

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ИВАНОВ ДАНИИЛ МИХАЙЛОВИЧ

ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ПЛАТИНЫ(II)

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2017 г.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: *чл.-корр. РАН, профессор*
Кукушкин Вадим Юрьевич

Официальные оппоненты: *доктор химических наук, профессор, зам. директора по научной работе*
Лапшин Андрей Евгеньевич, ФГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук»

кандидат химических наук, доцент

Фишер Андрей Игоревич, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)»

Защита состоится 25.05.2017 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Россия, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 41/43, Санкт-Петербургский государственный университет, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан __. __. 2017 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Шугуров С. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Галогенные связи (ГС) – один из наиболее активно изучающихся в последние годы типов нековалентных взаимодействий, которые, наряду с водородными связями (ВС), металлофильными взаимодействиями и π -стекингом, успешно применяются для кристаллохимического дизайна (или т. н. инженерии кристаллов), построении супрамолекулярных систем и создании материалов с регулируемыми функциональными свойствами. Определение галогенной связи было дано ИЮПАК только в 2013 году, и в последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с этой тематикой.

Галогенметаны являются одним из наиболее перспективных классов доноров ГС. Хотя проведено множество исследований ГС для ряда соединений этого класса, таких, как тетрабромметан, иодоформ и бромформ, для других галогенметанов, менее склонных образовывать ГС, такие работы единичны. В частности, использование хлороформа, дихлорметана и дибромметана в качестве доноров ГС и «строительных блоков» в кристаллохимическом дизайне является малоисследованной областью химии.

Большинство работ, нацеленных на изучение ГС, посвящено направленному связыванию неорганических анионов или молекул органических соединений, не содержащих металл, за счёт нековалентных взаимодействий этого типа. Однако в последнее время всё большее внимание уделяется изучению ГС с участием комплексов металлов. Благодаря набору уникальных химических, магнитных и фотофизических свойств этих соединений образование ГС может быть использовано для создания материалов с практически значимыми свойствами.

Особое место среди акцепторов ГС на основе координационных соединений выступают комплексы платины(II). Именно на примере соединений платины(II) было впервые зафиксировано увеличение квантового выхода люминесценции в твёрдой фазе, обусловленное образованием ГС с комплексом выступающим в качестве акцептора ГС. Кроме того, при изучении комплексов платины(II) была сформулирована задача поиска ГС с участием металлоцентра. Исследования пинцерных комплексов платины(II) с хелатным центром типа NCN показали потенциальную возможность образования связей, в которых атом платины выступает в качестве основания Льюиса. Среди кислот Льюиса для таких связей был изучен и молекулярный иод – классический донор ГС. Однако как экспериментальные, так и теоретически рассчитанные параметры взаимодействия $I-I \leftarrow Pt$ свидетельствуют о том, что природа этого взаимодействия ближе к координационной связи.

Исследования в данной области вплотную подвели к вопросу о возможности образования ГС с участием металлоцентра в качестве основания Льюиса.

Общая фундаментальная цель данной работы – выявить ГС с металлоцентром. В качестве доноров ГС в данной работе были выбраны галогенметаны, так как они являются доступными и полифункциональными донорами ГС, а некоторые из них могут быть одновременно и донорами водородных связей (ВС). В качестве акцепторов ГС были выбраны плоскоквадратные комплексы платины(II) с хлоридными и *N*-донорными лигандами (диалкилцианамиды и 1,3,5,7,9-пентаазанона-1,3,6,8-тетраенаты (PANT)), которые подходят для данного исследования как с точки зрения электронных, так и стерических эффектов. В связи с выбором объектов были поставлены следующие задачи:

1. Синтез исходных *bis*-нитрильных и PANT комплексов платины(II);
2. Изучение образования ГС дихлорметана и дибромметана с некоординированными хлоридами и бромидами;
3. Исследование сокристаллизации дихлорметана, дибромметана, хлороформа и бромформа с хлоридными PANT комплексами платины(II) и выявление нековалентных взаимодействий в этих сольватах;
4. Изучение сокристаллизации *bis*-диалкилцианамидных комплексов платины(II) с иодоформом и идентификация ГС в этих ассоциатах.

Научная новизна:

- Обнаружено, что хлоридные комплексы платины(II) могут образовывать ГС с галогенметанами как через хлоридный лиганд, так и через металлоцентр, выступающий при образовании таких связей в качестве основания Льюиса;
- Показана возможность образования бифуркатных галогенных связей с одновременным участием платины(II) и координированного к ней хлоридного лиганда в качестве акцепторов ГС;
- Обнаружено, что даже такие слабые доноры ГС, как дихлорметан и дибромметан, образуют ГС как со свободным, так и с координированным к платине хлоридом;
- Представлены первые примеры образования галогенных связей дибромметан–бромид и хлороформа с хлоридным лигандом в комплексах платины(II);
- Выявленные новые типы ГС между галогенметаном и хлоридным лигандом использованы для создания нового семейства супрамолекулярных гетеротетрамерных кластеров со структурным звеном $(R-Cl)_2 \cdot \{\mu_{H,Cl}-CHR'X_2\}_2$, составляющие которых объединены двумя ГС и двумя ВС;

- Разработан новый метод синтеза хлоридных 1,3,5,7,9-пентаазанона-1,3,6,8-тетраенатных комплексов платины(II), заключающийся в сочетании двух нитрильных лигандов с 2,3-дифенилмалеимидином, промотируемом платиной(II);

- Получил развитие метод изоструктурной замены Cl/Br как в доноре, так и в акцепторе ГС, являющийся эмпирическим способом предсказания структур кристаллов и позволяющий создавать серии супрамолекулярных структур с близкими геометрическими параметрами.

Практическая ценность. Показано, что молекулы галогенметанов являются перспективными «строительными блоками» для создания супрамолекулярных систем, кристаллохимического дизайна, и в конечном счёте в создании функциональных материалов.

Методика эксперимента и используемое оборудование. Идентификацию всех выделенных соединений осуществляли на основании данных перечисленных ниже физико-химических методов. Инфракрасные спектры в области $4000\text{--}250\text{ см}^{-1}$ были записаны на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige-21 в образцах, таблетированных с KBr. Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ в CDCl_3 были записаны на приборе Bruker 400 МГц Avance при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$; градуировка спектра проводилась относительно сигнала ядер дейтерия.¹ Масс-спектры высокого разрешения были получены на приборе Bruker micrOTOF, оборудованном электрораспылительной ионизацией (ЭСИ).² Элементный анализ на азот, водород и углерод был проведён на элементном анализаторе Euro EA3028-NT методом сжигания вещества в токе кислорода.³ Тонкослойную хроматографию проводили на алюминиевых пластинах Silufol UV254 с люминесцентным покрытием. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился лично диссертантом, сотрудниками ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ, к.х.н. И. В. Ананьевым (ИНЭОС РАН, Москва), а также проф. М. Хаукка (Университет Ювяскюля, Финляндия). Изучение фотофизических свойств было проведено проф. П.-Т. Чоу с сотр. (Национальный университет Тайваня). Синтез диаминокарбеновых комплексов палладия(II) осуществлён к.х.н. М. А. Кинжаловым, а теоретические расчёты проведены к.х.н. А. С. Новиковым.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа была выполнена на кафедре физической органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (2014–2016 гг.) при финансовой поддержке РФФ (грант 14-13-00060) и РФФИ (гранты 15-03-01563-а и 16-33-00212).

¹ Регистрация спектров производилась в РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования» СПбГУ.

² Регистрация спектров производилась в РЦ «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

³ Анализ проводился в РЦ «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Основные по Льюису свойства хлоридных комплексов платины(II) при образовании ГС и ВС, обусловленные как хлоридными лигандами, так и самим металлоцентром;
2. Идентификация ГС с металлоцентром при участии различных галогенметанов как доноров ГС;
3. Идентификация бифуркатных ГС с участием металла и галогенметана;
4. Галогенметаны как доноры ГС и ВС и «строительные блоки» для супрамолекулярной организации;
5. Двойное сочетание нитрилов и 2,3-дифенилмалеимида, промотируемое платиной(II).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: *IX International Conference of Young Scientists on Chemistry «Mendeleev- 2015»*, (Санкт-Петербург, 2015) и *Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016»*, (Санкт-Петербург, пос. Репино, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в международных журналах и 4 тезисов докладов.

Объём и структура работы. Диссертационная работа объёмом 99 страниц машинописного текста состоит из семи глав, содержащих 29 рисунков, 5 схем и 12 таблиц, списка сокращений и списка литературы, включающего 155 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Сочетание двух нитрильных лигандов с 2,3-дифенилмалеимидом, промотируемое платиной(II). Взаимодействие комплексов *транс*-[PtCl₂(NCR)₂] (R = Et **1**, ⁿPr **2**, ^tBu **3**, CH₂Ph **4**, Ph **5**, *n*-CF₃C₆H₄ **6**, NMe₂ **7**, NEt₂ **8**, N(CH₂)₅ **9**) с 2,5 эквивалентами 2,3-дифенилмалеимида (**Imd**) при комнатной температуре в течение 5 мин (R = *n*-CF₃C₆H₄ **6**, NMe₂ **7**, NEt₂ **8**, N(CH₂)₅ **9**) или 14 ч (R = Et **1**, ⁿPr **2**, ^tBu **3**, CH₂Ph **4**, Ph **5**) приводит к 1,3,5,7,9-пентаазано-1,3,6,8-тетраенатным (PANT) комплексам [PtCl{HN=C(R)N=CN(C(Ph)=C(Ph))C=NC(R)=NH}] (**Схема 1**; R = Et **11**, ⁿPr **12**, ^tBu **13**, CH₂Ph **14**, Ph **15**, *n*-CF₃C₆H₄ **16**, NMe₂ **17**, NEt₂ **18**, N(CH₂)₅ **19**). Препаративные выходы продуктов после колоночной хроматографии составляют 52–64%.

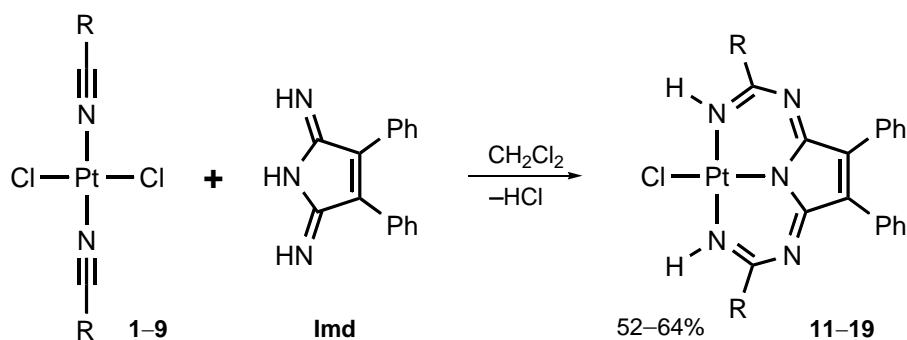


Схема 1. Реакция комплексов 1–9 с **Imd**.

Показано, что исходный имидин **Imd** не реагирует со свободными нитрилами в условиях проведения реакции, что позволяет отнести реакцию образования PANT комплексов к металлопрототируемым. Металлоцентр Pt^{II} в такой реакции выступает, с одной стороны, в качестве активатора тройной связи $\text{C} \equiv \text{N}$ координированного нитрила и, с другой стороны, в качестве темплатного центра и стабилизатора конечного PANT лиганда за счёт хелатного эффекта.

Строение всех полученных соединений **11–19** было подтверждено с помощью комплекса физико-химических методов анализа, а структура пяти из них (**11**, **12**, **16**, **17** и **18**) была изучена в твёрдой фазе с помощью монокристаллического РСА (**Рис. 1**).

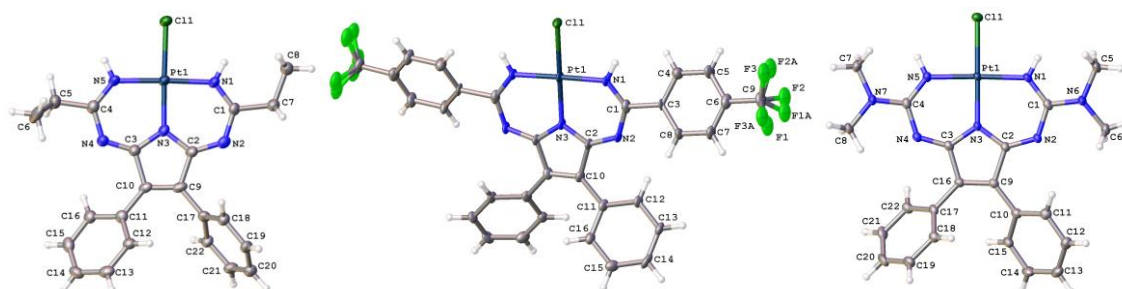


Рис. 1 Молекулярная структура соединений **11** (слева), **16** (по центру) и **17** (справа) с нумерацией атомов. Термические эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

Фотофизические свойства комплексов $[\text{PtCl}(\text{PANT})]$ были изучены на трёх представительных примерах – **11** ($\text{R} = \text{Et}$), **16** ($\text{R} = n\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) и **19** ($\text{R} = \text{N}(\text{CH}_2)_5$). Установлено, что эти соединения люминесцентны, и эмиссия наблюдается в диапазоне от 700 до 900 нм с относительно низким квантовым выходом. По своим фотофизическим свойствам PANT комплексы напоминают фталоцианины платины(II).

Галогенные связи дихлорметана и дибромметана с некоординированными галогенидами. В ходе исследования продуктов сочетания *бис*-изоцианидных комплексов палладия(II) и бензол-1,2-диаминов (1:1) в научной группе В. Ю. Кукушкина была обнаружена высокая склонность подобных комплексов кристаллизоваться с образованием

сольватов с дихлорметаном. Поэтому один из таких комплексов **20** (Рис. 2) был использован в качестве «строительного блока» для изучения галогенных связей между дихлорметаном и хлоридным противоионом. Показано, что **20** сокристаллизуется с CH_2Cl_2 с образованием сольвата $\mathbf{20}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, содержащего два типа ранее неизвестных ГС $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})\text{---}\text{Cl}^-\cdots\text{Cl}^+$ с хлоридным анионом (Рис. 3, **a1** и **a2**).

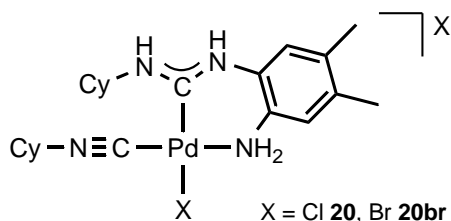


Рис. 2 Структура комплексов **20br** и **20**.

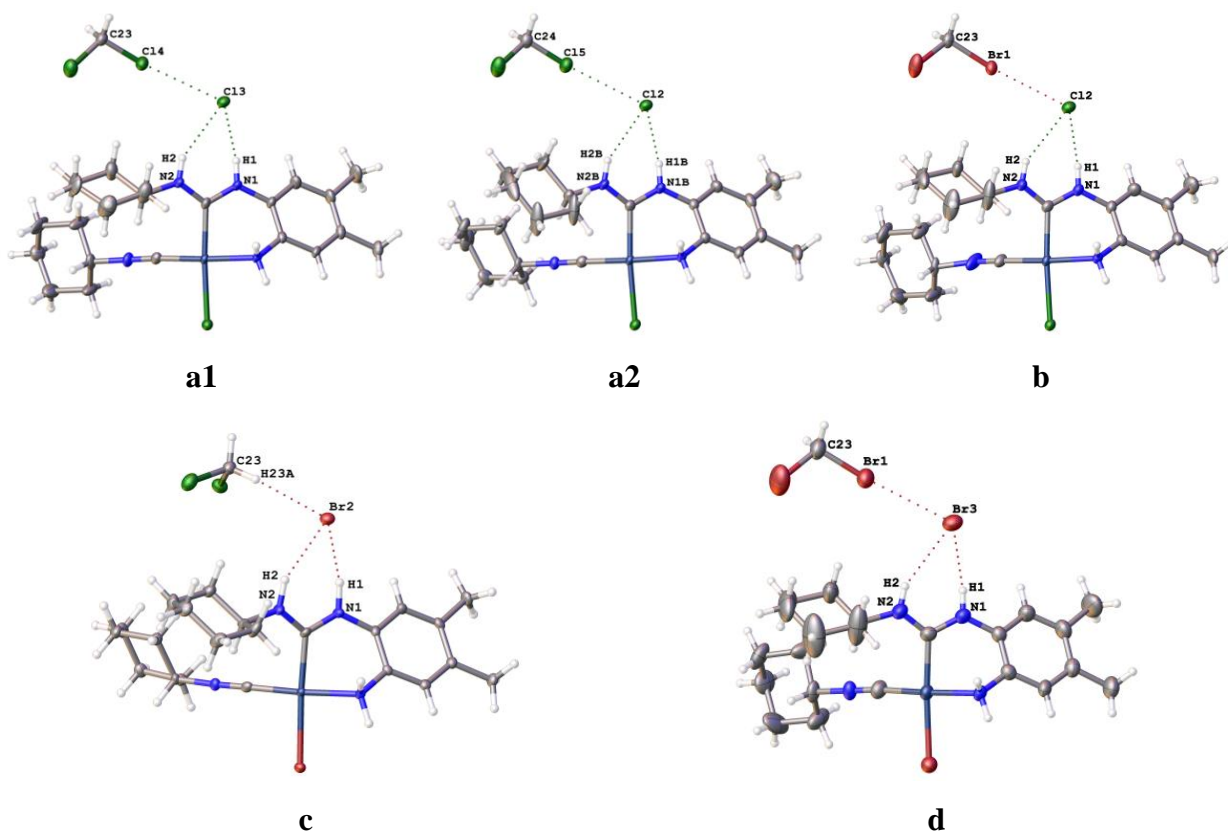


Рис. 3 Два типа ГС $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})\text{---}\text{Cl}^-\cdots\text{Cl}^+$ в сольвате $\mathbf{20}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**a1**, **a2**). ГС $\text{H}_2\text{C}(\text{Br})\text{---}\text{Br}^-\cdots\text{Cl}^+$ в сольвате $\mathbf{20}\cdot\text{CH}_2\text{Br}_2$ (**b**). ВС $\text{Cl}_2\text{C}(\text{H})\text{---}\text{H}^-\cdots\text{Br}^+$ в сольвате $\mathbf{20br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**c**). ГС $\text{H}_2\text{C}(\text{Br})\text{---}\text{Br}^-\cdots\text{Br}^+$ в сольвате $\mathbf{20br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}_2$ (**d**).

Комплекс **20** был также успешно сокристаллизован с CH_2Br_2 , образуя сольват $\mathbf{20}\cdot\text{CH}_2\text{Br}_2$. Хотя параметры кристаллических ячеек двух сольватов существенно различаются, взаимное расположение молекул растворителя, комплексных катионов и хлоридных

анионов в нём оказалось близким к тому, что наблюдалось в сольвате $20 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Рис. 3, b). Отметим, что две позиции каждого типа частиц, составляющих кристалл, оказались «вырожденными» по сравнению с наблюдаемыми позициями в $20 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Таким образом, был обнаружен только один тип ГС $\text{H}_2\text{C}(\text{Br})-\text{Br} \cdots \text{Cl}^-$.

Для изучения аналогичных галогенных связей с бромидом был получен комплекс **20br** (Рис. 2). Его сокристаллизация с CH_2Cl_2 и CH_2Br_2 привела к образованию сольватов $20\text{br} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $20\text{br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$. В последнем случае были идентифицированы ГС $\text{H}_2\text{C}(\text{Br})-\text{Br} \cdots \text{Br}^-$ (Рис. 3, d), однако в $20\text{br} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ вместо галогенных связей были обнаружены водородные связи $\text{Cl}_2\text{C}(\text{H})-\text{H} \cdots \text{Br}^-$ (Рис. 3, c) из-за иного, нежели во всех других сольватах, расположения молекулы растворителя относительно галогенида.

Образование всех типов галогенных связей $\text{H}_2\text{C}(\text{X})-\text{X} \cdots \text{X}^-$ было подтверждено теоретически, и оценка их энергий для экспериментальной геометрии составляет 1.9–2.7 ккал/моль.

Гетеротетрамеры с участием PANT комплексов и галогенметанов. Хлоридные PANT комплексы платины(II) **13** и **15** сокристаллизуются с галогенметанами, образуя сольваты $13 \cdot 1\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $13 \cdot 1\frac{2}{5}\text{CH}_2\text{Br}_2$ и $15 \cdot \text{CHCl}_3$. В составе этих сольватов были обнаружены необычные гетеротетрамерные кластеры $(13)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$, $(13)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Br}_2)_2$ и $(15)_2 \cdot (\text{CHCl}_3)_2$ (Рис. 4). В них молекулы комплексов и молекулы галогенметанов связываются парой ГС $\text{C}-\text{X} \cdots \text{Cl}-\text{Pt}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и парой ВС $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}-\text{Pt}$. Кластеры с участием молекул **13** изоструктурны, являясь примером изоморфизма Cl/Br.

Теоретический расчёт с оптимизацией для изолированных гетеротетрамерных кластеров $(13)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$, $(13)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Br}_2)_2$ и $(15)_2 \cdot (\text{CHCl}_3)_2$ подтвердил наличие межмолекулярных взаимодействий. Оценочная энергия ГС составила 0.9–2.7 ккал/моль, а ВС 0.9–3.0 ккал/моль. Анализ диссертантом всей доступной информации из Кембриджской кристаллографической базы данных (CCDC; данные вплоть до начала 2016 г.) по гетеротетрамерным кластерам позволил выявить 26 кластеров типа **A** (Рис. 5) с хлороформом и 7 кластеров того же типа с дихлорметаном. В большинстве случаев кластеры являются центросимметричными, а фрагменты R–Cl относятся к хлоридным комплексам металлов со связью $[\text{M}]-\text{Cl}$. Было также обнаружено 8 кластеров типа **B** (Рис. 5) со свободными хлоридами и хлороформом, а также 3 аналогичных кластера с дихлорметаном. Кроме того, ещё одна тетрамерная структура была обнаружена в кристалле 1,8-экзо-9,10,11-пентахлорпентацикло[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{4,10}]-додекан-5-она, в которой одна и та же молекула играет роль кислоты и основания Льюиса при образовании нековалентных взаимодействий.

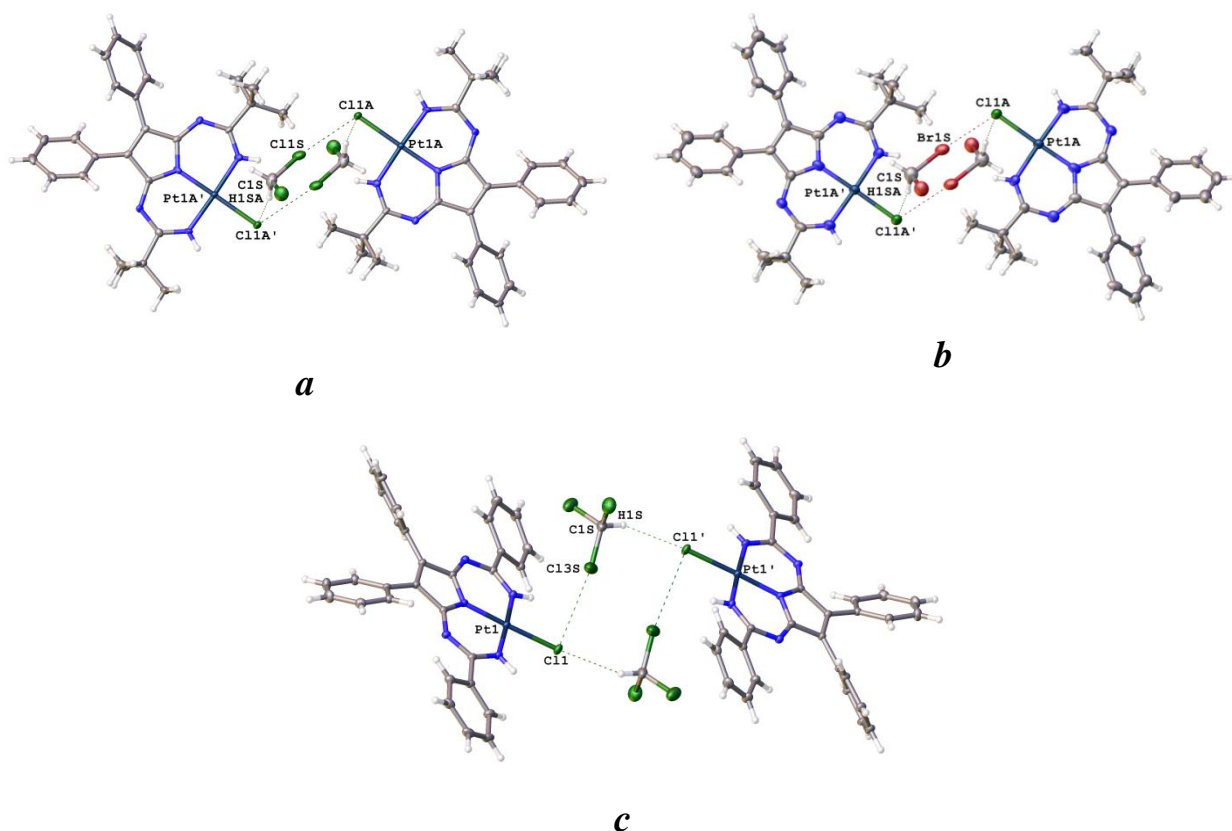


Рис. 4 Галогенные и водородные связи в составе изоструктурных гетеротетрамерных кластеров, обнаруженных в сольватах $13 \cdot 1\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (*a*), $13 \cdot 1\frac{2}{5}\text{CH}_2\text{Br}_2$ (*b*) и $15 \cdot \text{CHCl}_3$ (*c*).

Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

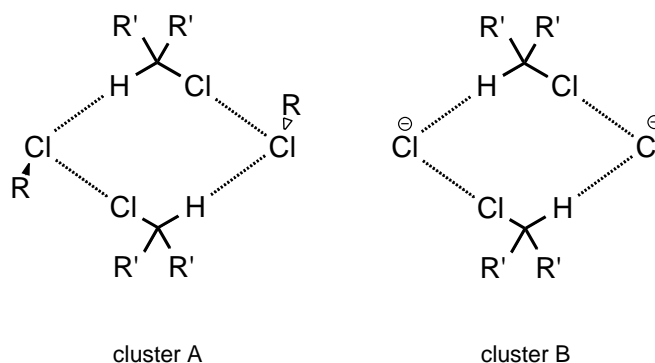


Рис. 5 Общие структуры гетеротетрамерных кластеров с R–Cl (кластер **A**) или Cl[−] (кластер **B**) в качестве одновременных акцепторов ВС и ГС, и R'₂CHCl в качестве доноров ГС и ВС.

Галогенные связи между платиной(II) и иодоформом. Комплексы *транс*-[PtX₂(NCNR₂)₂] (R₂ = Me₂, X = Cl **7**, Br **7br**; Et₂ **8**, (CH₂)₅ **9**, (CH₂)₄ **10**, X = Cl) сокристаллизуются с иодоформом, использованным в качестве донора ГС, образуя аддукты $7 \cdot \frac{1}{2}\text{CHCl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CHI}_3$, $7 \cdot 2\text{CHI}_3$, $7\text{br} \cdot 2\text{CHI}_3$, $8 \cdot 2\text{CHI}_3$, $9 \cdot 2\text{CHI}_3$ и $10 \cdot 2\text{CHI}_3$.

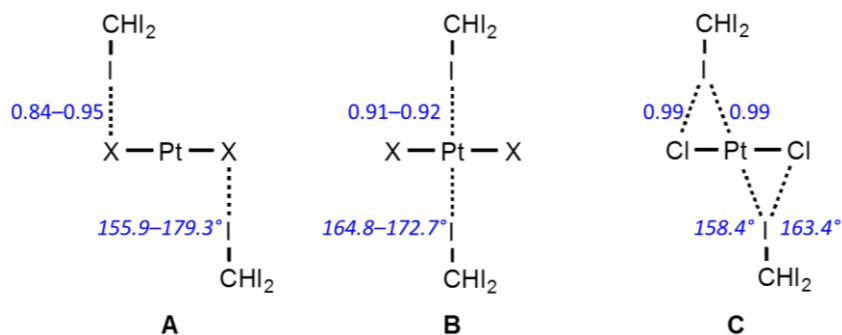


Рис. 6 Три типа ГС между линейным фрагментом PtX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и двумя молекулами CH_3 . Возле пунктиров, обозначающих ГС, приведены диапазоны найденных длин ГС, измеренных в виде доли от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, а возле атомов I – диапазоны измеренных углов.

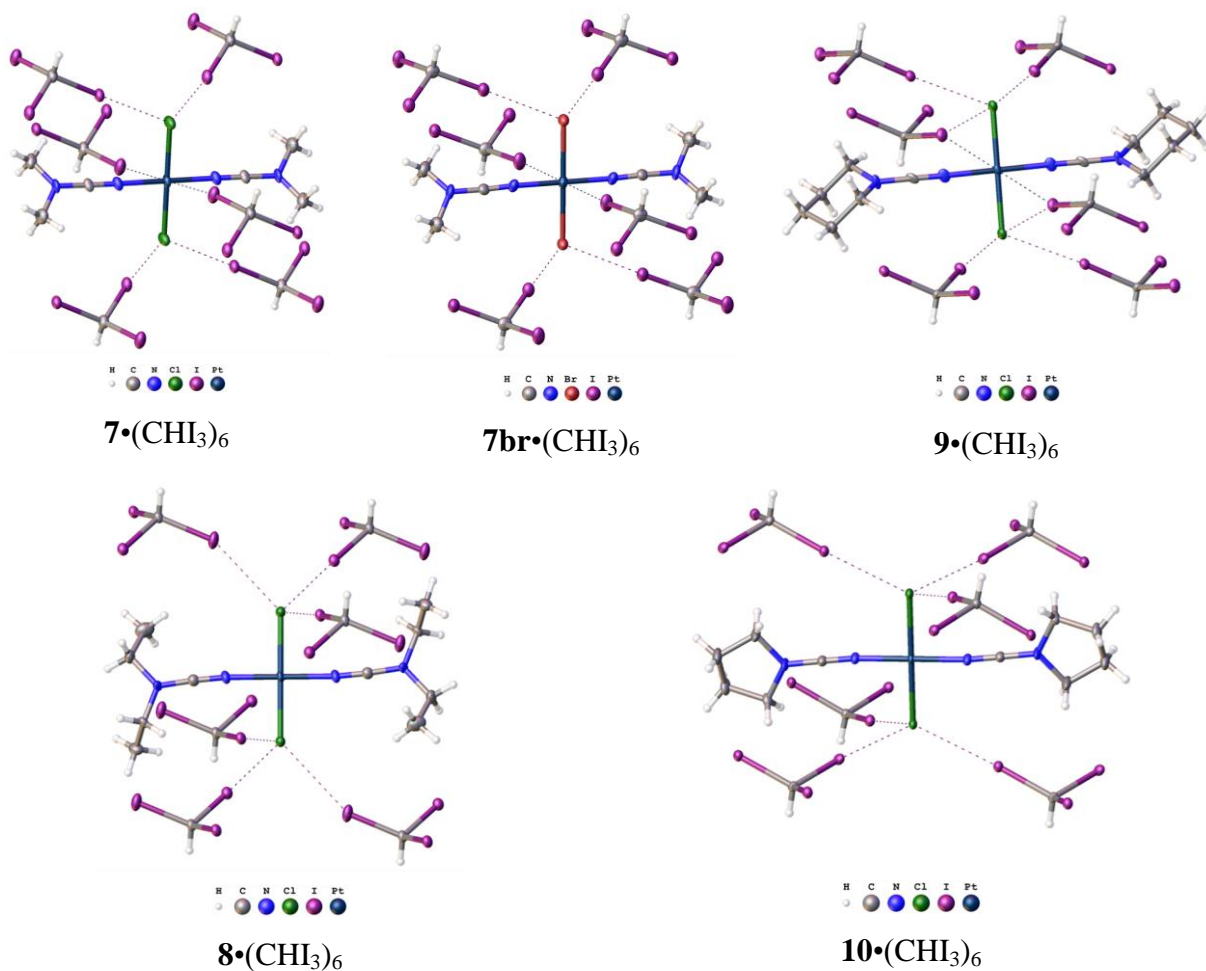


Рис. 7 Вид кластеров $\text{trans-}[\text{PtX}_2(\text{NCNR})_2] \cdot (\text{CH}_3)_6$ из ассоциатов **7**• $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3$, **7br**• 2CH_3 , **8**• 2CH_3 , **9**• 2CH_3 и **10**• 2CH_3 . Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%, все короткие контакты обозначены пунктирными линиями.

В случаях комплексов **7** и **7br** сокристаллизация привела к образованию аддуктов, в которых обнаружены не только ГС $\text{HI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\text{X}-\text{Pt}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с координированными галогенидами (**Рис. 6, А**), но и ГС $\text{HI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\text{Pt}$ с участием металла (**Рис. 6, В**). Эти которые полностью удовлетворяют обоим геометрическим критериям ИЮПАК для галогенных связей: 1) расстояние между взаимодействующими атомами, меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, и 2) угол вокруг атома галогена, близкий к 180° . Кроме того, в случае аддукта комплекса **9** были зафиксированы уникальные бифуркатные галогенные связи $\text{HI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\eta^2_{(\text{Pt}-\text{Cl})}$ (**Рис. 6, С**). Последние при изменении температуры обратимо переходят в галогенные связи только с участием атома платины ($\text{HI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\eta^2_{(\text{Pt}-\text{Cl})} \rightleftharpoons \text{HI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\eta^1_{(\text{Pt})}$).

Образование галогенных связей в аддуктах $\mathbf{7}\cdot\frac{1}{2}\text{CHCl}_3\cdot\frac{1}{2}\text{CHI}_3$, $\mathbf{7br}\cdot 2\text{CHI}_3$, $\mathbf{8}\cdot 2\text{CHI}_3$, $\mathbf{9}\cdot 2\text{CHI}_3$ и $\mathbf{10}\cdot 2\text{CHI}_3$ было дополнительно подтверждено путём расчёта электронной плотности в кластерах *транс*- $[\text{PtX}_2(\text{NCNR}_2)_2]\cdot(\text{CHI}_3)_6$ при сохранении экспериментально определённой геометрии. Оценочные энергии ГС с участием атома платины(II) равны 2.4–3.1 ккал/моль, с участием галогенидного лиганда находятся в диапазоне 1.9–3.5 ккал/моль, а суммарная энергия для бифуркатных галогенных связей от 2.9 до 3.0 ккал/моль.

Галогенные связи между платиной(II) и бромформом. Комплекс **14** образует сольват $\mathbf{14}\cdot\frac{1}{2}\text{CHBr}_3$ при упаривании его раствора в бромформе. В данном сольвате ГС $\text{HBr}_2\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Pt}$ с участием металлоцентра, которая полностью удовлетворяет геометрическим критериям ИЮПАК для идентификации ГС, является самым необычным типом межмолекулярных взаимодействий (**Рис. 8**).

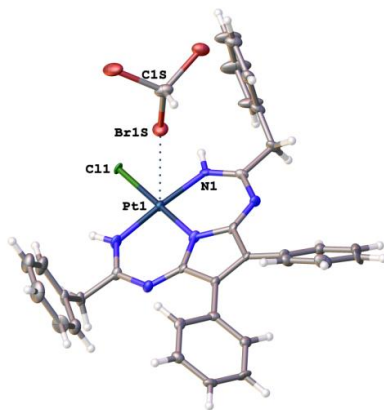


Рис. 8 Вид ГС $\text{HBr}_2\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Pt}$ в $\mathbf{14}\cdot\frac{1}{2}\text{CHBr}_3$. Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

Для подтверждения наличия ГС с металлом был произведён расчёт для изолированного фрагмента $\mathbf{14}\cdot(\text{CHBr}_3)$ согласно теории функционала плотности с использованием экспериментальной геометрии. Последующий топологический анализ электронной плот-

ности по Бейдеру подтвердил наличие точки связи между атомами Pt и Вг (**Рис. 8**). Оценочная энергия контакта составляет 1.9–2.2 ккал/моль.

Поскольку примеры ГС с металлом были представлены для двух отличающихся систем (диалкилцианамидный комплекс–иодоформ и PANT комплекс–бромформ), образование ГС с платиной(II) может носить общий характер, и скорее всего оно может реализоваться как для других структурно подобных комплексов, так и иных доноров ГС.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Была впервые подтверждена возможность образования галогенных связей с металлоцентром на примере образования контактов $\text{NBr}_2\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Pt}$, $\text{NI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\text{Pt}$ и $\text{NI}_2\text{C}-\text{I}\cdots(\text{Cl}-\text{Pt})$. В последнем случае металлоцентр, наряду с координированным к нему хлоридом, участвует в образовании бифуркатной галогенной связи $\text{NI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\eta^2_{(\text{Pt}-\text{Cl})}$;

2. Бифуркатные галогенные связи типа $\text{NI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\eta^2_{(\text{Pt}-\text{Cl})}$ при изменении температуры обратимо изомеризуются в галогенные связи только с участием металлоцентра $\text{NI}_2\text{C}-\text{I}\cdots\eta^1_{(\text{Pt})}$;

3. Несмотря на то, что CH_2Cl_2 и CH_2Br_2 являются слабыми донорами галогенных связей, они способны образовывать их с некоординированными хлоридом и бромидом. Кристаллохимический дизайн серии сольватов с галогенными связями $\text{H}_2\text{C}(\text{X})-\text{X}\cdots\text{X}^-$ был осуществлен благодаря изоструктурной замене дихлорметана на дибромметан и хлорида на бромид как частных случаев изоморфизма Cl/Br в исходной системе с галогенными связями $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})-\text{Cl}\cdots\text{Cl}^-$;

4. Галогенметаны CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 и CHCl_3 способны одновременно выступать донорами галогенных и водородных связей при образовании гетеротетрамерных кластеров типа $(\text{R}-\text{Cl})_2\cdot\{\mu_{\text{H,Cl}}-\text{CHR}'\text{X}_2\}_2$. Образование подобных гетеротетрамерных фрагментов может быть использовано не только в построении изолированных кластеров, но и при создании других супрамолекулярных структур, таких, как цепи и слои связанных между собой молекул;

5. Металлопромотируемое сочетание двух нитрильных лигандов в комплексах платины(II) с 2,3-дифенилмалеимидином является универсальным методом синтеза 1,3,5,7,9-пентаазанона-1,3,6,8-тетраенатных (PANT) соединений платины(II) – комплексов $[\text{PtCl}(\text{PANT})]$, содержащих два триазапентадиеновых цикла в тридентатном пинцеровом лиганде типа NNN.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи

1. Ivanov D. M., Gushchin P. V., Novikov A. S., Avdontceva M. S., Zolotarev A. A., Starova G. L., Chen Y.-T., Liu S.-H., Chou P.-T., Kukushkin V. Y. Platinum(II)-Mediated Double Coupling of 2,3-Diphenylmaleimidine with Nitrile Functionalities to Give Annulated Pentaazanonatetraenate (PANT) Systems // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016 – V. 2016, № 10 – p. 1480–1487.
2. Ivanov D. M., Novikov A. S., Ananyev I. V., Kirina Y. V., Kukushkin V. Y. Halogen Bonding between Metal Centers and Halocarbons // Chem. Commun. – 2016 – V. 52, № 32 – p. 5565–5568.
3. Ivanov D. M., Novikov A. S., Starova G. L., Haukka M., Kukushkin V. Y. A Family of Heterotetrameric Clusters of Chloride Species and Halomethanes Held by Two Halogen and Two Hydrogen Bonds // CrystEngComm. – 2016 – V. 18, № 28 – p. 5278–5286.
4. Ivanov D. M., Kinzhalov M. A., Novikov A. S., Ananyev I. V., Romanova A. A., Boyarskiy V. P., Haukka M., Kukushkin V. Y. $H_2C(X)\cdots X^-$ (X = Cl, Br) Halogen Bonding of Dihalomethanes // Cryst. Growth Des. – 2017 – V. 17, № 3 – p. 1353–1362.

Тезисы докладов

5. Ivanov D. M., Gushchin P. V. Halogen Bonds in Solvates of the PANT Chloride Platinum(II) Complexes with Halomethanes // IX International Conference of Young Scientists on Chemistry «Mendeleev-2015», Book of Abstracts, Saint Petersburg, Russia, April 7–10, 2015.
6. Ivanov D. M., Gushchin P. V. Nucleophilic Addition of 2,3-Diphenylmaleimidine to Nitrile and Dialkylcyanamide Ligands in Platinum(II) Complexes // IX International Conference of Young Scientists on Chemistry «Mendeleev-2015», Book of Abstracts, Saint Petersburg, Russia, April 7–10, 2015.
7. Иванов Д. М., Новиков А. С., Кирина Ю. В., Ананьев И. В. Галогенные связи с участием металлоцентра в аддуктах *бис*-диалкилцианамидных комплексов платины(II) и иодоформа // Тезисы докладов кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016», Санкт-Петербург (пос. Репино), Россия, 27 июня – 1 июля 2016 г.
8. Новиков А. С., Иванов Д. М. Галогенные и водородные связи – эффективный инструмент для создания гетеротетрамерных супрамолекулярных кластеров // Тезисы докладов кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016», Санкт-Петербург (пос. Репино), Россия, 27 июня – 1 июля 2016 г.

Релевантные публикации, выпущенные за время обучения в аспирантуре:

1. Yandanova E. S., Ivanov D. M., Kuznetsov M. L., Starikov A. G., Starova G. L., Kukushkin V. Y. Recognition of S•••Cl Chalcogen Bonding in Metal-Bound Alkylthiocyanates // Cryst. Growth Des. – 2016 – V. 16, – p. 2979–2987.
2. Ivanov D. M., Kirina Y. V., Novikov A. S., Starova G. L., Kukushkin V. Y. Efficient π -Stacking with Benzene Provides 2D Assembly of *trans*-[PtCl₂(*p*-CF₃C₆H₄CN)₂] // J. Mol. Struct. – 2016 – V. 1104, – p. 19–23.
3. Islamova R., Dobrynin M., Ivanov D., Vlasov A., Kaganova E., Grigoryan G., Kukushkin V. bis-Nitrile and bis-Dialkylcyanamide Platinum(II) Complexes as Efficient Catalysts for Hydrosilylation Cross-Linking of Siloxane Polymers // Molecules. – 2016 – V. 21, № 3 – p. 311.

Подписано к печати XXX г.

Формат бумаги 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать
цифровая.

Печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ XXX.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии химического
факультета СПбГУ.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф,

Университетский пр., 26.

Тел.: (812) 428-40-43, 428-69-19