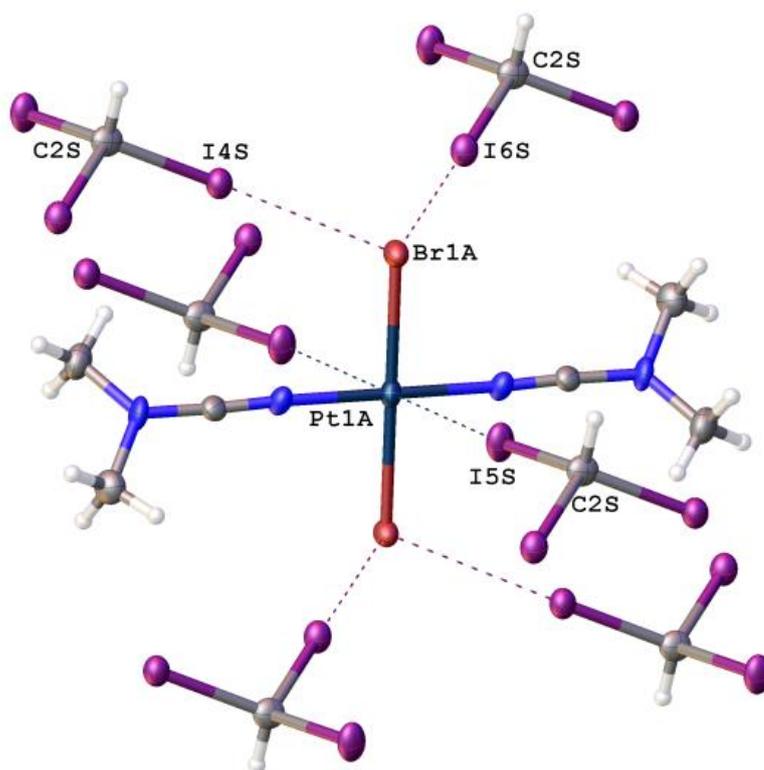


Рисунок 45. Кластер $1a \cdot (\text{CH}_3)_6$

В структуре $1 \cdot 2\text{CH}_3$ - α две кристаллографически независимые молекулы комплекса. В первом случае (Рис. 45) комплекс окружён шестью молекулами CH_3 с образованием шести коротких контактов. Помимо двух типов $\text{HI}_2\text{C}-\text{I} \cdots \text{Br}-\text{Pt}$ галогенных связей ($d(\text{I}4\text{S} \cdots \text{Br}1\text{A}) = 3.4004(11) \text{ \AA}$, $d(\text{I}6\text{S} \cdots \text{Br}1\text{A}) = 3.4525(8) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{\text{vdW}}(\text{Br}) + R_{\text{vdW}}(\text{I}) = 3.83 \text{ \AA}$ [27]; $\angle(\text{C}2\text{S}-\text{I}4\text{S} \cdots \text{Br}1\text{A}) = 178.44(16)^\circ$, $\angle(\text{C}2\text{S}-\text{I}6\text{S} \cdots \text{Br}1\text{A}) = 170.9(2)^\circ$), этот кристалл также содержит контакт $\text{HI}_2\text{C}-\text{I} \cdots \text{Pt}1\text{A}$ – галогенную связь с участием металла. Расстояние ($d(\text{I}5\text{S} \cdots \text{Pt}1\text{A}) = 3.4023(5) \text{ \AA}$ меньше, чем соответствующая сумма ван-дер-ваальсовых радиусов ($R_{\text{vdW}}(\text{Pt}) + R_{\text{vdW}}(\text{I}) = 3.73 \text{ \AA}$) и угол контакта близок к 180° ($\angle(\text{C}1\text{S}-\text{I}3\text{S} \cdots \text{Pt}1) = 172.7(2)^\circ$), то есть, параметры контакта соответствуют требованиям ИЮПАК для галогенной связи.

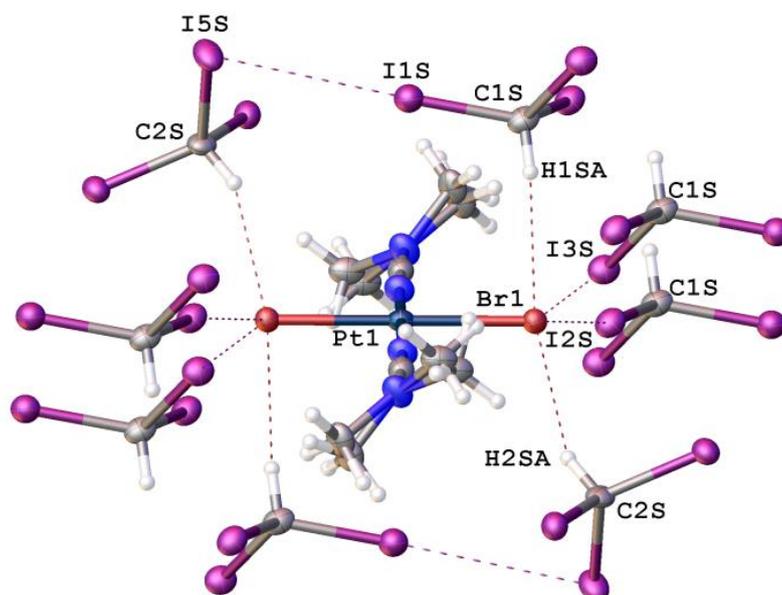


Рисунок 46. Кластер $1b \cdot (\text{CHI}_3)_8$

Окружение второй кристаллографически независимой молекулы составляют восемь молекул иодоформа (**Рис. 46**). Они образуют с молекулой комплекса четыре галогенных связи $\text{HI}_2\text{C}-\text{I} \cdots \text{Br}-\text{Pt}$ двух типов ($d(\text{I2S} \cdots \text{Br1}) = 3.4189(11) \text{ \AA}$, $d(\text{I3S} \cdots \text{Br1}) = 3.4543(8) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{\text{vdW}}(\text{Br}) + R_{\text{vdW}}(\text{I}) = 3.83 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C1S}-\text{I2S} \cdots \text{Br1}) = 169.9(2)^\circ$, $\angle(\text{C1S}-\text{I3S} \cdots \text{Br1}) = 161.7(3)^\circ$) и четыре водородных $\text{I}_3\text{C}-\text{H} \cdots \text{Br}-\text{Pt}$ двух типов ($d(\text{H1SA} \cdots \text{Br1}) = 2.8576(6) \text{ \AA}$, $d(\text{H2SA} \cdots \text{Br1}) = 2.6813(7) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{\text{vdW}}(\text{Br}) + R_{\text{vdW}}(\text{H}) = 3.05 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C1S}-\text{H1SA} \cdots \text{Br1}) = 154.4(5)^\circ$, $\angle(\text{C1S}-\text{H2SA} \cdots \text{Br1}) = 153.3(4)^\circ$). Также были найдены две эквивалентные галогенные связи с участием только молекул CHI_3 : $\text{HI}_2\text{C}-\text{I} \cdots \text{I}-\text{CHI}_2$ ($d(\text{I1S} \cdots \text{I5S}) = 3.7601(7) \text{ \AA}$, меньше, чем $2R_{\text{vdW}}(\text{I}) = 3.96 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C1S}-\text{I1S} \cdots \text{I5S}) = 176.5(3)^\circ$).

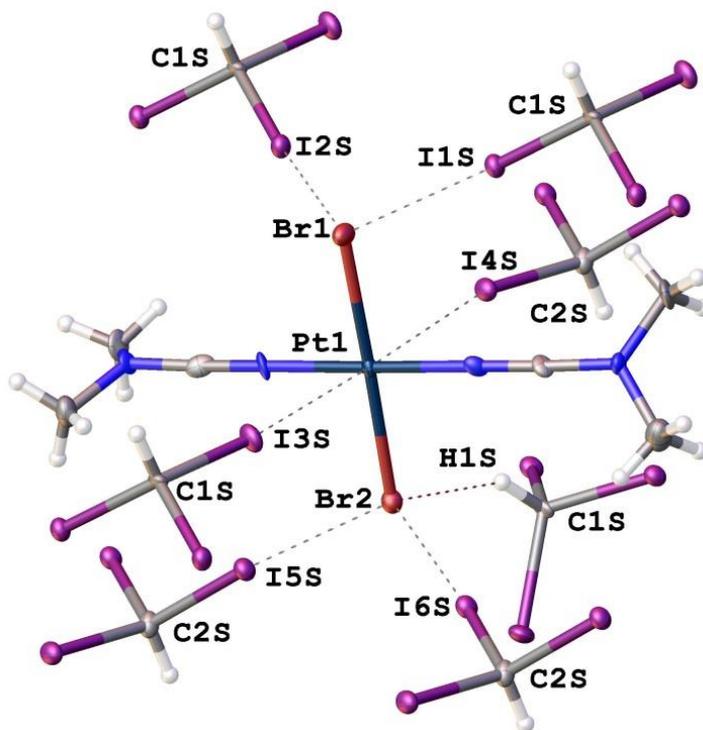


Рисунок 47. Кластер $1 \cdot (\text{CHI}_3)_7$

В структуре $1 \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}\beta$ одна кристаллографически независимая молекула комплекса (Рис. 47). Её окружают семь молекул иодоформа. Они образуют с комплексом четыре галогенных связи $\text{HI}_2\text{C-I}\cdots\text{Br-Pt}$ ($d(\text{I1S}\cdots\text{Br1}) = 3.3569(17) \text{ \AA}$, $d(\text{I2S}\cdots\text{Br1}) = 3.4349(12) \text{ \AA}$, $d(\text{I5S}\cdots\text{Br2}) = 3.3878(17) \text{ \AA}$, $d(\text{I6S}\cdots\text{Br2}) = 3.3941(12) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{\text{vdW}}(\text{Br}) + R_{\text{vdW}}(\text{I}) = 3.83 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C1S-I1S}\cdots\text{Br1}) = 176.7(2)^\circ$, $\angle(\text{C1S-I2S}\cdots\text{Br1}) = 166.8(3)^\circ$, $\angle(\text{C2S-I5S}\cdots\text{Br2}) = 173.0(2)^\circ$, $\angle(\text{C2S-I6S}\cdots\text{Br2}) = 175.8(3)^\circ$) и одну водородную $\text{I}_3\text{C-H}\cdots\text{Br-Pt}$ ($d(\text{H1S}\cdots\text{Br2}) = 2.7187(10) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{\text{vdW}}(\text{Br}) + R_{\text{vdW}}(\text{H}) = 3.05 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C1S-H1S}\cdots\text{Br2}) = 144.2(5)^\circ$). Также были найдены две галогенные связи с участием металлоцентра $\text{HI}_2\text{C-I}\cdots\text{Pt1}$ ($d(\text{I3S}\cdots\text{Pt1}) = 3.4007(8) \text{ \AA}$, $d(\text{I4S}\cdots\text{Pt1}) = 3.4673(8) \text{ \AA}$ меньше, чем $R_{\text{vdW}}(\text{Pt}) + R_{\text{vdW}}(\text{I}) = 3.73 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C1S-I3S}\cdots\text{Pt1}) = 168.9(3)^\circ$, $\angle(\text{C1S-I4S}\cdots\text{Pt1}) = 164.5(3)^\circ$). Следует отметить, что несмотря на отличие структуры кристалла от $1 \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}\alpha$, окружение комплекса $1 \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}\beta$ во многом напоминает таковое для $1\mathbf{a} \cdot (\text{CHI}_3)_6$.

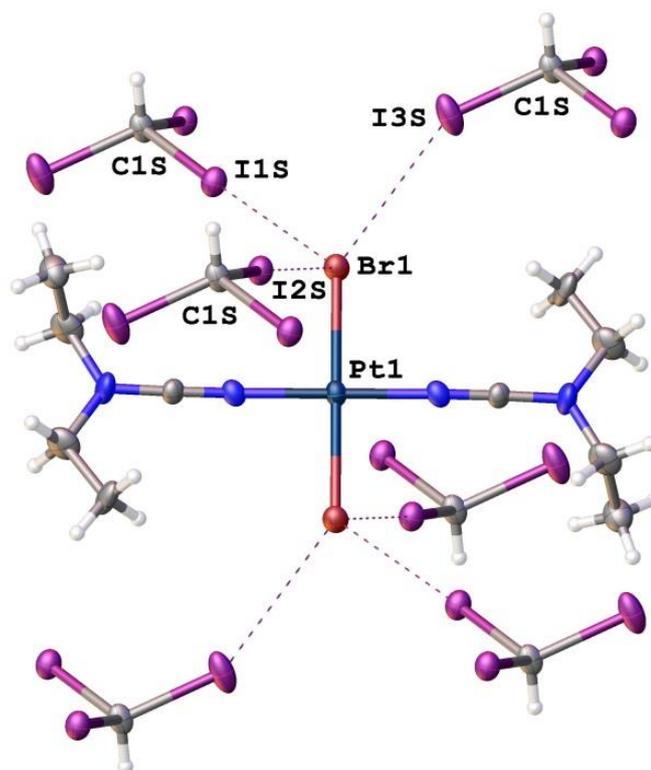


Рисунок 48. Кластер $2 \cdot (\text{CH}_3)_6$

В структуре $2 \cdot 2\text{CH}_3$ одна кристаллографически независимая молекула комплекса (Рис. 48). Один из этильных фрагментов разупорядочен с вероятностью заселения 50%, на рисунке показан один из них. Комплекс окружают шесть молекул иодоформа. Они образуют с комплексом шесть галогенных связей трёх типов $\text{HI}_2\text{C}-\text{I} \cdots \text{Br}-\text{Pt}$ ($d(\text{I1S} \cdots \text{Br1}) = 3.3341(19) \text{ \AA}$, $d(\text{I2S} \cdots \text{Br1}) = 3.4017(17) \text{ \AA}$, $d(\text{I3S} \cdots \text{Br1}) = 3.6426(14) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{\text{vdW}}(\text{Br}) + R_{\text{vdW}}(\text{I}) = 3.83 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C1S}-\text{I1S} \cdots \text{Br1}) = 173.7(4)^\circ$, $\angle(\text{C1S}-\text{I2S} \cdots \text{Br1}) = 176.3(4)^\circ$, $\angle(\text{C1S}-\text{I3S} \cdots \text{Br1}) = 151.7(4)^\circ$. Несмотря на то, что контакт с одним из атомов иода возникает под углом меньшим 160° , известно, что в подобного рода взаимодействиях атом брома, координированный к платине, является основанием Льюиса, а иодоформ – кислотой Льюиса, и существование этой галогенной связи подтверждается наличием критической точки связи и соответствующей энергии взаимодействия (см. следующий раздел).

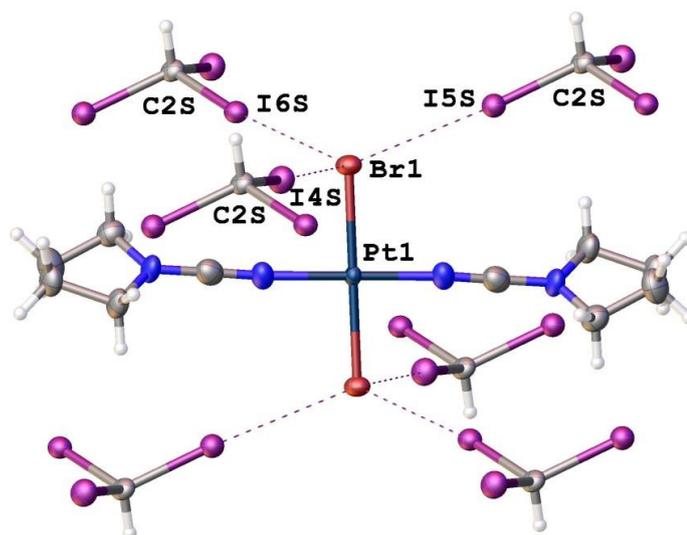


Рисунок 49. Кластер $3a \cdot (CH_3)_6$

В структуре $3 \cdot 0.42CHCl_3 \cdot 1.58CH_3$ две кристаллографически независимые молекулы комплекса. В первом случае (Рис. 49) комплекс окружён шестью молекулами CH_3I с образованием шести галогенных связей трёх типов $HI_2C-I \cdots Br-Pt$ ($d(I4S \cdots Br1) = 3.4486(19) \text{ \AA}$, $d(I5S \cdots Br1) = 3.3631(17) \text{ \AA}$, $d(I6S \cdots Br1) = 3.4404(18) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{vdw}(Br) + R_{vdw}(I) = 3.83 \text{ \AA}$, $\angle(C1S-I4S \cdots Br1) = 176.6(3)^\circ$, $\angle(C1S-I2S \cdots Br1) = 175.5(3)^\circ$, $\angle(C1S-I3S \cdots Br1) = 173.7(3)^\circ$).

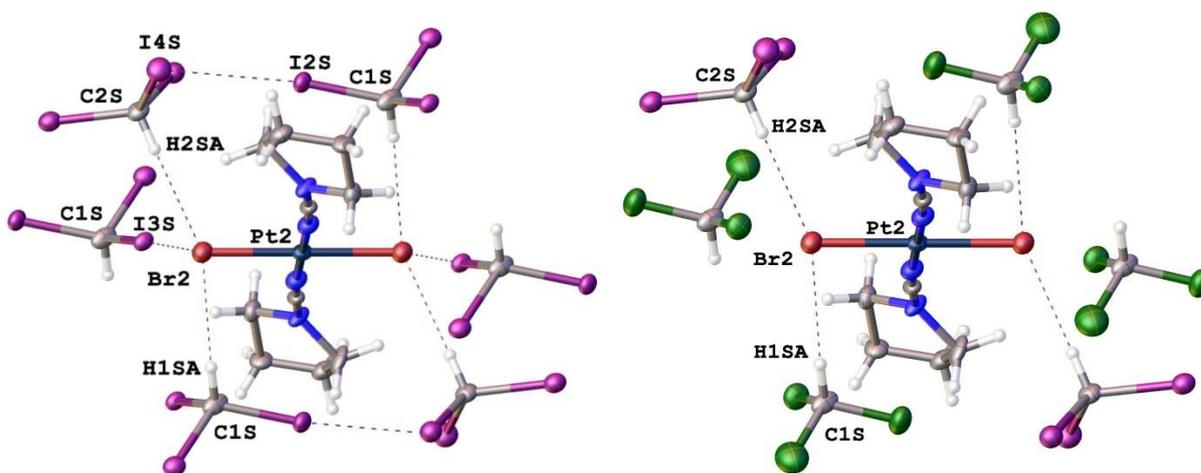


Рисунок 50. Кластер $3b \cdot (CH_3)_6$ и $3b \cdot (CHCl_3)_4 \cdot (CH_3)_2$

Окружение второй кристаллографически независимой молекулы составляют шесть молекул иодоформа, четыре из которых частично заменены на хлороформ. Далее рассмотрим два граничных случая: $3 \cdot (CH_3)_6$ и $3 \cdot (CHCl_3)_4 \cdot (CH_3)_2$ (Рис. 50). Они образуют с молекулой комплекса две эквивалентных галогенных связи HI_2C-

$I\cdots Br-Pt$ ($d(I3S\cdots Br2) = 3.236(3) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{vdW}(Br) + R_{vdW}(I) = 3.83 \text{ \AA}$, $\angle(C1S-I3S\cdots Br2) = 177.63(19)^\circ$) и четыре водородных $I_3C-H\cdots Br-Pt$ двух типов ($d(H1SA\cdots Br2) = 2.8057(12) \text{ \AA}$, $d(H2SA\cdots Br2) = 2.8156(12) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{vdW}(Br) + R_{vdW}(H) = 3.05 \text{ \AA}$ $\angle(C1S-H1SA\cdots Br2) = 159.7(3)^\circ$, $\angle(C2S-H2SA\cdots Br2) = 169.2(8)^\circ$). Также были найдены две эквивалентные галогенные связи с участием только молекул CHI_3 : $HI_2C-I\cdots I-CHI_2$ ($d(I2S\cdots I4S) = 3.517(3) \text{ \AA}$, меньше, чем $2R_{vdW}(I) = 3.96 \text{ \AA}$, $\angle(C1S-I2S\cdots I4S) = 170.86(19)^\circ$).

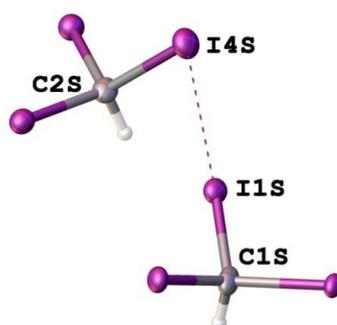


Рисунок 51. Галогенная связь между двумя молекулами иодоформа в аддукте $3 \cdot 0.42CHI_3 \cdot 1.58CHI_3$

Помимо этого, в кристалле существует ещё одна галогенная связь с участием только молекул CHI_3 , принадлежащих окружениям двух кристаллографически независимых молекул комплекса (**Рис. 51**): $HI_2C-I\cdots I-CHI_2$ ($d(I1S\cdots I4S) = 3.513(3) \text{ \AA}$, меньше, чем $2R_{vdW}(I) = 3.96 \text{ \AA}$, $\angle(C1S-I2S\cdots I4S) = 177.26(18)^\circ$).

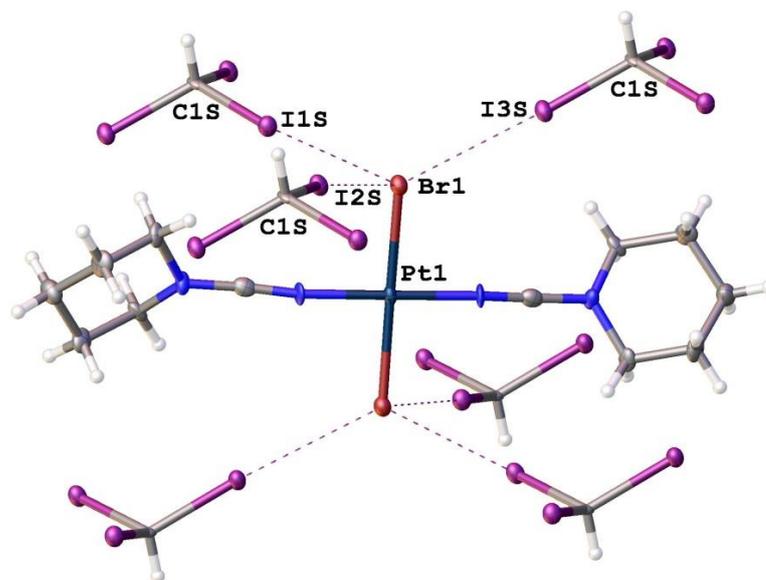


Рисунок 52. Кластер $4 \cdot (CHI_3)_6$

В структуре $4 \cdot 2\text{CNI}_3$ одна кристаллографически независимая молекула комплекса (**Рис. 52**). Её окружают шесть молекул иодоформа, которые образуют с комплексом шесть галогенных связей трёх типов $\text{HI}_2\text{C}-\text{I} \cdots \text{Br}-\text{Pt}$ ($d(\text{I1S} \cdots \text{Br1}) = 3.4083(12) \text{ \AA}$, $d(\text{I2S} \cdots \text{Br1}) = 3.4886(12) \text{ \AA}$, $d(\text{I3S} \cdots \text{Br1}) = 3.4239(12) \text{ \AA}$, меньше, чем $R_{\text{vdW}}(\text{Br}) + R_{\text{vdW}}(\text{I}) = 3.83 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C1S}-\text{I1S} \cdots \text{Br1}) = 170.5(2)^\circ$, $\angle(\text{C1S}-\text{I2S} \cdots \text{Br1}) = 168.0(2)^\circ$, $\angle(\text{C1S}-\text{I3S} \cdots \text{Br1}) = 176.2(2)^\circ$.

Описанные контакты находятся в полном соответствии с определениями ИЮПАК для водородных [56] и галогенных [6] связей. Более того, наличие критических точек связи было подтверждено с помощью теоретических расчётов для контактов, представляющих наибольший интерес.

Результаты теоретических расчётов по методу DFT

Существование обнаруженных контактов между атомами платины и иода, а также некоторых галогенных и водородных связей были подтверждены теоретически путём совмещения теории функционала плотности [57] и метода AIM (атомы в молекулах) [57]. Расчёты были проведены к.х.н. А.С. Новиковым, и приводятся в данной работе для полноты описания изучаемых ассоциатов.

В рамках теории AIM (3, -1) критическая точка (она же – критическая точка связи) на поверхности функции теоретического распределения электронной плотности выявляет межмолекулярные взаимодействия, в том числе и нековалентные. Энергии для соответствующих контактов могут быть определены через полуэмпирическую корреляцию между локальной электронной плотностью и силой взаимодействия. Для подтверждения контактов с участием металлоцентра использовали анализ по Бейдеру. В результате топологического анализа распределения электронной плотности были получены контурные диаграммы Лапласианов (Рис. 53–56) в сечении через атомы, экспериментальные геометрические параметры которых были использованы для расчётов. Коричневые линии – направления связей, синие линии – поверхности нулевого потока. Синие точки – критические точки связи (3, -1), оранжевые точки – критические точки ядер, расстояния приведены в ангстремах.

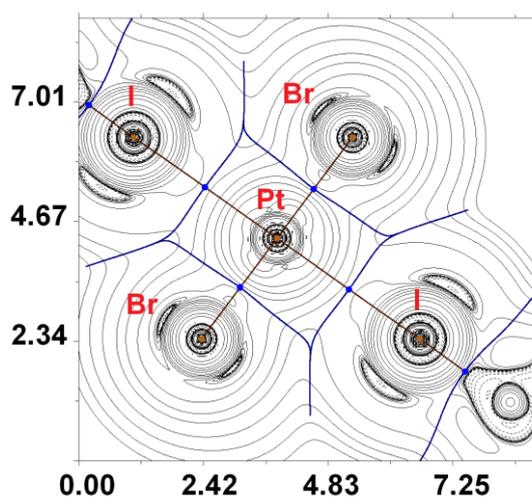


Рисунок 53. Лапласиан электронной плотности для фрагмента $I \cdots PtBr_2 \cdots I$ в ассоциате $1 \cdot 2CH_3-\alpha$.

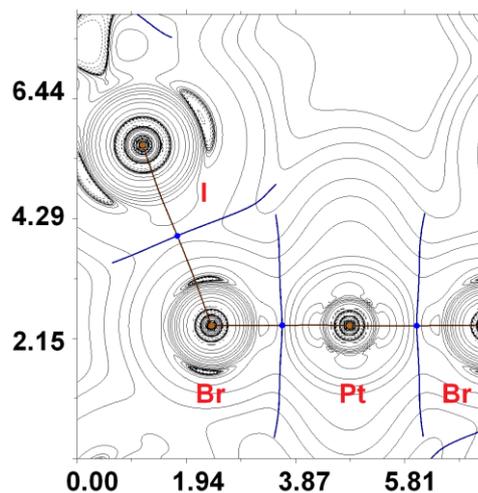


Рисунок 54. Лапласиан электронной плотности для фрагмента I...Br-Pt в ассоциате $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{-}\alpha$.

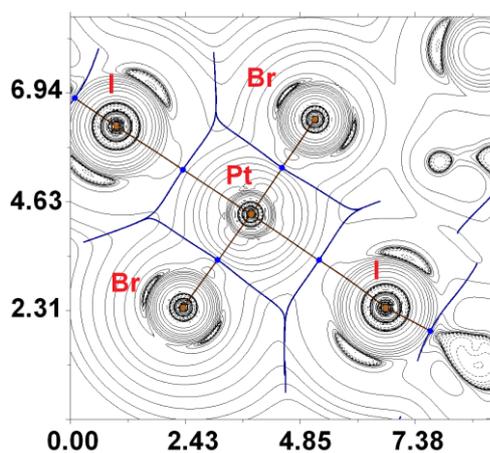


Рисунок 55. Лапласиан электронной плотности для фрагмента I...PtBr₂...I в ассоциате $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{-}\beta$.

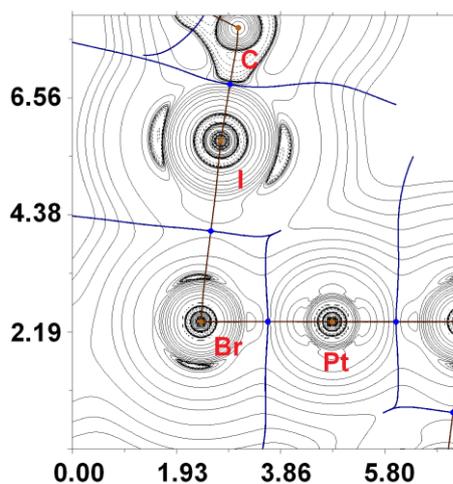


Рисунок 56. Лапласиан электронной плотности для фрагмента I...Br-Pt в ассоциате $2 \cdot 2\text{CH}_3$.

В результате расчётов были обнаружены критические точки связи и энергии соответствующих слабых взаимодействий (энергии галогенных связей находятся в диапазоне 1.6–3.5 ккал/моль, водородных в пределах 1.6–2.5 ккал/моль). Также наглядно продемонстрировано, что атом иода в иодоформе вступает во взаимодействие за счёт σ -дырки, в то время как неподелённые электронные пары находятся в перпендикулярном контакту направлении. Результаты характеристики коротких контактов и энергий некоторых из них приведены в **таблицах 4–7**.

Таблица 4. Параметры и рассчитанные энергии $\text{HI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\text{Br}-\text{Pt}$ галогенных связей.

Структура	C-I \cdots Br-Pt	$d(\text{I}\cdots\text{Br}), \text{Å}$	$\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{I}\cdots\text{Br}-\text{Pt}), ^\circ$	E_{int}^b	E_{int}^c
1•2CH₃-α	C2S-I4S \cdots Br1A-Pt1A	3.4004(11)	178.44(16)	113.80(3)	2.8	2.7
	C2S-I6S \cdots Br1A-Pt1A	3.4525(8)	170.9(2)	105.33(3)	2.5	2.2
	C1S-I2S \cdots Br1-Pt1	3.4189(11)	169.9(2)	114.63(2)	2.8	2.4
	C1S-I3S \cdots Br1-Pt1	3.4543(8)	161.7(3)	110.69(3)	2.8	2.4
1•2CH₃-β	C1S-I1S \cdots Br1-Pt1	3.3569(17)	176.7(2)	112.54(4)	3.1	2.7
	C1S-I2S \cdots Br1-Pt1	3.4349(12)	166.8(3)	98.63(4)	2.8	2.4
	C2S-I5S \cdots Br2-Pt1	3.3878(17)	173.0(2)	113.72(4)	2.8	2.4
	C2S-I6S \cdots Br2-Pt1	3.3941(12)	175.8(3)	106.68(4)	2.8	2.8
2•2CH₃	C1S-I1S \cdots Br1-Pt1	3.3341(19)	173.7(4)	122.66(5)	3.5	2.7
	C1S-I2S \cdots Br1-Pt1	3.4017(17)	176.3(4)	83.77(4)	2.8	2.4
	C1S-I3S \cdots Br1-Pt1	3.6426(14)	151.1(4)	143.53(6)	1.9	1.6
3•0.42CHCl₃ •1.58CH₃	C1S-I4S \cdots Br1-Pt1	3.4486(19)	176.6(3)	91.82(5)		
	C1S-I5S \cdots Br1-Pt1	3.3631(17)	175.5(3)	110.42(5)		
	C1S-I6S \cdots Br1-Pt1	3.4404(18)	173.7(3)	106.39(5)		
	C1S-I3S \cdots Br2-Pt2	3.236(3)	177.63(19)	108.77(5)		
4•2CH₃	C1S-I1S \cdots Br1-Pt1	3.4083(12)	170.5(2)	68.67(3)		
	C1S-I2S \cdots Br1-Pt1	3.4886(12)	168.0(2)	102.85(3)		
	C1S-I3S \cdots Br1-Pt1	3.4239(12)	176.2(2)	118.62(4)		
	Сравнение ^a	3.83 (I \cdots Br)	180	90		

^aСравнение с суммой ван дер Ваальсовых радиусов по Бонди[27] ($R_{\text{vdW}}(\text{Br}) + R_{\text{vdW}}(\text{I})$) и с типичными углами для ГС.

$$^b E_{\text{int}} = -V(\mathbf{r})/2[57]$$

$$^c E_{\text{int}} = E_{\text{int}} = 0.429G(\mathbf{r})[58]$$

Таблица 5. Параметры и рассчитанные энергии $\text{HI}_2\text{C-I}\cdots\text{Pt}$ галогенных связей.

Структура	C-I \cdots Pt	$d(\text{I}\cdots\text{Pt}), \text{Å}$	$\angle(\text{C-I}\cdots\text{Pt}), ^\circ$	E_{int}^b	E_{int}^c
1 •2CH ₃ - α	C2S-I5S \cdots Pt1A	3.4023(5)	172.7(2)	3.1	2.7
1 •2CH ₃ - β	C1S-I3S \cdots Pt1	3.4007(8)	168.9(3)	3.1	2.7
	C2S-I4S \cdots Pt1	3.4673(8)	164.5(3)	2.5	2.4
	Сравнение ^a	3.73	180		

^aСравнение с суммой ван дер Ваальсовых радиусов по Бонди и с типичными углами для ГС.

$$^b E_{\text{int}} = -V(\mathbf{r})/2[57]$$

$$^c E_{\text{int}} = 0.429G(\mathbf{r})[58]$$

Таблица 6. Параметры и рассчитанные энергии $\text{I}_3\text{C-H}\cdots\text{Br-Pt}$ водородных связей.

Структура	C-H \cdots Br-Pt	$d(\text{Br}\cdots\text{H}), \text{Å}$	$d(\text{Br}\cdots\text{C}), \text{Å}$	$\angle(\text{C-H}\cdots\text{Br}), ^\circ$	E_{int}^b	E_{int}^c
1 •2CH ₃ - α	C2S-H2AS \cdots Br1	2.6813(7)	3.602(8)	153.3(4)	2.5	2.2
	C1S-H1AS \cdots Br1	2.8576(6)	3.785(8)	154.4(5)	1.6	1.6
1 •2CH ₃ - β	C1S-H1S \cdots Br2	2.7187(10)	3.56(1)	144.2(5)	2.2	2.2
3 •0.42CHCl ₃ •1.58CHI ₃	C1S-H1SA \cdots Br2	2.8057(12)	3.759(7)	159.7(3)		
	C2S-H2SA \cdots Br2	2.8156(12)	3.802(10)	169.2(8)		
	Сравнение ^a	3.05 (Br \cdots H)	3.55 (Br \cdots C)	120		

^aСравнение с суммой ван дер Ваальсовых радиусов по Бонди и минимальным углом для водородной связи.

$$^b E_{\text{int}} = -V(\mathbf{r})/2[57]$$

$$^c E_{\text{int}} = 0.429G(\mathbf{r})[58]$$

Таблица 7. Параметры и рассчитанные энергии $\text{HI}_2\text{C-I}\cdots\text{I-CHI}_2$ галогенных связей.

Структура	C-I \cdots I-C	$d(\text{I}\cdots\text{I}), \text{Å}$	$\angle(\text{C-I}\cdots\text{I}), ^\circ$	$\angle(\text{I}\cdots\text{I-C}), ^\circ$	E_{int}^b	E_{int}^c
1 •2CH ₃ - α	C1S-I1S \cdots I5S-C2S	3.7601(7)	176.5(3)	84.18(18)	1.9	1.9
3 •0.42CHCl ₃	C1S-I1S \cdots I5S-C2S	3.517(3)	170.86(19)	91.1(3)		
•1.58CH ₃	C1S-I1S \cdots I4S-C2S	3.513(3)	177.26(18)	93.6(3)		
	Сравнение ^a	3.96	180	90		

^aСравнение с суммой ван дер Ваальсовых радиусов по Бонди и с типичными углами для ГС.

$$^b E_{\text{int}} = -V(\mathbf{r})/2[57]$$

$$^c E_{\text{int}} = 0.429G(\mathbf{r})[58]$$

Изоструктурная замена

Полученные аддукты с иодоформом не только предоставляют обширный материал для изучения слабых взаимодействий, но и иллюстрируют возможность изоструктурной замены Cl/Br у металлоцентра. Так, ассоциаты, содержащие в своём составе диметил- (Рис. 57) и диэтилцианамидные (Рис. 58) комплексы платины полностью сохраняют свою структуру при переходе от хлоридных лигандов к бромидным. Характер и параметры слабых взаимодействий практически совпадают, что немаловажно для подтверждения существования галогенной связи с участием металла в случае первого аддукта.

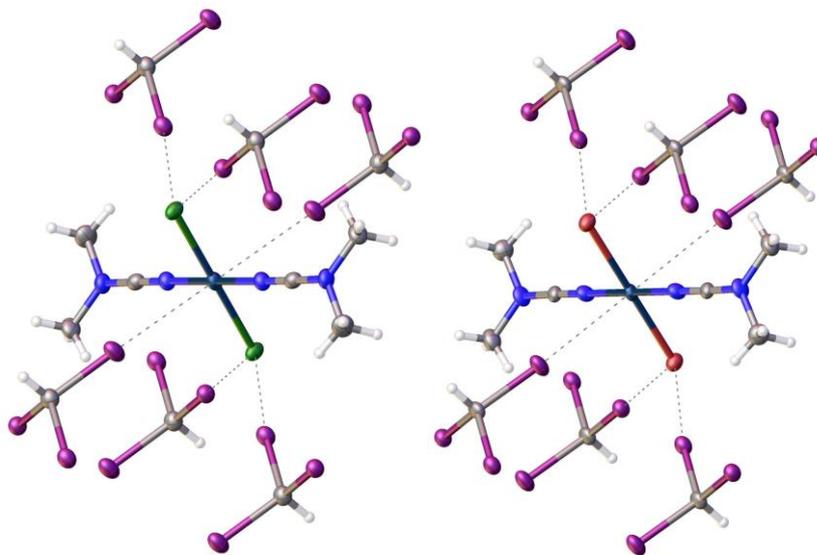


Рисунок 57. Изоструктурные кристаллы ассоциатов $\text{PtX}_2(\text{NCNMe}_2)_2 \cdot 2\text{CHI}_3$
(X = Cl, Br).

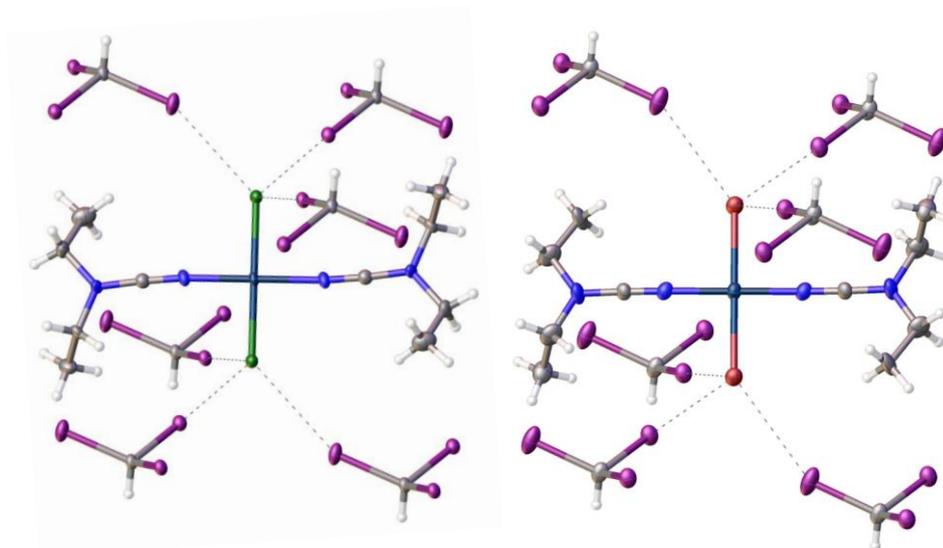


Рисунок 58. Изоструктурные кристаллы ассоциатов $\text{PtX}_2(\text{NCNEt}_2)_2 \cdot 2\text{CHI}_3$
(X = Cl, Br).

Однако получить изоструктурные аналоги в случае с пирролидин- (**Рис. 59**) и пиперидинкарбонитрильными (**Рис. 60**) комплексами в составе аддуктов не удалось. Это возвращает нас к предположению о том, что гибкость заместителей и их пространственное расположение влияют на строение кристаллической фазы не меньше, чем близость электронного строения и формы молекул.

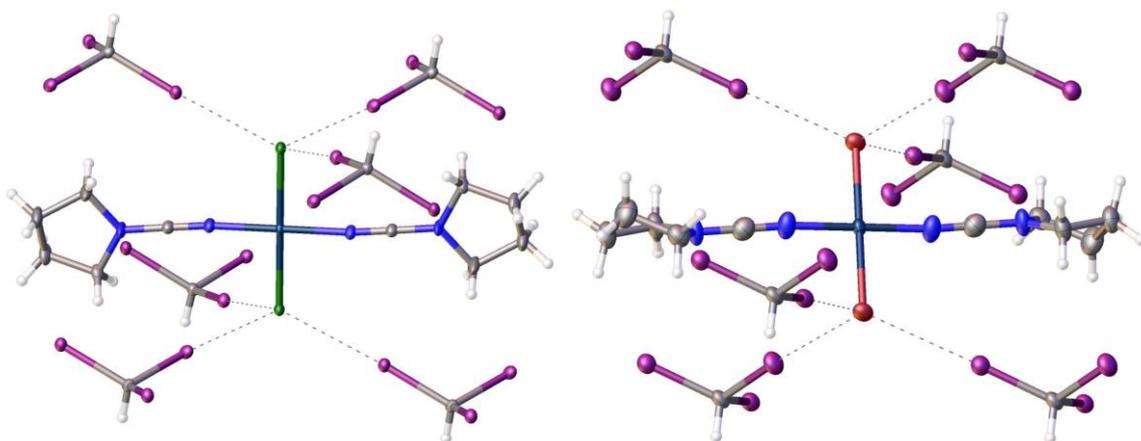


Рисунок 59. Кристаллы ассоциатов $\text{PtX}_2(\text{NCNC}_4\text{H}_8)_2 \cdot 2\text{CHI}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

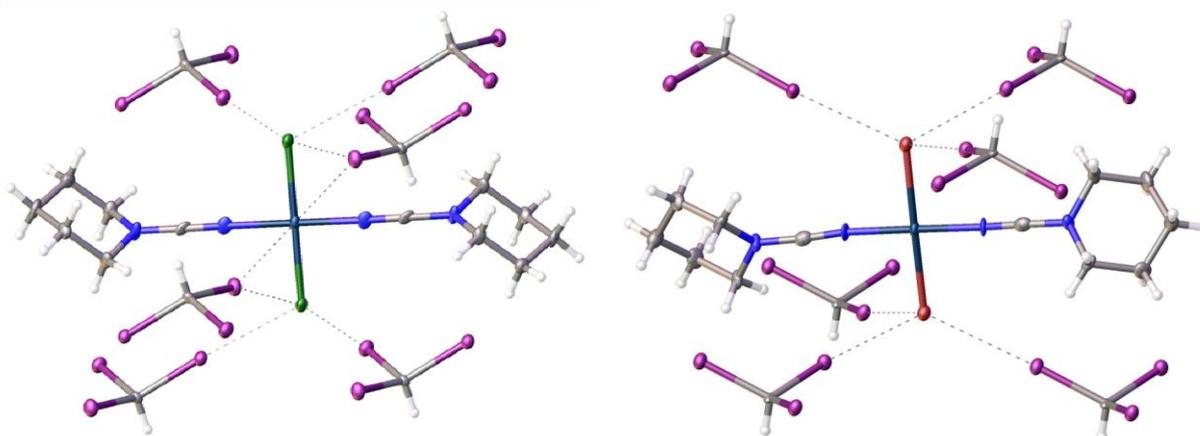


Рисунок 60. Кристаллы ассоциатов $\text{PtX}_2(\text{NCNC}_5\text{H}_{10})_2 \cdot 2\text{CHI}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Отдельного внимания заслуживает аддукт диметилцианамидного бромидного комплекса платины с иодоформом. В результате сокристаллизации из двух различных растворителей были получены структуры, являющиеся во многом сходными, но неэквивалентными (**Рис. 61**). Во-первых, в окружении молекулы комплекса присутствует различное число молекул иодоформа: 6 для кристалла из дихлорметана и 7 для кристалла из нитрометана. Во-вторых, аддукт, полученный из дихлорметана, обладает более высокой симметричностью, к тому же является полным изоструктурным аналогом такого же ассоциата с хлоридными лигандами и

содержит три неэквивалентных коротких контакта, тогда как аддукт, полученный из системы с нитрометаном, содержит шесть неэквивалентных примеров слабых взаимодействий и более низкую симметрию. Несмотря на эти различия, в обоих случаях присутствуют уникальные контакты $I \cdots Pt$, что заставляет предполагать для образования галогенных связей с металлом важность не только эффектов упаковки, но и электронных эффектов, сохраняющихся при изменении структуры и состава кристаллической фазы. В данном случае стоит предполагать сольватационные эффекты и непосредственное влияние растворителя на формирование ассоциата.

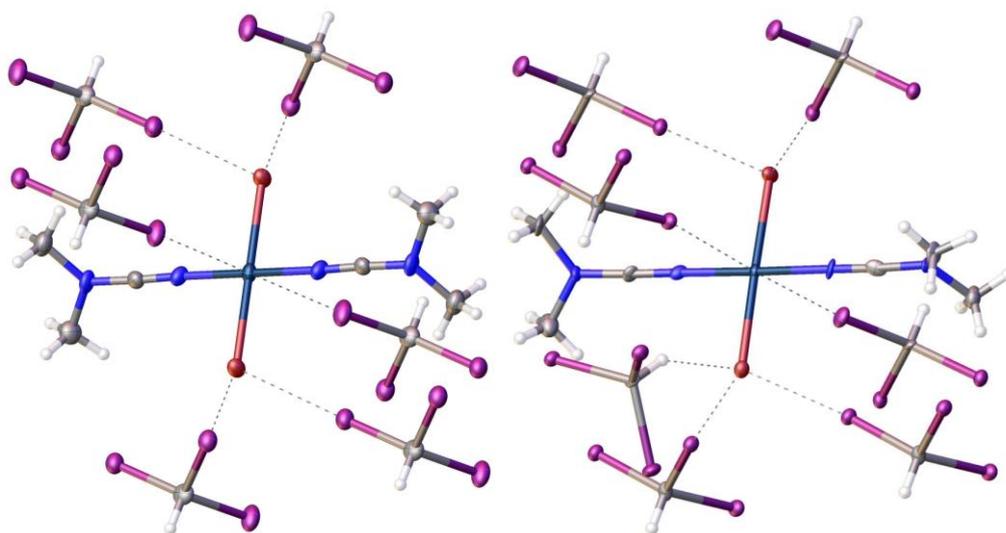


Рисунок 61. Кристаллы ассоциатов $PtBr_2(NCNMe)_2 \cdot 2CH_3NO_2$, полученные из раствора в дихлорметане (слева) и нитрометане (справа).

Выводы

В результате проведённого исследования были получены три новых примера образования галогенных связей с металлом в ассоциатах комплекса $[\text{PtBr}_2(\text{NCNMe}_2)_2]$ с иодоформом $\mathbf{1} \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}\alpha$ и $\mathbf{1} \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}\beta$. При переходе от известных аддуктов $[\text{PtCl}_2(\text{NCNMe}_2)_2] \cdot 2\text{CHI}_3$ и $[\text{PtCl}_2(\text{NCNEt}_2)_2] \cdot 2\text{CHI}_3$ к $\mathbf{1} \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}\alpha$ и $\mathbf{2} \cdot 2\text{CHI}_3$ была реализована изоструктурная замена хлор-бром. Установлено, что выбор растворителя оказывает влияние на кристаллизацию $[\text{PtBr}_2(\text{NCNMe}_2)_2]$ с иодоформом. Во всех аддуктах зафиксированы галогенные связи с бромидом, а также в $\mathbf{1} \cdot 2\text{CHI}_3\text{-}\beta$ и $\mathbf{3} \cdot 0.42\text{CHCl}_3 \cdot 1.58\text{CHI}_3$ – водородные связи с бромидом.

Список сокращений и условных обозначений

ВС – водородная связь;

ГС – галогенная связь;

ИК – инфракрасный;

ПАНТ – 1,3,5,7,9-пентаазанона-1,3,6,9-тетраенат;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ТСХ – тонкослойная хроматография;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

АИМ – теория атомов в молекулах;

DFT – теория электронной плотности;

ИК:

сл. – полоса слабой интенсивности;

ср. – полоса средней интенсивности;

ЯМР:

сингл. – синглет;

трипл. – триплет;

кварт. – квартет;

мультип. – мультиплет;

ушир. – уширенный сигнал.

Список литературы

1. Cavallo G. et al. The Halogen Bond // Chem. Rev. American Chemical Society, 2016. Vol. 116, № 4. P. 2478–2601.
2. Gilday L.C. et al. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry // Chem. Rev. 2015. Vol. 115, № 15, SI. P. 7118–7195.
3. Ho P.S. Halogen Bonding I: Impact on Materials Chemistry and Life Sciences. 2015. 241-276 p.
4. Landenberger K.B., Bolton O., Matzger A.J. Energetic-Energetic Cocrystals of Diacetone Diperoxide (DADP): Dramatic and Divergent Sensitivity Modifications via Cocrystallization // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137, № 15. P. 5074–5079.
5. Sivchik V. V et al. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex // Angew. Chemie-International Ed. Wiley-V C H Verlag GMBH, 2015. Vol. 54, № 47. P. 14057–14060.
6. Desiraju G.R. et al. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) // Pure Appl. Chem. Walter de Gruyter GMBH, 2013. Vol. 85, № 8. P. 1711–1713.
7. Bundhun A. et al. Trends in sigma-hole strengths and interactions of F3MX molecules (M = C, Si, Ge and X = F, Cl, Br, I) // J. Mol. Model. Springer, 2013. Vol. 19, № 7. P. 2739–2746.
8. Clark T. et al. Halogen bonding: the sigma-hole // J. Mol. Model. Springer, 2007. Vol. 13, № 2. P. 291–296.
9. Bertani R. et al. Halogen bonding in metal-organic-supramolecular networks // Coord. Chem. Rev. Elsevier Science SA, 2010. Vol. 254, № 5–6, SI. P. 677–695.
10. Bokach N.A., Kukushkin V.Y. Coordination chemistry of dialkylcyanamides: Binding properties, synthesis of metal complexes, and ligand reactivity // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257, № 15. P. 2293–2316.
11. Ziao N. et al. Amino and cyano N atoms in competitive situations: which is the best hydrogen-bond acceptor? A crystallographic database investigation // Acta Crystallogr. Sect. B. 2001. Vol. 57, № 6. P. 850–858.

12. Anisimova T.B. et al. Trans-ligand-dependent arrangement (bent or linear) of PtII-bound dialkylcyanamide ligands: Molecular structure of trans-dichloro(dimethylcyanamide)(dimethyl sulfoxide)platinum(II) // *J. Mol. Struct.* 2011. Vol. 1005, № 1. P. 141–143.
13. Albertin G. et al. Preparation of diethylcyanamide and cyanoguanidine complexes of manganese and rhenium // *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 767. P. 83–90.
14. Albertin G. et al. Preparation and reactivity towards hydrazines of bis(cyanamide) and bis(cyanoguanidine) complexes of the iron triad // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 43, № 19. P. 7314–7323.
15. Andrusenko E. V. et al. Nickel(II) complexes featuring dialkylcyanamide ligands: Synthetic and structural studies // *Inorganica Chim. Acta.* 2014. Vol. 423. P. 307–312.
16. Andrusenko E. V. et al. Three-dimensional hydrogen bonding network in the structures of (dimethylcyanamide)cobalt(II) complexes // *Inorganica Chim. Acta.* 2016. Vol. 447. P. 142–149.
17. Smirnov A.S. et al. Novel (cyanamide)ZnII complexes and zinc(ii)-mediated hydration of the cyanamide ligands // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 43, № 42. P. 15798–15811.
18. Bokach N.A. et al. Hydrolytic Metal-Mediated Coupling of Dialkylcyanamides at a Pt(IV) Center Giving a New Family of Diimino Ligands // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2003. Vol. 42, № 23. P. 7560–7568.
19. Wang Q. et al. Facile base-free addition of methanol to Pt-II-activated nitriles. X-ray structure of a platinum(II) complex bearing unsymmetrical N-bound urea // *Inorganica Chim. Acta. Elsevier Science SA*, 2012. Vol. 383. P. 190–193.
20. Tyan M.R. et al. Facile cyanamide-ammonia coupling mediated by cis- and trans-[PtIII2] centers and giving metal-bound guanidines // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2008. № 38. P. 5178–5188.
21. Gushchin P. V et al. A Novel Reactivity Mode for Metal-Activated Dialkylcyanamide Species: Addition of N,N'-Diphenylguanidine to a cis-(R₂NCN)₂PtII Center Giving an Eight-Membered Chelated Platinoguanidine // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2009. Vol. 48, № 6. P. 2583–2592.

22. Anisimova T.B. et al. Push-Pull Nitrile Ligands Exhibit Specific Hydration Patterns // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2010. Vol. 39, № 44. P. 10790–10798.
23. Ivanov D.M. et al. Platinum(II)-Mediated Double Coupling of 2,3-Diphenylmaleimidine with Nitrile Functionalities To Give Annulated Pentaazonatetraenate (PANT) Systems // *Eur. J. Inorg. Chem. Wiley-VCH Verlag*, 2016. Vol. 2016, № 10. P. 1480–1487.
24. Bokach N.A., Kuznetsov M.L., Kukushkin V.Y. 1,3-Dipolar cycloaddition of nitrene-type dipoles to uncomplexed and metal-bound substrates bearing the CN triple bond // *Coord. Chem. Rev.* 2011. Vol. 255, № 23. P. 2946–2967.
25. Ivanov D.M. et al. Halogen bonding between metal centers and halocarbons // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52, № 32.
26. Rosokha S. V, Vinakos M.K. Hybrid Network Formation via Halogen Bonding of the Neutral Bromo-Substituted Organic Molecules with Anionic Metal-Bromide Complexes // *Cryst. Growth Des. American Chemical Society*, 2012. Vol. 12, № 8. P. 4149–4156.
27. Bondi A. Van der Waals volumes + radii // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1964. Vol. 68, № 3. P. 441-.
28. Zordan F., Brammer L., Sherwood P. Supramolecular chemistry of halogens: Complementary features of inorganic (M-X) and organic (C-X) halogens applied to M-X center dot center dot center dot X-C halogen bond formation // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2005. Vol. 127, № 16. P. 5979–5989.
29. Metrangolo P., Resnati G. Type II halogen•••halogen contacts are halogen bonds // *IUCrJ.* 2014. Vol. 1, № 1. P. 5–7.
30. Zordan F., Brammer L. M-X•••X-C halogen-bonded network formation in MX₂(4-halopyridine)₂ complexes (M = Pd, Pt; X = Cl, I; X' = Cl, Br, I) // *Cryst. Growth Des. American Chemical Society*, 2006. Vol. 6, № 6. P. 1374–1379.
31. Afanasenko A.M. et al. Halogen and hydrogen bonding in cis-dichlorobis(propionitrile)platinum(II) chloroform monosolvate // *Zeitschrift fur Krist. Mater. Walter de Gruyter GMBH*, 2016. Vol. 231, № 7. P. 435–440.

32. Ivanov D.M. et al. A family of heterotetrameric clusters of chloride species and halomethanes held by two halogen and two hydrogen bonds // *CrystEngComm*. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 28. P. 5278–5286.
33. Sureshan K.M. et al. A highly selective host-guest system formed and stabilized due to concerted halogen...oxygen and C-H...O non-bonded interactions: X-ray structures of racemic 1,2,3,4,5-penta-O-benzoyl-6-O-tosyl // *Chem. Commun.* Royal Soc Chemistry, 2001. № 10. P. 881–882.
34. Westra A.N. et al. Reactions of halogens with Pt(ii) complexes of N-alkyl- and N,N-dialkyl-N[prime or minute]-benzoylthioureas: oxidative addition and formation of an I₂ inclusion compound // *Dalt. Trans.* The Royal Society of Chemistry, 2005. № 12. P. 2162–2172.
35. Gossage R.A. et al. Models for the initial stages of oxidative addition. Synthesis, characterization, and mechanistic investigation of eta(1)-I-2 organometallic ``pincer{''} complexes of platinum. X-ray crystal structures of $[Pt(C_6H_3(CH_2NMe_2)_2)_2(eta(1)-I)_2]$ and exo- // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1999. Vol. 121, № 11. P. 2488–2497.
36. Rogachev A.Y., Hoffmann R. Iodine (I₂) as a Janus-Faced Ligand in Organometallics // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2013. Vol. 135, № 8. P. 3262–3275.
37. Bock H., Holl S. Interaction in molecular crystals, 167 . Crystallization and structure determination of sigma-donor/acceptor complexes between 1,4-dioxane and the polyiodine molecules I-2, I₂C=CI₂, (IC)(4)S and (IC)(4)NR (R = H, CH₃) // *Zeitschrift für Naturforsch. Sect. B.* Verlag Z Naturforsch, 2001. Vol. 56, № 2. P. 111–121.
38. Bjorvatten T., Hassel O. Crystal structure of 1 - 3 addition compound iodoform-quinoline // *Acta Chem. Scand.* 1962. Vol. 16, № 2. P. 249-.
39. Bjorvatten T., Hassel O. Crystal structure of 1 - 1 addition compound dithiane-iodoform // *Acta Chem. Scand.* 1961. Vol. 15, № 7. P. 1429-.
40. Bjorvatten T. Crystal structure of 2 - 1 addition compound iodoform -1,4-diselenane, (CHI₃)₂•C₄H₈Se₂ // *Acta Chem. Scand.* 1963. Vol. 17, № 8. P. 2292-.

41. Bertolotti F., Gervasio G. Crystal structure of iodoform at 106K and of the adduct $\text{CHI}_3 \cdot 3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})$. Iodoform as a building block of co-crystals // *J. Mol. Struct.* 2013. Vol. 1036. P. 305–310.
42. Wolstenholme D.J. et al. A Topological Investigation of the Nonlinear Optical Compound: Iodoform Octasulfur // *J. Phys. Chem. A. American Chemical Society*, 2006. Vol. 110, № 46. P. 12636–12643.
43. Dumont W.W. et al. Destructive or cooperative attack of iodide anions on alkyltriiodophosphonium cations - elimination of iodine in solution and layer structures in the solid state // *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 33, № 7. P. 1502–1505.
44. Dahl T., Hassel O. Solid adducts of hexamethylenetetramine and trihalogenomethanes - crystal structure of 1-1 iodoform compound // *Acta Chem. Scand.* 1970. Vol. 24, № 2. P. 377-.
45. Bock H., Holl S. Interaction in molecular crystals, 168 . sigma-donor/acceptor complexes ($\text{HClI}_3 \dots \text{X}^-$) ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) of triiodomethane in tetraphenylphosphonium halides // *Zeitschrift fur Naturforsch. Sect. B.* 2001. Vol. 56, № 2. P. 152–163.
46. Hartl H., Steidl S. Crystal-structure of trans-bis-(isothiocyanato)tetrakis(pyridine)cobalt(2)-diiodoform - $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHI}_3$ // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1980. Vol. 36, № JAN. P. 65–69.
47. Nassimbeni L.R., Niven M.L., Sucling A.P. Studies in Werner clathrates and secondary bonding to halogenated guest molecules // *Inorganica Chim. Acta.* 1989. Vol. 159, № 2. P. 209–217.
48. Yufit D.S. et al. Trimethyltrioxane (Paraldehyde) and Its Halomethanes Complexes: Crystallization, Structures, and Analysis of Packing Motifs // *Cryst. Growth Des.* American Chemical Society, 2014. Vol. 14, № 9. P. 4303–4309.
49. Sureshan K.M. et al. A highly selective host-guest system formed and stabilized due to concerted halogen...oxygen and C-H...O non-bonded interactions: X-ray structures of racemic 1,2,3,4,5-penta-O-benzoyl-6-O-tosyl myo-inositol-dihalometh // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, 2001. № 10. P. 881–882.

50. Zordan F., Brammer L., Sherwood P. Supramolecular Chemistry of Halogens: Complementary Features of Inorganic (M–X) and Organic (C–X[⋙]) Halogens Applied to M–X[⋙]–X[⋙]–C Halogen Bond Formation // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2005. Vol. 127, № 16. P. 5979–5989.
51. Ivanov D.M. et al. H₂C(X)–X[⋙]–X[⋙]– (X = Cl, Br) Halogen Bonding of Dihalomethanes // *Cryst. Growth Des. American Chemical Society*, 2017. Vol. 17, № 3. P. 1353–1362.
52. Johnson M.T. et al. Neutral Organometallic Halogen Bond Acceptors: Halogen Bonding in Complexes of PCPPdX (X = Cl, Br, I) with Iodine (I₂), 1,4-Diiodotetrafluorobenzene (F₄DIBz), and 1,4-Diiodooctafluorobutane (F₈DIBu) // *Cryst. Growth Des. American Chemical Society*, 2012. Vol. 12, № 1. P. 362–368.
53. Awwadi F.F. et al. The Electrostatic Nature of Aryl–Bromine–Halide Synthons: The Role of Aryl–Bromine–Halide Synthons in the Crystal Structures of the trans-Bis(2-bromopyridine)dihalocopper(II) and trans-Bis(3-bromopyridine)dihalocopper(II) Complexes // *Cryst. Growth Des. American Chemical Society*, 2006. Vol. 6, № 8. P. 1833–1838.
54. Mukherjee A., Tothadi S., Desiraju G.R. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different // *Acc. Chem. Res. American Chemical Society*, 2014. Vol. 47, № 8. P. 2514–2524.
55. Brammer L., Espallargas G.M., Adams H. Involving metals in halogen-halogen interactions: second-sphere Lewis acid ligands for perhalometallate ions (M–X[⋙]–X[⋙]–C) // *CrystEngComm. Royal Soc Chemistry*, 2003. Vol. 5. P. 343–345.
56. Arunan E. et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) // *Pure Appl. Chem. Walter de Gruyter GMBH*, 2011. Vol. 83, № 8. P. 1637–1641.
57. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements // *Theor. Chem. Acc. Springer*, 2008. Vol. 120, № 1–3. P. 215–241.
58. Vener M. V et al. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // *J. Comput. Chem. Wiley-Blackwell*, 2012. Vol. 33, № 29. P. 2303–2309.