

Санкт-Петербургский государственный университет

ЧЕРАНЁВА Анна Михайловна

Выпускная квалификационная работа

***Вовлечение броморганических соединений в образование галогенных связей бром-
бромидный лиганд***

Уровень образования: бакалавриат

Направление: 04.03.01 «Химия»

Основная образовательная программа: СВ.5014.2017 «Химия»

Профиль: неорганический

Научный руководитель:
старший преподаватель
Института химии СПбГУ
к.х.н. Иванов Д.М.

Рецензент:
ассистент
Института химии СПбГУ
к.х.н. Богачев Н.А.

Санкт-Петербург
2021

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Бромсодержащие молекулы как доноры ГС	6
1.2 Галогенидные диалкилцианамидные комплексы металлов как акцепторы ГС	10
1.3 Галогенные связи R–Br···Br–M	15
1.4 Цель и задачи работы	30
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	32
2.1 Синтез	32
2.2 Сокристаллизации	33
2.3 Квантово-химические расчеты	35
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	36
3.1 Квантово-химические расчеты	36
3.2 Рентгеноструктурный анализ	41
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	48
БЛАГОДАРНОСТИ	49
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	50

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГС – галогенная связь;

ЭСП – электростатический поверхностный потенциал;

1,2-tfb – 1,2-дибромтетрафторбензол;

1,4-tfb – 1,4-дибромтетрафторбензол;

rfb – бромпентафторбензол;

tbe – 1,1,2,2-тетрабромэтан;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ФЛЭ – функция локализации электронов;

ТСХ – тонкослойная хроматография;

LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь;

НОМО – высшая занятая молекулярная орбиталь;

НП – неподеленная пара.

ВВЕДЕНИЕ

Два десятилетия назад галогенная связь (ГС) привлекла значительное внимание как новый тип межмолекулярного взаимодействия и теперь превратилась в важный инструмент для инженерии кристаллов. Специфические особенности ГС были впоследствии использованы в биологии и науках о материалах для создания функциональных систем с широким спектром применения: супрамолекулярная химия, инженерия кристаллов, катализ, электрохимия и т.д. [1]. Хотя подавляющее большинство исследований ГС не включает металлоорганические соединения, применение этих веществ в качестве участников ГС очень полезно для дизайна новых материалов.

Под ГС обычно предполагают электростатическое взаимодействие между нуклеофильным, богатым электронами центром и областью положительного потенциала – так называемой σ -дыркой – которая существует на поверхности ковалентно связанного атома галогена (Рис.1) [1а, 2]. В соответствии с определением ИЮПАК [3], ГС представляет собой контакт $R-X\cdots Y$ (X = галоген), для идентификации которого предлагается два геометрических критерия. Первый критерий заключается в том, что расстояние между X и соответствующим нуклеофильным центром Y меньше, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов. Второй критерий – это угловые параметры, а именно угол $\angle(R-X\cdots Y)$ должен быть близок к 180° .

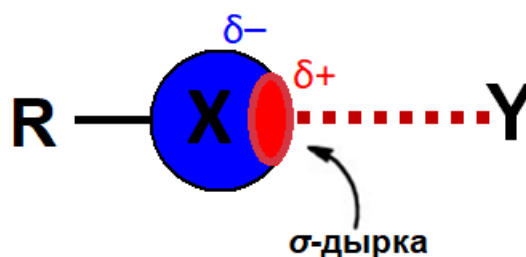


Рис. 1. Иллюстрация ГС

В качестве основных центров для образования ГС могут выступать те же атомы галогенов. В литературе обсуждаются два типа межмолекулярных коротких контактов галоген-галоген (Рис. 2).

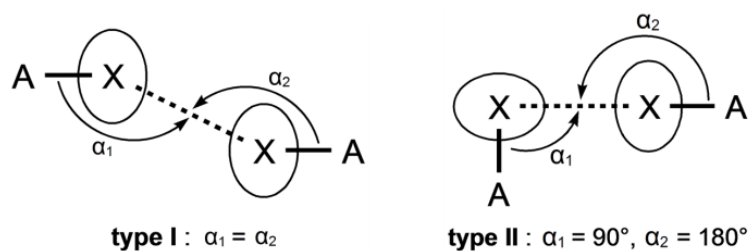


Рис. 2. Типы контактов галоген-галоген

Для типа I характерны близкие значения углов вокруг атомов галогенов, и его обычно относят к эффектам упаковки. Именно тип II относится к числу ГС, так как в этом случае угол вокруг атома галогена, предоставляющего для взаимодействия свою неподелённую пару, близок к 90° , а значение угла вокруг второго атома галогена, взаимодействующего через свою σ -дырку, в районе 180° . Второй тип контактов галоген-галоген более значим для кристаллохимического дизайна, так как налагает относительно строгие геометрические ограничения для расположения взаимодействующих фрагментов друг относительно друга.

Иодсодержащие соединения являются классическими донорами ГС как для органических веществ, так и для комплексов металлов [4]. Между тем их бромсодержащие аналоги мало исследованы в области сокристаллизаций с комплексами металлов, поскольку они являются более слабыми донорами σ -дырки (электростатический поверхностный потенциал (ЭСП) на бrome меньше, чем на иоде) (Рис. 3). Поэтому перед нами появилась задача – изучить потенциальную возможность бромоорганических соединений быть донорами ГС.

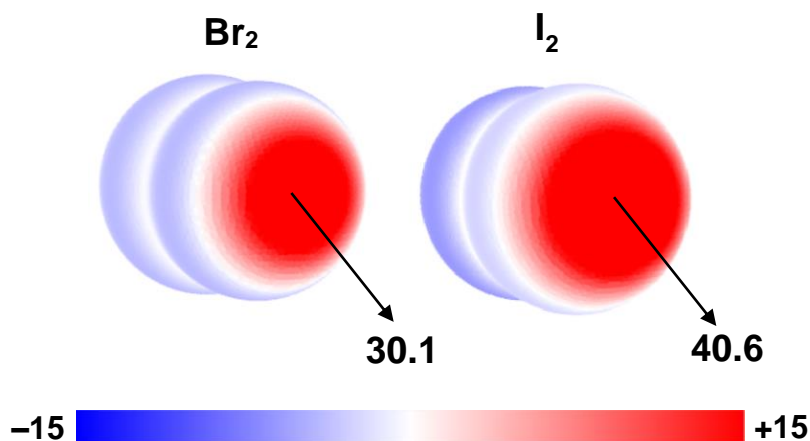


Рис. 3. ЭСП молекул брома и иода (изоповерхность $\rho = 0.001$ атомных единиц)

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Бромсодержащие молекулы как доноры ГС

В качестве доноров ГС для данной работы были выбраны представители бромалканов и бромфторированных бензолов, а также для сравнения был взят молекулярный бром. Эти соединения являются широкодоступными – либо легко синтезируются, либо в ряде случаев коммерчески доступны. Большинство из них являются жидкостями, что позволяет использовать их в большом избытке в качестве среды для кристаллизации без добавления каких-либо других компонентов.

Бромфторированные бензолы

К данному классу соединений относятся 1,2- $C_6F_4Br_2$ (1,2-fbb), 1,4- $C_6F_4Br_2$ (1,4-fbb) и C_6F_5Br (pfb) (Рис. 4).

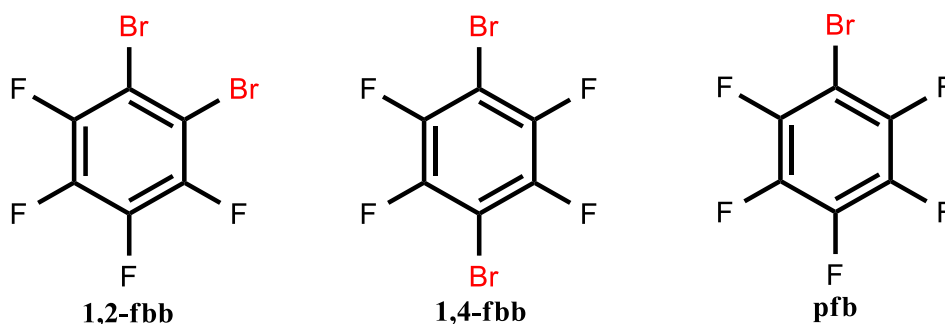


Рис. 4. Структуры потенциальных доноров ГС: 1,2-fbb, 1,4-fbb и pfb

Из данных доноров ГС наиболее часто используемым является 1,4-fbb (для него известно 36 структур в CCDC), поскольку он является прямым аналогом 1,4- $C_6F_4I_2$ (304 структуры).

С комплексами переходных металлов было найдено всего три структуры: с Pt^{II} [5], Cu^{II} и Zn^{II} [6]. С комплексом Pt^{II} был получен аддукт $[Pt(btpy)(PPh_3)Cl] \cdot 1,4-fbb$, в котором были обнаружены ГС $Br \cdots Cl$ (Рис. 5). С ацетилацетонатными комплексами Cu^{II} и Zn^{II} были найдены бифуркатные контакты $Br \cdots O$.

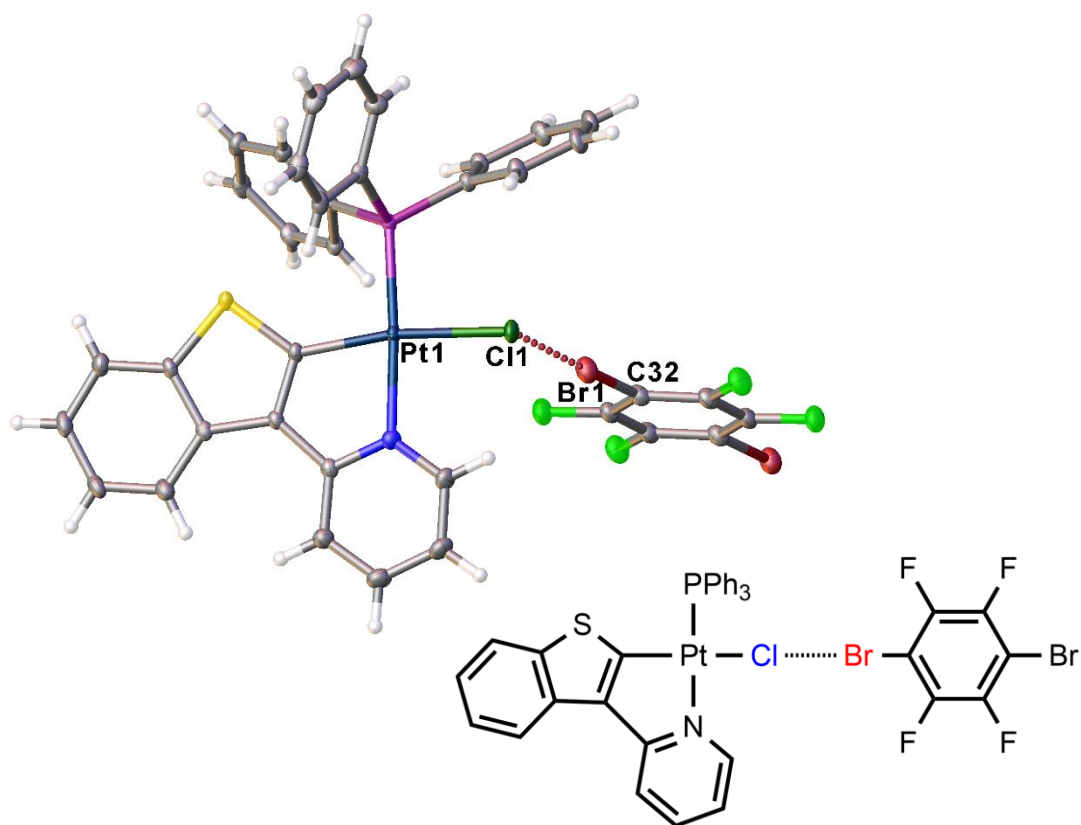


Рис. 5. Аддукт комплекса Pt^{II} с 1,4-fbb

Также часто 1,4-fbb кристаллизуют с органическими молекулами, в которых присутствует атом азота [7] или атом кислорода [8, 7g, 9]. Для таких структур были найдены контакты Br \cdots N и Br \cdots O.

Поскольку 1,4-fbb имеет систему сопряженных π -связей, он может выступать не только σ -электрофилом, но и π -электрофилом [10].

Для схожего с 1,4-fbb 1,2-fbb известно намного меньше структур (3). Его так же, как и 1,4-fbb, изучали в кристаллизациях с органическими молекулами, в которых есть атом азота, с образованием контакта Br \cdots N (Рис. 6) [7d] и как π -электрофил [10a].

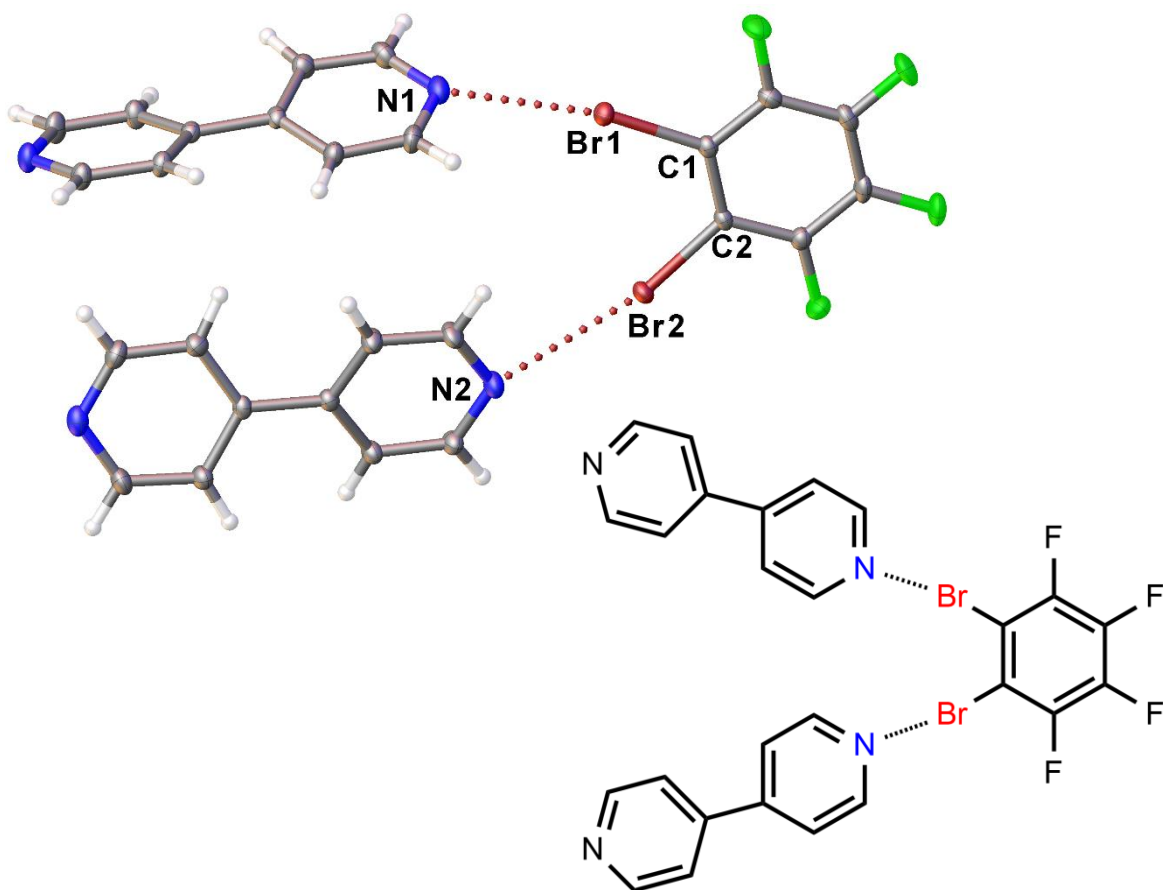


Рис. 6. Аддукт N-органической молекулы с 1,2-fbb

С *rfb* в кристаллографической базе было найдено 6 структур. С ним известна одна структура с комплексом Pt^{II} [5], а именно с комплексом [Pt(*btpy*)(PPh₃)Cl] (Рис. 7). В полученном аддукте были обнаружены ГС Br \cdots Cl.

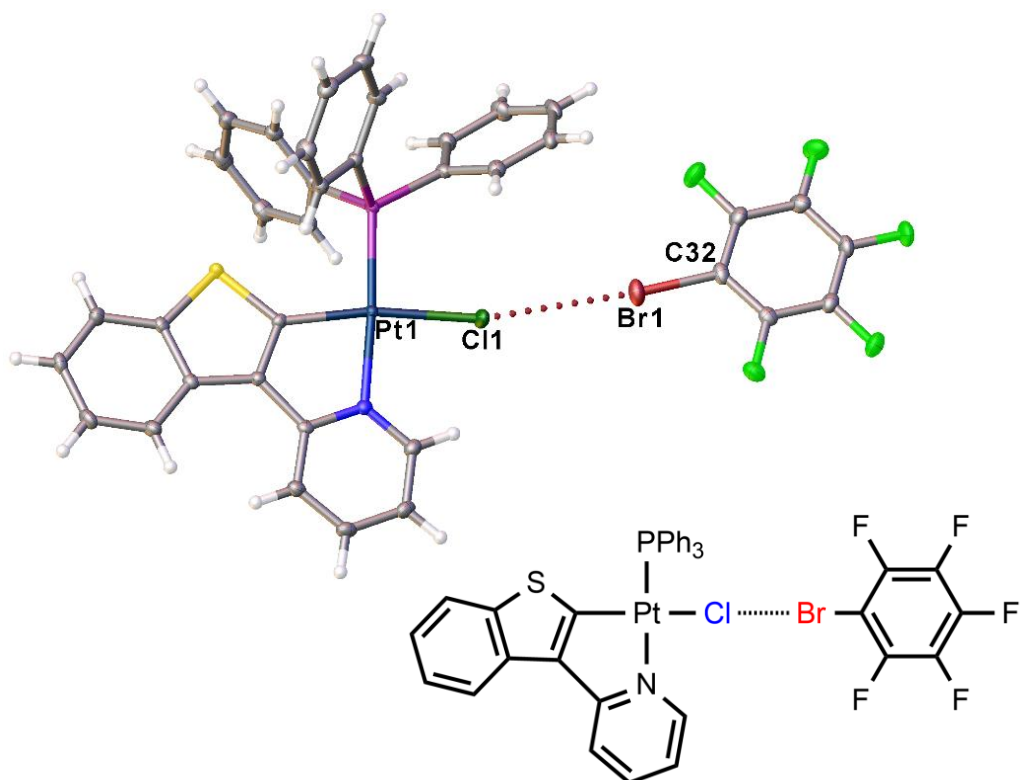


Рис. 7. Аддукт комплекса Pt^{II} с pfb

Так же, как и с предыдущими донорами, pfb кристаллизовали с N-органическими молекулами [11], в аддуктах которых были найдены контакты Br \cdots N. По аналогии была изучена и π -электрофильность pfb [10b].

Бромалканы

Из данного класса соединений нами были изучены CHBr₃ и 1,1,2,2-тетрабромэтан (tbe) (Рис. 8).

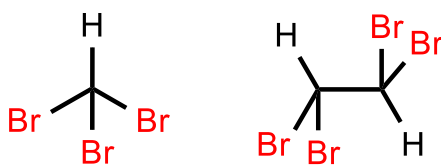


Рис. 8. Структуры бромформа и tbe

Наиболее широко изученным в этом классе соединений является CHBr₃. В Кембриджской кристаллографической базе данных с CHBr₃ было найдено 57 структур.

Среди них 3 структуры были с комплексами переходных металлов: Cu^{II} [12], Pt^{II} и Pd^{II} [13]. С анионным комплексом Cu^{II} были найдены ГС Br \cdots Br. У аддуктов

диалкилцианамидных комплексов Pt^{II} и Pd^{II} с бромформом были обнаружены короткие контакты с лигандами Br \cdots Cl и с металлами Br \cdots Pt, Br \cdots Pd (Рис. 9).

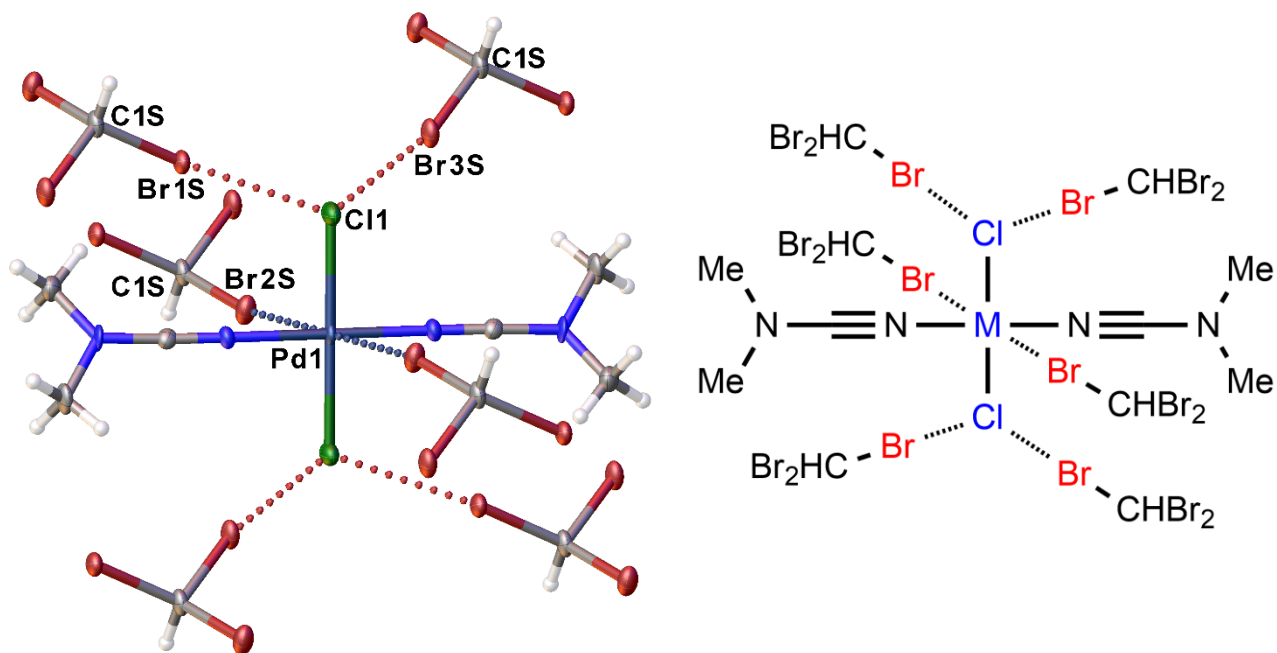


Рис. 9. Аддукт хлоридного диметилцианамидного комплекса палладия (II) с бромформом

С CHBr₃ были изучены аддукты с N- и O-нуклеофилами, в которых были обнаружены контакты Br \cdots N [14] и Br \cdots O [15].

Также в работе U. Dabrost [16] бромформ был изучен в образовании взаимодействий Br \cdots арил. В остальных найденных структурах были сольваты с бромформом [17].

Для предыдущих броморганических молекул так или иначе было показано, что они могут быть донорами ГС. Для tbe таких примеров найдено не было. Но по работе J. Fulton [18] можно предположить, что в описанных сольватах tbe с бромидом пиридиния, α -пиколиния, хинолиния и никотиния могут образовываться галогенные связи Br₂CHCH(Br)–Br \cdots Br⁻.

1.2 Галогенидные диалкилцианамидные комплексы металлов как акцепторы ГС

Галогенидные комплексы переходных металлов являются перспективными объектами для исследования галогенных связей. Атом галогена, непосредственно

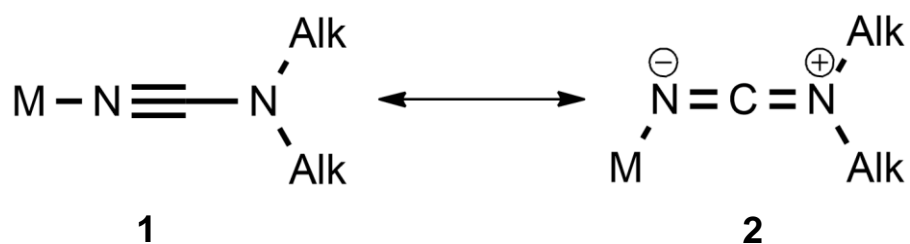


Рис. 11. Геометрия координированного цианамиды: линейная (1) и изогнутая (2)

Изогнутая конфигурация указывает на значительный вклад биполярной структуры в мезомерный гибрид пушпульного нитрильного лиганда. Согласно статье [20] природа *транс*-лигандов определяет изогнутую или линейную конфигурацию связанного с металлом фрагмента NCNAlk₂ в комплексах Pt^{II}.

В результате поиска в Кембриджской кристаллографической базе были обнаружены 57 структур галогенидных диалкилцианамидных комплексов, в числе которых были 12 аддуктов с донорами ГС, где в качестве металлоцентров выступили Be^{II}, Pd^{II} и Pt^{II}.

Анионный комплекс Be^{II} образует с противоионом хлордиметилформамидинием ГС Cl⁻⋯Cl⁺, которая не была описана в статье (Рис. 12) [21].

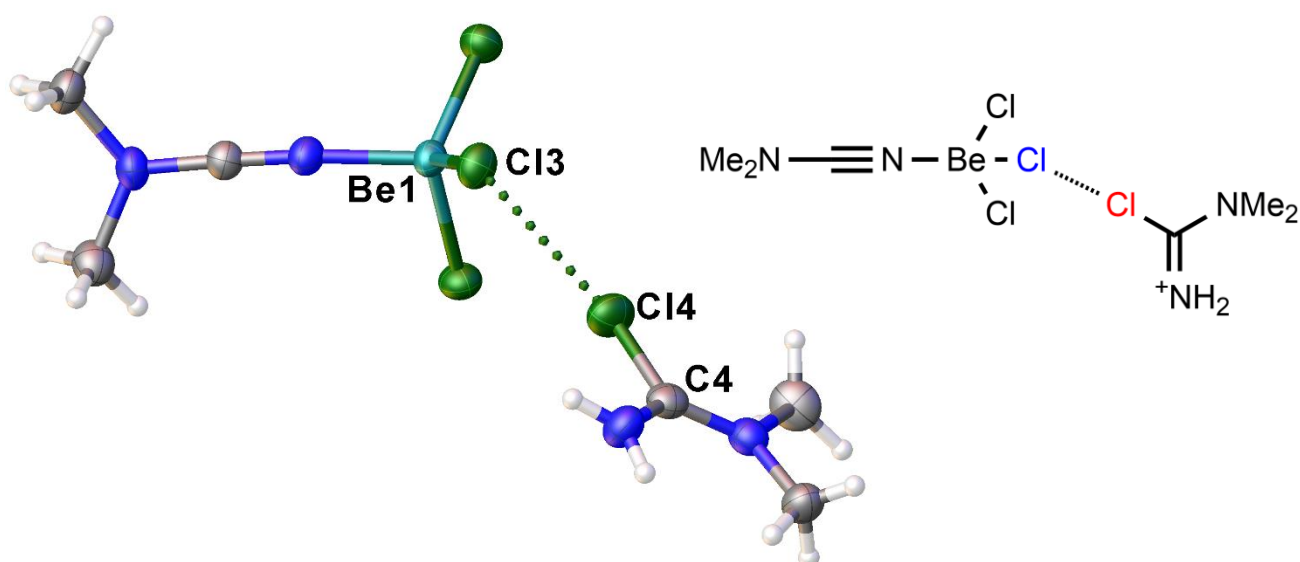


Рис. 12. Аддукт комплекса Be^{II} с хлордиметилформамидинием

В работе Кукушкина и соавторов [22] была изучена сокристаллизация комплексов *транс*-[PtX₂(NCNR₂)₂] с CHI₃, где X = Cl, Br и R₂ = Me₂, Et₂, (CH₂)₄, (CH₂)₅. Авторы получили различные серии аддуктов, а именно: в аддуктах комплексов *транс*-[PtX₂(NCNMe₂)₂] с CHI₃, где X = Cl, Br были обнаружены контакты I⋯Cl, I⋯Br, а также взаимодействие с металлоцентром I⋯Pt; для аддуктов *транс*-[PtCl₂(NCNAlk₂)₂] с CHI₃, где Alk₂ = Et₂, (CH₂)₄ были найдены контакты I⋯Cl, причем молекула комплекса образует ГС с 6 молекулами иодоформа. В случае *транс*-[PtCl₂(NCN(CH₂)₅)₂] в аддукте с иодоформом кроме контактов I⋯Pt были обнаружены бифуркатные ГС I⋯(Cl–Pt) (Рис. 13), поскольку диалкилцианамидные лиганды из-за небольшой стерии не затрудняют взаимодействие донора ГС и металлоцентра (за счет *d*_{z²}-орбитали).

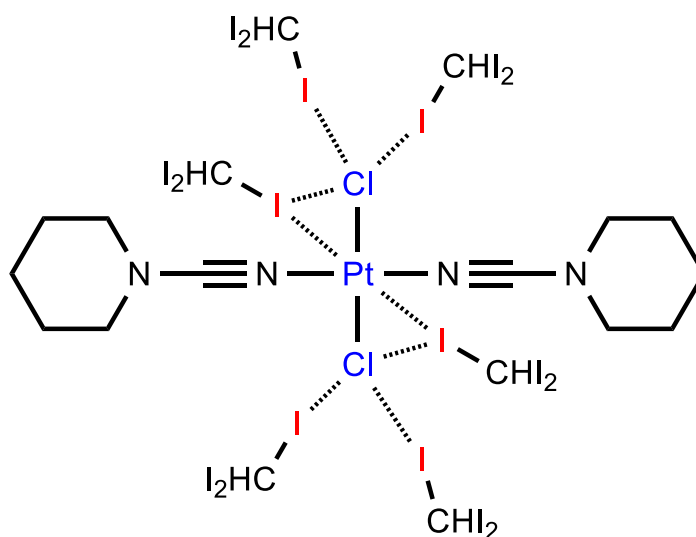


Рис. 13. Аддукт *транс*-[PtCl₂(NCN(CH₂)₅)₂] с иодоформом

Работа Иванова и соавторов [13] стала продолжением предыдущего исследования. В данной работе авторы исследовали серию изоморфных аддуктов комплексов *транс*-[MCl₂(NCNMe₂)₂] с CHX₃ (M = Pt^{II}, Pd^{II}; X = Br, I). Были обнаружены короткие контакты с галогенидными лигандами (Br⋯Cl, I⋯Cl) и с металлами (Br⋯Pt, I⋯Pt, Br⋯Pd, I⋯Pd). Впервые было экспериментально доказано, что бромформ может участвовать в образовании галогенных связей в качестве донора ГС даже для металлов (Рис. 14).

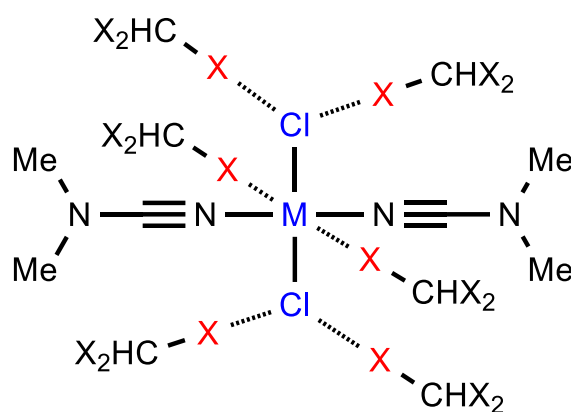


Рис. 14. Аддукты комплекса Pt(II), Pd(II) с галоформами

В еще одной работе Кукушкина и соавторов [23] была изучена сокристаллизация комплексов *транс*-[PtCl₂(NCNR₂)₂] (R₂ = Me₂, Et₂, (CH₂)₄) с CBr₄ из дихлорметана и нитрометана. Были получены аддукты состава *транс*-[PtCl₂(NCNMe₂)₂]·CHCl₃·CBr₄ (**1**), *транс*-[PtCl₂(NCNEt₂)₂]·2CBr₄ (**2**) и *транс*-[PtCl₂(NCN(CH₂)₄)₂]·2CBr₄ (**3**) с образованием галогенных связей Cl···Cl и Br···Cl. В случаях с аддуктами **1** и **2** впервые были обнаружены бифуркатные галогенные связи Br···(Cl–Pt) (Рис. 15).

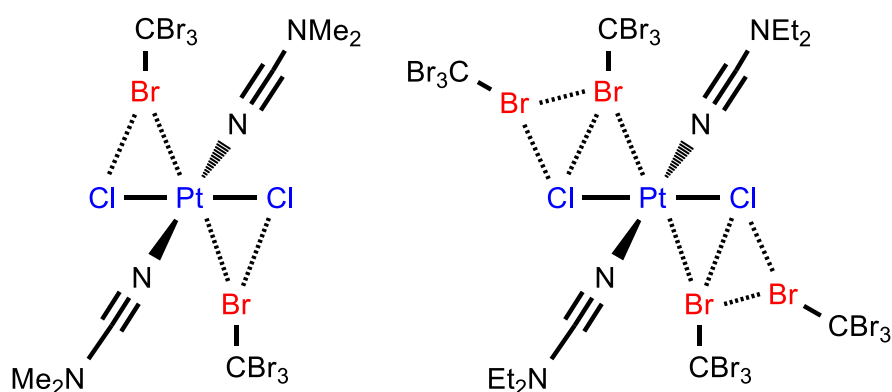


Рис. 15. Аддукты хлоридного диалкилцианамидного комплекса Pt^{II} с бромформом разных соотношений

Бромидные диметилцианамидные комплексы платины(II) как объекты исследования

В данной работе исследование ГС проводилось на таких объектах как бромидные диметилцианамидные комплексы платины(II) (Рис. 16). Стоит отметить, что нами был выбран именно бромидный комплекс, поскольку необходимо было исключить любые реакции обмена между галогенами.

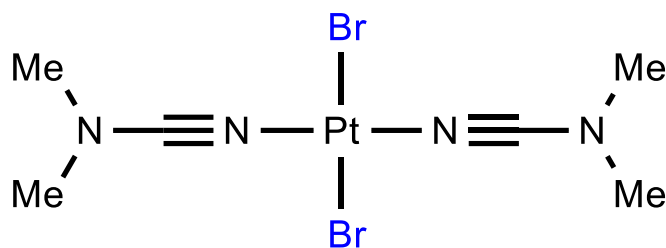


Рис. 16. Структура бромидного диметилцианамидного комплекса платины(II)

За счет положительного мезомерного эффекта амино-группы фрагмент PtBr_2 несет на себе значительный отрицательный заряд. Центральная часть комплекса стерически доступна для образования ГС с бромидом. Также для этого комплекса есть примеры участия в галогенном связывании.

В работе [22], которая была упомянута выше, была изучена сокристаллизация комплекса *транс*- $[\text{PtBr}_2(\text{NCNMe}_2)_2]$ с CHI_3 . Кристаллизацию проводили с двукратным избытком иодоформа из дихлорметана с комплексом, который образовал ассоциат. В аддукте были найдены контакты $\text{I}\cdots\text{Br}-\text{Pt}$ и $\text{I}\cdots\text{Pt}$ (Рис. 17).

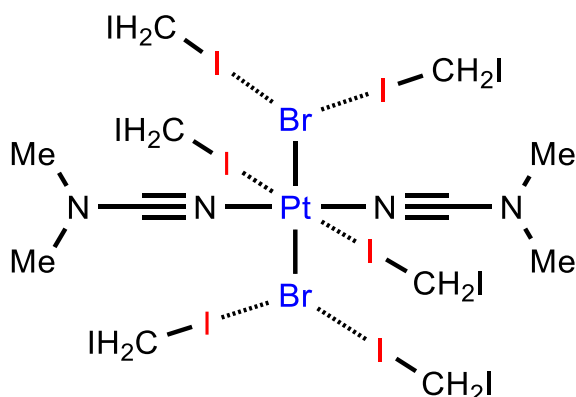


Рис. 17. Аддукт бромидного диметилцианамидного комплекса платины(II) с иодоформом

Таким образом, в данной работе исследование ГС решено было проводить на таком удобном объекте, как бромидный диметилцианамидный комплекс платины(II).

1.3 Галогенные связи $\text{R}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$

Чтобы понять, насколько были изучены ГС бром-бромидный лиганд, мы обратились к поиску по Кембриджской кристаллографической базе данных. Данный поиск проводился с определенными геометрическими ограничениями (Рис. 18).

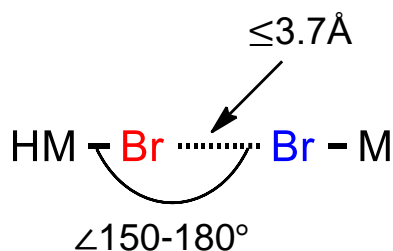


Рис. 18. Геометрические ограничения при поиске контактов бром-бромид

Поиск проводился следующим образом: в качестве заместителя в доноре ГС был выбран любой неметалл, в качестве заместителя в акцепторе ГС – любой металл. Расстояние между бромами должно быть меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов: $r(\text{Br}) + r(\text{Br}) = 3.7\text{Å}$. Угол $\angle(\text{HM}-\text{Br}\cdots\text{Br})$ должен находиться в диапазоне 150-180°. Также структуры должны были отвечать еще одним критериям: R_f должен быть не больше 5%, в молекулах не должно быть разупорядочения.

В итоге, было найдено 164 структуры, подходящие описанным выше параметрам. Далее были внимательно рассмотрены статьи, соответствующие найденным структурам в базе данных, на предмет упоминания этих ГС в статьях.

Галогенные связи $\text{Br}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$

Молекулярный бром является широко изученным супрамолекулярным синтоном для образования полимерных анионных частиц (полибромидов), которые возникают при взаимодействии Br_2 с бромидными анионами, и природа связи внутри этих частиц либо соответствует ГС, либо похожа на нее, но отличается большей прочностью (Рис. 19) [24].

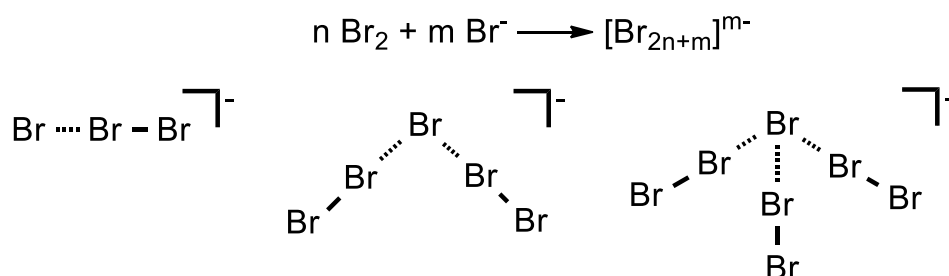


Рис. 19. Образование полимерных анионных частиц

Согласно этим примерам образования ГС молекулярного брома с бромидными анионами, такая же электрофильность Br_2 вполне ожидаема и по отношению к бромидным лигандам в комплексах. В силу того, что образование множества комплексов металлов в высокой степени окисления производится, в частности, с помощью окисления избытком Br_2 , в литературе известно множество продуктов кристаллизации сольватов с Br_2 в результате различных реакций, в которых ГС образуются между бромидными лигандами и молекулярным бромом [25].

Впервые образование ГС с участием брома было обнаружено в группе Хасселя в 1954 году [26]. В эксперименте его группе удалось показать структуру 1,4-диоксана брома с использованием методов дифракции рентгеновских лучей (Рис. 20). Эксперимент показал наличие короткого межмолекулярного взаимодействия между атомами кислорода диоксана и атомами брома. Расстояние $\text{Br}\cdots\text{O}$ в кристалле составило 2.71 Å (меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, 3.35 Å), что указывало на прочное межмолекулярное взаимодействие между атомами брома и кислорода. Угол между атомами $\text{Br}-\text{Br}\cdots\text{O}$ составил около 180° . Это было одним из первых свидетельств образования галогенных связей, и привело Хасселя к выводу, что атомы галогена напрямую связаны с донором электронной пары.

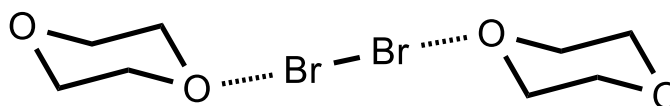


Рис. 20. Образование ГС в 1,4-диоксанате брома

Согласно поиску в научной литературе, в статьях часто встречаются аддукты с молекулярным бромом. ГС с молекулярным бромом известны с анионными комплексами следующих металлоцентров (Рис. 21): Au^{III} (**1**, **8**) [27], Bi^{III} (**2a–b**) [28], Pt^{II} (**3a–b**, **4**) [29], Sb^{V} (**5a**) [30], Sn^{IV} (**6**) [31]. Поиск по кристаллографической базе выявил еще один пример таких ГС, не описанный в соответствующей структуре статье, – анионный комплекс Cu^{II} (**7**) [32]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 1.

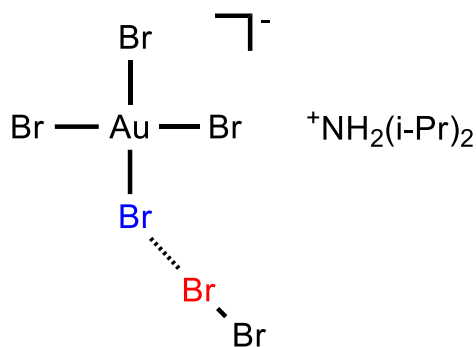


Рис. 21. Пример образования ГС с комплексом Au^{III} и Br₂ (1)

Табл. 1. ГС Br–Br⋯Br–M в анионных комплексах

	d(Br⋯Br), Å	R	∠(Br–Br⋯Br), °	∠(Br⋯Br–M), °
IVONEO (1)	3.19985(8)	0.86	175.60854(12)	80.795(3)
DENFIO (2a)	3.08711(9)	0.83	166.8632(5)	165.5359(7)
	3.23235(10)	0.87	162.2261(7)	167.7436(6)
DENFOU (2b)	3.32991(16)	0.90	155.5494(15)	161.2750(11)
GEYHOK (3a)	3.0404(6)	0.82	170.247(2)	107.665(8)
	3.4409(7)	0.93	155.143(4)	123.505(16)
GEYHUQ (3b)	3.1128(8)	0.84	174.029(2)	104.97(3)
	3.1219(5)	0.84	174.129(2)	114.781(11)
	3.2704(6)	0.88	165.454(3)	108.048(5)
MUBKID (4)	3.0100(3)	0.81	177.6902(3)	110.783(5)
	3.2183(3)	0.87	173.8084(7)	107.093(7)
	3.3166(2)	0.89	166.1362(10)	104.446(8)
HIFKIT (5a)	3.2718(9)	0.88	175.75(5)	104.15(3)
LOBCUD (6)	3.2433(19)	0.88	174.22(8)	143.79(4)
PIZYED (7)	3.1529(11)	0.85	173.571(3)	90.36(2)
7209429 (8)	3.315367	0.90	176.39375	77.88218

Также в литературе были найдены аддукты молекулярного брома с нейтральными комплексами таких металлов, как Au^{III} (9a–b) [33], Cu^{II} (10) [34], Ru^{II} (11a–b) [35] (Рис. 22), Zn^{II} (12a–c) [36]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 2.

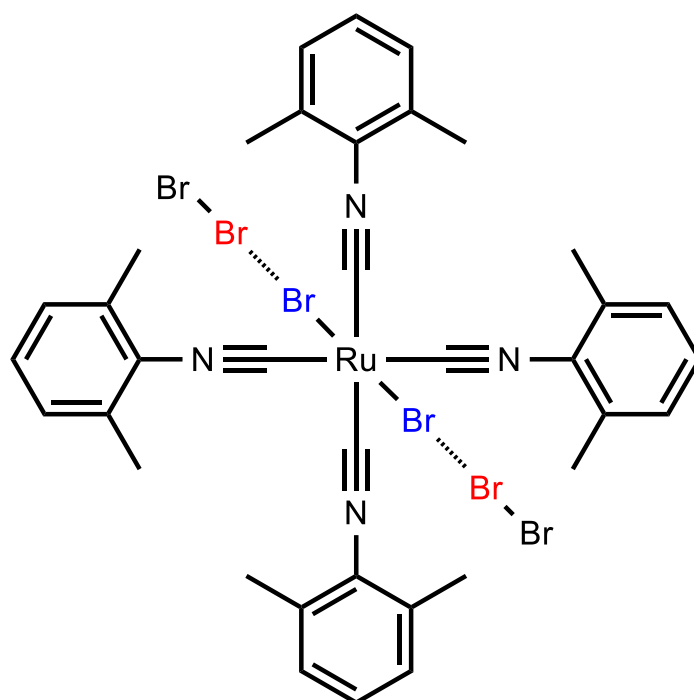


Рис. 22. Пример образования ГС с комплексом Ru^{II} и Br₂ (**11a**)

Табл. 2. ГС Br–Br···Br–M в нейтральных комплексах

	d(Br···Br), Å	R	∠(Br–Br···Br), °	∠(Br···Br–M), °
SAQTIO (9a)	3.2189(12)	0.87	179.48(4)	138.15(4)
	3.2910(13)	0.89	153.03(4)	111.62(4)
SAQTOU (9b)	3.0981(12)	0.84	177.82(6)	77.48(3)
	3.3086(12)	0.89	176.57(5)	83.06(3)
HANXOM (10)	3.0635(3)	0.83	174.8568(6)	106.670(3)
	3.0967(3)	0.84	172.4940(9)	109.4888(18)
	3.1773(3)	0.86	165.4165(17)	100.8770(15)
	3.2644(3)	0.88	168.2908(12)	103.1217(19)
XAZYOP (11a)	3.026(2)	0.82	176.17(6)	112.04(7)
	3.134(2)	0.85	172.89(6)	109.38(7)
XEBHUK (11b)	3.0891(4)	0.83	179.13986(12)	110.388(11)
ASEZEF (12a)	3.0463(14)	0.82	174.01(4)	100.28(4)
	3.0929(16)	0.84	175.61(6)	104.58(4)
	3.3491(16)	0.90	167.23(5)	104.88(4)
ASEZIJ (12b)	3.0931(7)	0.84	176.5938(12)	94.37(3)
OTUGER (12c)	3.0593(16)	0.83	177.4249(17)	111.86(3)
	3.1340(12)	0.85	174.705(3)	93.013(19)
	3.1763(17)	0.86	173.247(4)	86.32(2)
	3.1872(9)	0.86	174.173(3)	92.10(2)

Контакты бром-бромидный лиганд были найдены в структурах и с полибромидами: с [Br₃][−] и [Br₅][−]. С одной стороны, это может выглядеть ошибкой, поскольку для образования ГС на атоме брома должна быть σ-дырка – область положительного потенциала, тогда как для полибромидов наблюдается отрицательный

ЭСП со всех сторон. Тем не менее, на примере ГС с участием хлористого метила с помощью квантово-химических расчётов подтверждается возможность образования ГС и при отрицательном потенциале на галогене со всех сторон.

При расчете ЭСП молекулы CH_3Cl на атоме хлора наблюдается отрицательный потенциал (Рис. 23, а). Из этого был сделан вывод, что данное соединение не может быть донором ГС. Однако при рассмотрении системы $\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{OCH}_2$ (базис Def2TZVP, функционал PWB6E1) можно наблюдать образование ГС (Рис. 23, б), так как за счет поляризации атомом кислорода на атоме хлора образуется σ -дырка, которая взаимодействует с нуклеофилом OCH_2 [37]. На функции локализации электронов (ФЛЭ) [38, 39] наблюдается точка связи между Cl и O (Рис. 23, в). Отсюда можно сделать вывод, что на наличие σ -дырки может влиять не только природа рассматриваемого атома и заместители, но и поляризация из-за соседней молекулы – наведенная (индуцированная) σ -дырка [40].

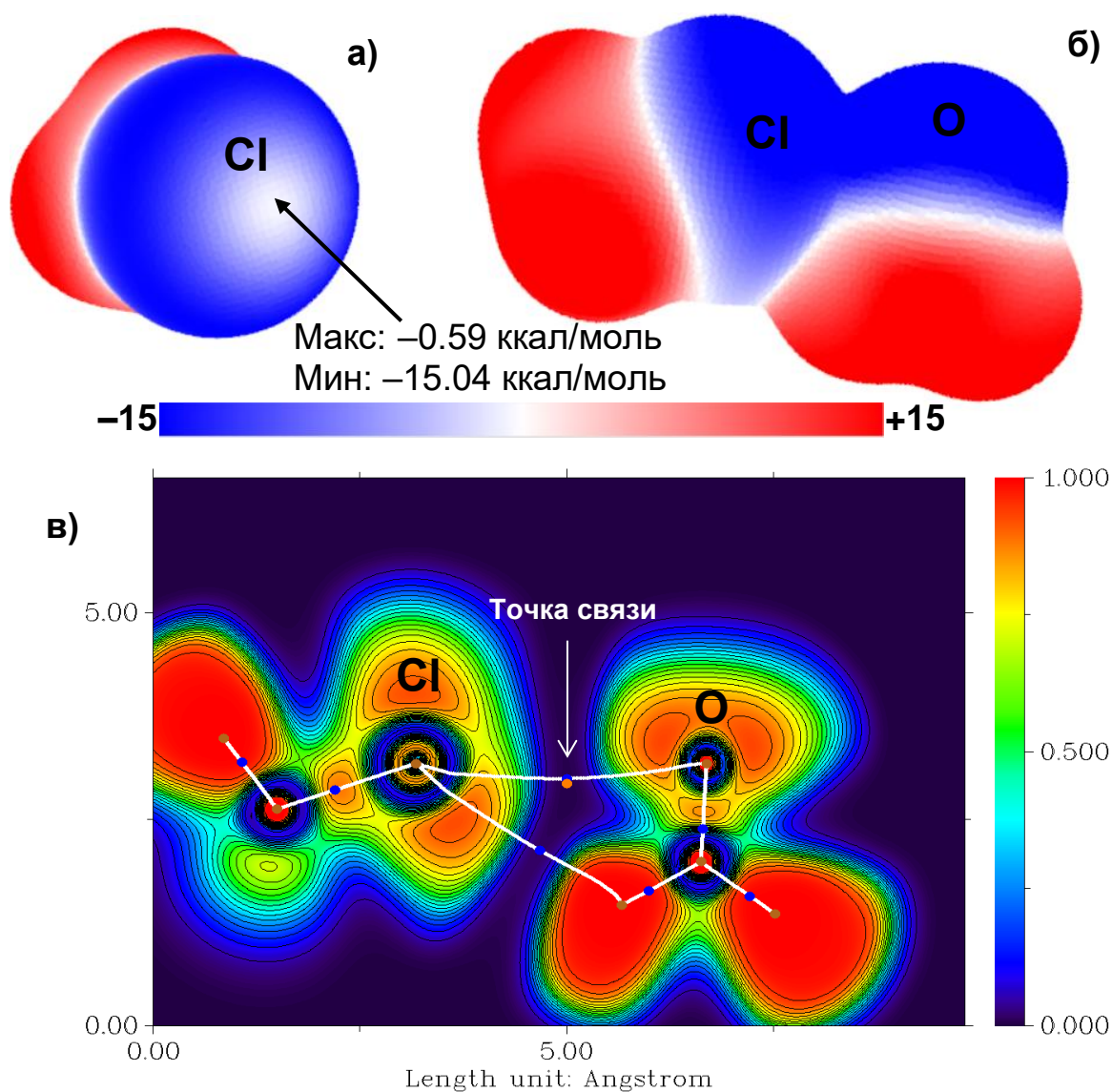


Рис. 23. а) ЭСП молекулы CH_3Cl (изоповерхность $\rho = 0.001$ атомных единиц); б) ЭСП аддукта $\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{OCH}_2$ (изоповерхность $\rho = 0.001$ атомных единиц); в) ФЛЭ аддукта $\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{OCH}_2$ (изоповерхность $\rho = 0.001$ атомных единиц)

Таким образом, наличие положительного потенциала на атоме галогена согласно расчётам ЭСП изолированной молекулы не является обязательным условием для возможности образования ГС. С нашей точки зрения, поэтому же возможно и образование ГС с участием анионных трибромидов и пентабромидов в качестве электрофильных частиц.

В примерах образования ГС с полибромидными металлоцентрами являются Bi^{III} (13) [41] и Sb^{V} (5b–c, 14a–c) (Рис. 24) [30, 42]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 3.

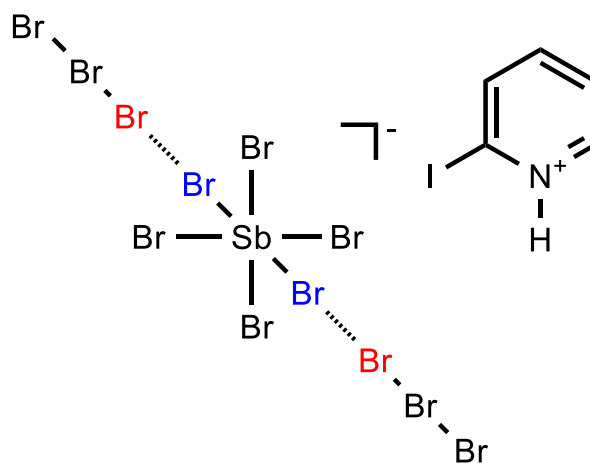


Рис. 24. Пример образования ГС с Sb^{V} и $[\text{Br}_3]^-$ (**14a**)

Табл. 3. ГС $\text{Br}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$ с полибромидами

	$d(\text{Br}\cdots\text{Br}), \text{Å}$	R	$\angle(\text{Br}-\text{Br}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}), ^\circ$
QALVEN (13)	3.36163(6)	0.91	175.52803(7)	109.2000(13)
HIFWIF (5b)	3.4659(12)	0.94	167.00(5)	168.22(4)
HIFWUR (5c)	3.4341(10)	0.93	168.80(3)	163.87(3)
SIVHAJ (14a)	3.5118(12)	0.95	155.55(3)	157.88(3)
SIVHEN (14b)	3.3863(6)	0.91	157.798(4)	165.041(3)
SIVHOX (14c)	3.6094(7)	0.97	155.61(3)	162.95(2)

Галогенные связи $\text{B}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$, $\text{P}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$, $\text{As}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$, $\text{S}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$, $\text{Se}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$

Также были найдены такие примеры ГС, в которых атом брома ковалентно связан с такими неметаллами, как бор(III), фосфор(V), мышьяк(III), сера(II) и селен(II).

В статьях со структурами с бором не было упомянуто наличие ГС $\text{B}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$, где металлоцентрами в нейтральном комплексе было Ag^{I} (**15**) [43] и в анионном – Al^{III} (**16**, **17**) [44] (Рис. 25). Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 4.

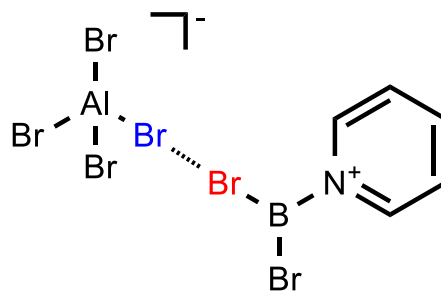


Рис. 25. Пример образования ГС с Al^{III} (**17**)

Табл. 4. ГС В–Br···Br–М

	d(Br···Br), Å	R	∠(В–Br···Br), °	∠(Br···Br–М), °
ИУУУН (16)	3.6481(13)	0.99	149.290(17)	110.84(3)
САНУОР (17)	3.5292(5)	0.95	153.96(12)	155.60(3)
ХЕФНОН (18)	3.547(5)	0.99	159.2(5)	145.01(14)

С фосфором было обнаружено две структуры: анионные комплексы Au^{III} (9c) [33] и Ge^{II} (18) [45] (Рис. 26). Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 5.

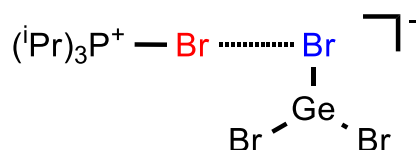


Рис. 26. Пример образования ГС с Ge^{II} (18)

Табл. 5. ГС Р–Br···Br–М

	d(Br···Br), Å	R	∠(Р–Br···Br), °	∠(Br···Br–М), °
САУУЕМ (9c)	3.2746(9)	0.88	175.86(4)	107.96(2)
НИУТИУ (18)	3.4152(8)	0.92	177.8305(9)	90.81(3)

В анионном комплексе Ti^{IV} (19) (Рис. 27) было обнаружено две ГС, где атом брома ковалентно связан с мышьяком, которые не были описаны в статье [46]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 6.

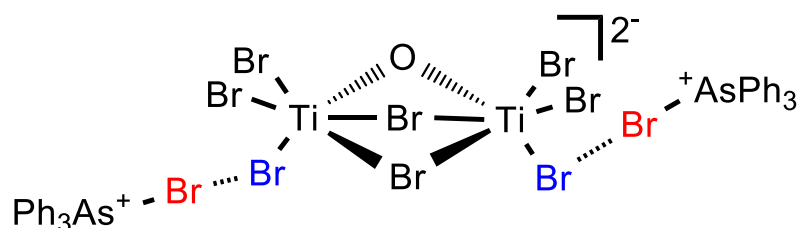


Рис. 27. Пример образования ГС с Ti^{IV}(19)

Табл. 6. ГС As–Br···Br–М

	d(Br···Br), Å	R	∠(As–Br···Br), °	∠(Br···Br–М), °
АРОНУУ (19)	3.2844(11)	0.89	173.66(4)	102.16(4)
	3.6758(11)	0.99	165.22(3)	111.23(4)

ГС, где атом брома ковалентно связан с атомами серы (Рис. 28) и селена, описаны в статье [47] с анионным комплексом, где в качестве металлоцентра выступает Au^{III} (**20a**, **20b**). Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 7.

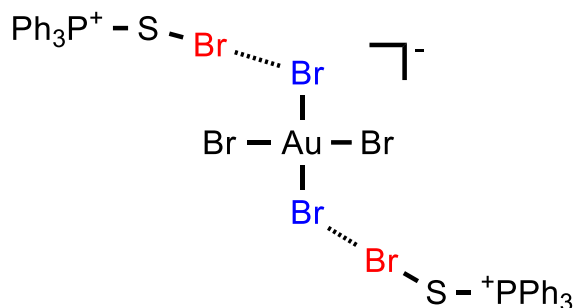


Рис. 28. Пример образования ГС с Au^{III} (**20a**)

Табл. 7. ГС $\text{S}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$ и ГС $\text{Se}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$

	$d(\text{Br}\cdots\text{Br}), \text{ \AA}$	R	$\angle(\text{X}-\text{Br}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}), ^\circ$
ODAXAU (20a)	3.15105(13)	0.85	174.7876(2)	99.403(3)
ODAWAT (20b)	3.4009(3)	0.92	160.8903(17)	98.792(5)

Галогенные связи $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}$

Согласно нашему поиску в Кембриджской кристаллографической базе данных, больше всего примеров кристаллов с контактами, которые по геометрическим параметрам соответствуют ГС, было обнаружено в случае, когда бром ковалентно присоединен к атому углерода. Мы объясняем эти результаты поиска как следствие разнообразия органической химии, которая обеспечивается за счет большой склонности углерода к катенации [48].

Катионные доноры ГС

Было найдено, что бромониевый катион (**21**) образует ГС с анионным комплексом Al^{III} [49] (Рис. 29).

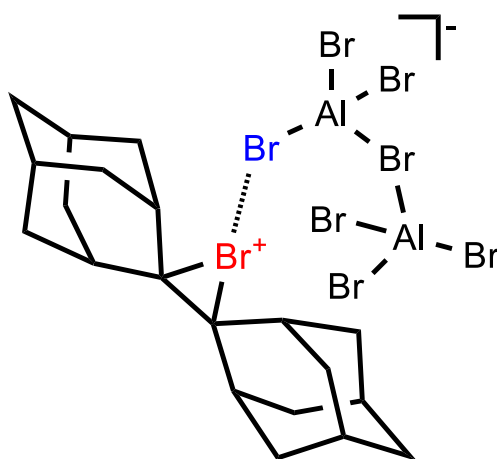


Рис. 29. Пример образования ГС между анионным комплексом Al^{III} и бромониевым катионом (**21**)

С катионом аммония, а именно с $\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{Br}$ (**22**), была образована ГС с анионным комплексом Mn^{II} [50]. Аддукт анионного комплекса Cd^{II} с катионом $\text{N}^+\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ (**23**) не был описан в статье [51]. С катионом фосфония $^+\text{P}(\text{R})\text{Ph}_3$ и анионным комплексом Hg^{II} обнаружена ГС (**50**) (Рис. 30), не описанная в статье [52].

2-бromo-имидазолиний и анионный комплекс Cu^{II} образуют ГС (**51a-b**), не описанную в соответствующей статье [53].

Анионный комплекс Au^{III} [54] образует контакт бром-бром с замещенным имидазолиевым катионом (**52**). Также найдена ГС с данным металлоцентром и бромсодержащим катионом пиразолия (**53**) [55]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 8.

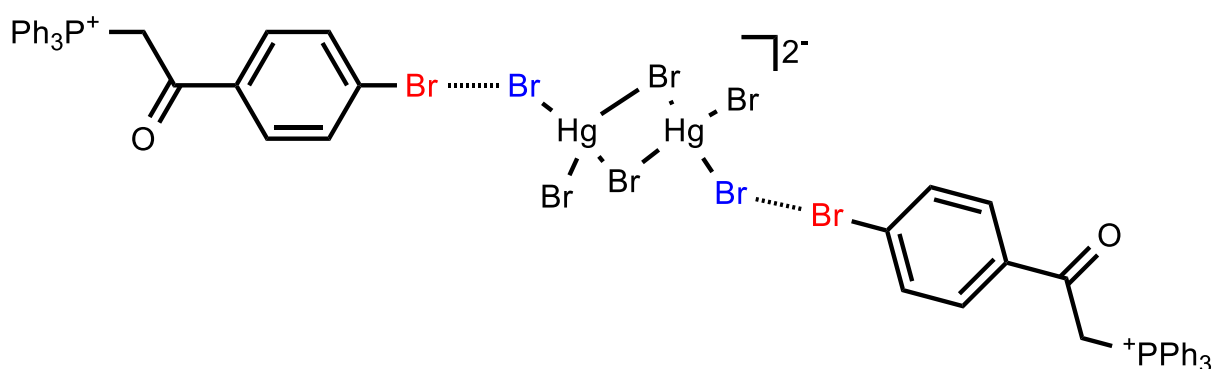


Рис. 30. Пример образования ГС между катионом и анионным комплексом Hg^{II} (**50**)

Чаще всего образование ГС происходит с анионным комплексом металлов и пиридинзамещенным катионом (Рис. 31).

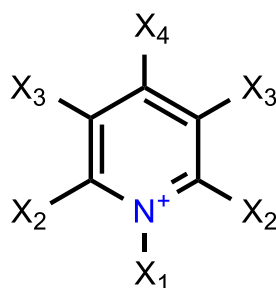


Рис. 31. Структура пиридинзамещенного катиона

В статьях, где были описаны контакты $\text{Br}\cdots\text{Br}$, в качестве заместителя X_1 были найдены *para*-бромтолил (**24**) [56], H (**25-45**) [57, 58, 59, 60, 61]; X_2 – Br (**25c**, **26a-b**, **28a-c**, **34**, **37**, **39a**) [57, 58b, 60b, 60e, 60g], CH_3 (**27**, **35**, **41**, **44a**) [58a, 60c, 61a, 61d], NH_2 (**27**, **30a-b**, **32**, **35-36**, **41-43**) [58d, 59b, 60d, 61b, 61c, 58a, 60c, 61a], F (**40**) [60h]; X_3 – Br (**25a-b**, **27**, **30a-b**, **31a-b**, **32**, **33b-c**, **35-37**, **39b**, **40-43**, **44a**, **45**) [59b, 57a, 58a, 58d, 59a, 60a, 60c, 60d, 60g, 60h, 61a, 61b, 61c, 61d, 61e, 60e]; X_4 – CH_3 (**25c**, **27**, **35**, **41**) [57a, 58a, 60c, 61a], Br (**25d**, **29**, **33a**, **38**, **39c**) (Рис. 32) [57a, 58c, 60a, 60f, 60g], NH_2 (**40**) [60h]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 8.

В структурах анионных комплексов, где не были описаны соответствующие ГС, в качестве заместителей в пиридинзамещенном катионе в положении X_1 выступали H (**46-49**) [62]; X_2 – Br (**47**) [62b], NH_2 (**48-49**) [62c, 62d]; X_3 – Br (**48**) [62c], OH (**49**) [62d]; X_4 – Br (**46**, **49**) [62a, 62d]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 8.

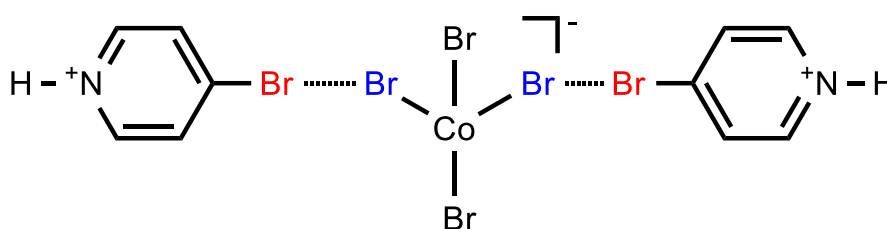


Рис. 32 ГС между анионным комплексом Co^{II} и катионом (**29**)

Табл. 8. Параметры ГС для примеров с катионными донорами ГС

	$d(\text{Br}\cdots\text{Br})$, Å	R	$\angle(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br})$, °	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M})$, °
LEGVOL (21)	3.56268(4)	0.96	177.33642(3)	112.7024(10)
WERZUR (22)	3.316(2)	0.90	176.2645(16)	105.11(5)
NATFEW (23)	3.521(5)	0.95	171.147(17)	153.55(6)
BOMSEE (24)	3.64738(14)	0.99	164.4008(8)	166.3150(6)
HILZIO (25a)	3.609(4)	0.97	168.9(7)	127.20(8)
	3.642(4)	0.98	162.7(6)	138.60(8)

HILZOU (25b)	3.382(2)	0.91	171.6(5)	153.90(6)
	3.520(2)	0.95	173.4(5)	153.17(6)
HIMBAJ (25c)	3.383(3)	0.91	165.3(6)	107.59(8)
	3.391(3)	0.92	173.8(5)	151.10(9)
	3.480(3)	0.94	158.6(7)	156.81(7)
HIMBIR (25d)	3.6358(10)	0.98	176.8(2)	98.01(2)
TEPXAQ (26a)	3.6485(13)	0.99	154.8(2)	124.52(3)
TEPXEU (26b)	3.2951(11)	0.89	173.6(2)	133.18(3)
DICJUV (27)	3.4000(15)	0.92	177.0(3)	128.19(5)
	3.4102(14)	0.92	178.1(3)	97.53(4)
DUKTEJ (28a)	3.3929(7)	0.92	176.46(14)	80.808(17)
	3.4418(7)	0.93	173.21(13)	83.003(17)
DUKTAF (28b)	3.3956(10)	0.92	177.0(2)	80.06(2)
	3.4346(10)	0.93	174.2(2)	82.89(2)
DUKSUY (28c)	3.5397(9)	0.96	174.55(19)	80.56(3)
	3.5735(9)	0.96	172.39(18)	81.31(3)
SAZZAV (29)	3.3873(11)	0.91	171.89(15)	121.23(3)
QUBLIJ (30a)	3.5485(15)	0.96	174.5(2)	103.74(4)
	3.6136(17)	0.98	157.11(16)	100.04(4)
QUBLEF (30b)	3.5544(10)	0.96	174.6(2)	104.89(3)
	3.6261(11)	0.98	155.69(15)	102.12(4)
NULQIV (31a)	3.47155(9)	0.94	161.2828(7)	115.4446(19)
	3.51227(9)	0.95	171.3304(3)	148.0045(10)
NULRUI (31b)	3.54076(17)	0.96	152.8806(8)	151.0482(19)
QUSDAK (32)	3.43271(15)	0.93	176.29018(13)	82.066(5)
	3.52156(15)	0.95	160.4205(2)	113.821(4)
	3.53041(14)	0.95	165.3613(4)	97.780(4)
	3.63424(15)	0.98	159.9785(9)	91.482(4)
UXEROG02 (33a)	3.2752(13)	0.88	173.6(3)	155.24(4)
UXERUM02 (33b)	3.386(3)	0.91	175.7(5)	153.94(7)
UXESAT02 (33c)	3.245(2)	0.88	175.8(5)	76.24(4)
	3.276(2)	0.88	178.5(5)	77.08(4)
DEMQOE (34)	3.4920(3)	0.94	177.6141(3)	122.651(8)
LICBEF (35)	3.3869(3)	0.91	167.9647(10)	100.475(7)
	3.4423(3)	0.93	173.5183(8)	142.542(3)
MOTBUT (36)	3.492(3)	0.94	162.2(4)	150.22(6)
XEYXAB (37)	3.4402(12)	0.93	164.7(2)	168.05(3)
CAVLAO (38)	3.37400(17)	0.91	167.1100(9)	132.408(2)
AHUVUU (39a)	3.4445(18)	0.93	173.4(4)	96.90(6)
AHUWIJ (39b)	3.390(3)	0.92	179.0(2)	142.57(7)
	3.397(3)	0.92	168.5(3)	119.78(7)
AHUWUV (39c)	3.4347(8)	0.93	174.7(3)	114.84(5)
CEFFEB (40)	3.42516(5)	0.93	167.60039(16)	135.7096(10)
	3.66886(5)	0.99	174.40143(16)	75.6749(14)
EMAYIB (41)	3.5114(16)	0.95	161.628(11)	80.45(3)
	3.5293(10)	0.95	173.423(3)	126.93(3)
	3.62226(16)	0.98	159.899(11)	79.17(3)
NERWEM (42)	3.6177(2)	0.98	169.3617(7)	146.129(2)
OHIWOS (43)	3.4847(2)	0.94	167.7227(6)	117.013(7)
	3.5676(3)	0.96	162.6064(16)	81.377(6)
PEBYEC (44a)	3.43728(10)	0.93	171.6108(3)	109.5783(10)
UJODUS (45)	3.4310(5)	0.93	176.7305(6)	101.142(11)

	3.6887(4)	0.99	145.026(6)	134.809(6)
PUQSAW (46)	3.6742(15)	0.99	175.3(2)	99.26(3)
RACLIR (47)	3.3647(8)	0.91	171.88(16)	132.485(18)
FUHRAB (48)	3.506(2)	0.95	171.3(3)	128.57(6)
GALKUZ (49)	3.5404(18)	0.96	161.8(3)	117.67(6)
LOBYUX (50)	3.4779(6)	0.94	153.23(12)	149.456(19)
HEPMAQ (51a)	3.2423(7)	0.88	177.8785(11)	122.667(9)
	3.3217(5)	0.90	165.428(9)	110.624(14)
HEPMAQ01 (51b)	3.207(3)	0.87	176.058(4)	121.46(6)
	3.284(3)	0.89	166.749(14)	111.78(6)
BUJBEP (52)	3.4254(9)	0.93	159.5(2)	89.85(2)
OKALOB (53)	3.5560(4)	0.96	156.573(2)	116.2434(17)

Нейтральные доноры ГС

Также много было обнаружено примеров образования ГС с нейтральными комплексами, где лиганд в комплексе участвовал в качестве донора ГС посредством самоассоциации. Чаще всего в качестве лиганда и, соответственно, донора встречается замещенный пиридин. С таким донором были описаны ГС со следующими металлоцентрами: Cd^{II} (54) [63], Cu^{II} (55 (Рис. 33), 56a–e, 44b, 57a,b, 58–59) [61d, 64]. Без упоминания в статьях остались примеры ГС с Co^{II} (60) [65], Cu^{II} (61) [66], In^{III} (62–63) [67], Pd^{II} (64–65) [68], Pt^{II} (66) [69]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 9.

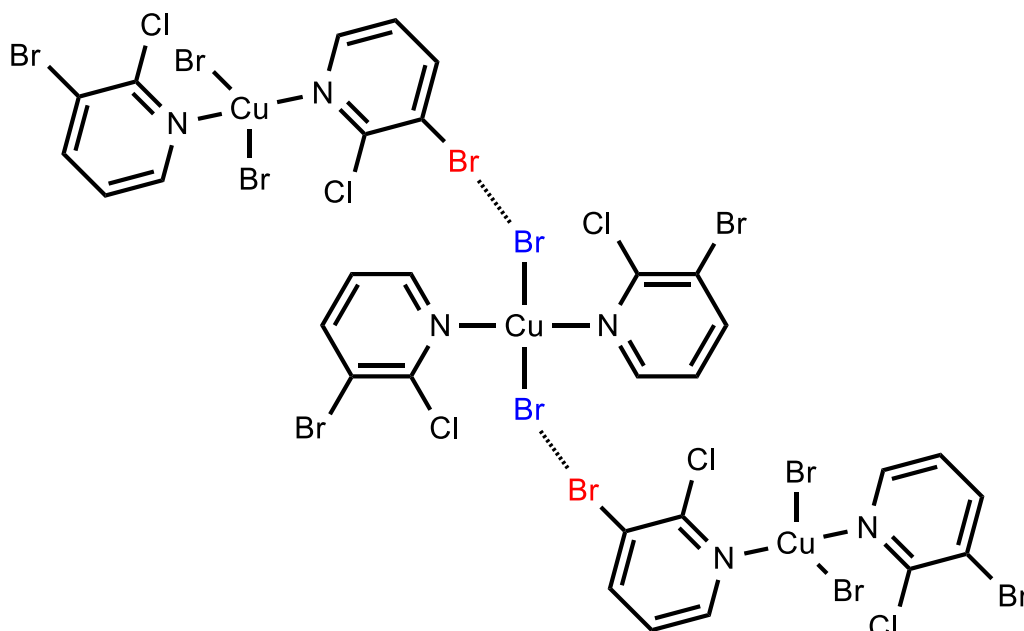


Рис. 33. ГС в нейтральном комплексе Cu^{II} за счет самоассоциации (55)

Образование ГС $\text{Br}\cdots\text{Br}$ с CBr_4 были описаны в статье [12] с анионными комплексами, где металлоцентрами выступают Cd^{II} (**67a**), Co^{II} (**67b**), Pt^{II} (**67c**), Zn^{II} (**67d**) (Рис. 34). В этой же статье было описано образование ГС между CHBr_3 и анионным комплексом Cu^{II} (**67e**) [12].

Рассмотрим неописанные случаи образования галогенных связей в статьях с нейтральными донорами ГС. С молекулой CH_2Br_2 была образована ГС, которая не была описана в соответствующей статье, где металлоцентром выступал Al^{III} (**68**) [70]. В статье [71] был обнаружен контакт $\text{Br}\cdots\text{Br}$ молекулы бромбензола и катионного комплекса Zr^{I} (**69**). ГС образуется за счет самоассоциации в случае анионного комплекса Re^{I} (**70**) с бромсодержащим лигандом без упоминания [72]. Также наблюдается контакт бром-бром для анионного комплекса W^{V} (**71**) [73]. Параметры ГС описанных структур представлены в Табл. 9.

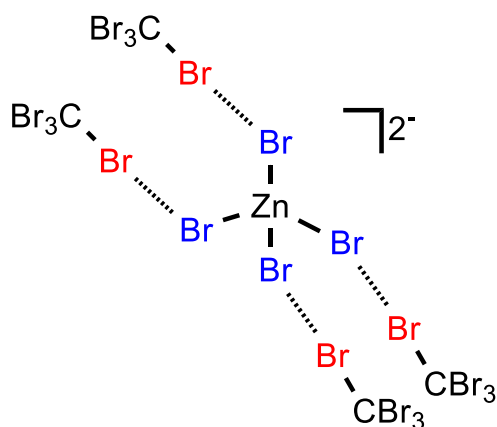


Рис. 34. ГС между анионным комплексом Zn^{II} и тетрабромидом углерода (**67d**)

Табл. 9. Параметры ГС с нейтральными донорами ГС

	$d(\text{Br}\cdots\text{Br}), \text{ \AA}$	R	$\angle(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{M}), ^\circ$
IPAZAA (54)	3.6260(9)	0.98	166.373(3)	126.622(14)
HOQVAN (55)	3.4212(7)	0.92	169.30(13)	87.366(16)
LIBCEH (56a)	3.5313(12)	0.95	167.89(17)	102.02(3)
LIBMOV (56b)	3.487(2)	0.94	172.0(5)	90.35(5)
LIBNAO (56c)	3.4916(12)	0.94	163.74(12)	105.47(3)
LIBNES (56d)	3.544(2)	0.96	163.9(4)	105.82(6)
XIBSAE01 (56e)	3.5058(15)	0.95	172.57(16)	91.51(4)
	3.5650(13)	0.96	164.84(15)	105.44(3)
PEBZH (44b)	3.6907(3)	0.99	151.805(3)	114.642(5)
YENXUL (57a)	3.6237(18)	0.98	161.1(3)	118.08(5)
YENYAS (57b)	3.4597(13)	0.93	163.36(13)	104.68(3)
XIBSAE (58)	3.5480(6)	0.96	172.6206(16)	92.123(15)

	3.5947(5)	0.97	164.473(4)	105.544(13)
URUTEH (59)	3.55726(12)	0.96	161.6410(9)	106.450(3)
POFYEO (60)	3.538(3)	0.96	167.4(4)	121.62(9)
	3.600(3)	0.97	165.1(3)	127.33(13)
SODBAO (61)	3.5732(18)	0.97	167.1(2)	126.07(5)
MUMWOH (62)	3.4727(14)	0.94	169.9(3)	95.00(3)
	3.4935(15)	0.94	159.7(2)	116.88(4)
NAJBAD (63)	3.402(2)	0.92	170.9(5)	119.07(6)
GIDLAH (64)	3.4751(3)	0.94	168.0267(12)	125.847(4)
KIFCOU (65)	3.30672(9)	0.89	164.3666(3)	86.984(3)
SOTDEK (66)	3.685(3)	0.99	170.7(3)	166.12(4)
HEKXOM (67a)	3.5106(12)	0.95	168.7(2)	104.94(3)
	3.5562(13)	0.96	170.7(2)	85.96(3)
	3.5818(11)	0.97	164.13(19)	122.12(3)
HEKXIG (67b)	3.3209(11)	0.90	164.97(3)	142.40(2)
HEKYAZ (67c)	3.4003(8)	0.92	164.65(2)	144.87(2)
HEKXEC (67d)	3.4024(10)	0.92	164.611(14)	144.834(13)
HEKYED (67e)	3.4228(10)	0.92	165.23(14)	88.48(3)
	3.5101(8)	0.95	167.92(17)	108.13(3)
	3.5277(9)	0.95	164.54(15)	76.20(2)
HIGNAO01 (68a)	3.550(2)	0.96	167.1(4)	87.04(11)
	3.558(2)	0.96	173.3(4)	87.30(11)
	3.580(2)	0.97	170.8(4)	86.12(11)
	3.602(2)	0.97	165.8(4)	87.85(11)
HIGNAO02 (68b)	3.5450(15)	0.96	167.0(3)	86.98(9)
	3.5525(16)	0.96	173.1(3)	87.33(9)
	3.5727(15)	0.97	171.4(4)	86.15(9)
	3.5948(16)	0.97	166.2(3)	88.20(9)
YISKEQ (69)	3.6233(9)	0.98	151.87(17)	108.325(18)
HIQXUB (70)	3.4962(4)	0.94	165.08(7)	109.391(9)
FINZEB (71)	3.2667(5)	0.88	172.464(3)	159.740(6)
	3.4948(11)	0.94	163.238(6)	116.17(2)

1.4 Цель и задачи дипломной работы

Целью данной работы является выявление и систематизация типов галогенного связывания между бромоорганическими соединениями и бромидными лигандами.

В связи этим был поставлен следующий ряд задач:

- учебные:

1. освоить расчеты электростатического потенциала в рамках курса доц. Порсева В.В.;
2. освоить решение структур в рамках курса ст. преп. Иванова Д.М.;

- научные:

1. с помощью расчетов подтвердить электрофильность брома для бромоорганических соединений;

2. изучить с помощью РСА аддукты доноров ГС с бромидным диметилцианамидным комплексом платины(II) на предмет выявления ГС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрахлороплатинат(II) калия, диметилцианамид, бромид калия, растворители и все доноры ГС были получены из коммерческих источников.

Для ТСХ использованы пластины Merck 60 F₂₅₄ SiO₂.

Инфракрасные спектры в области 4000–250 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» на монокристаллических дифрактометрах Xcalibur, Eos с молибденовым излучением ($\lambda = 0.7107$) при 100 К, SuperNova, Single source at offset/far, HyPix3000 и XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix с медным излучением ($\lambda = 1.5418$) при 100 К, а также ст. научным сотрудником Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Ананьевым И.В. на монокристаллическом дифрактометре Bruker APEX II CCD area detector с молибденовым излучением ($\lambda = 0.7107$) при 120 К.

2.1 Синтез

В данной работе была поставлена задача провести сокристаллизации бромоорганических соединений с бромидным диметилцианамидным комплексом платины(II) (Рис. 35).

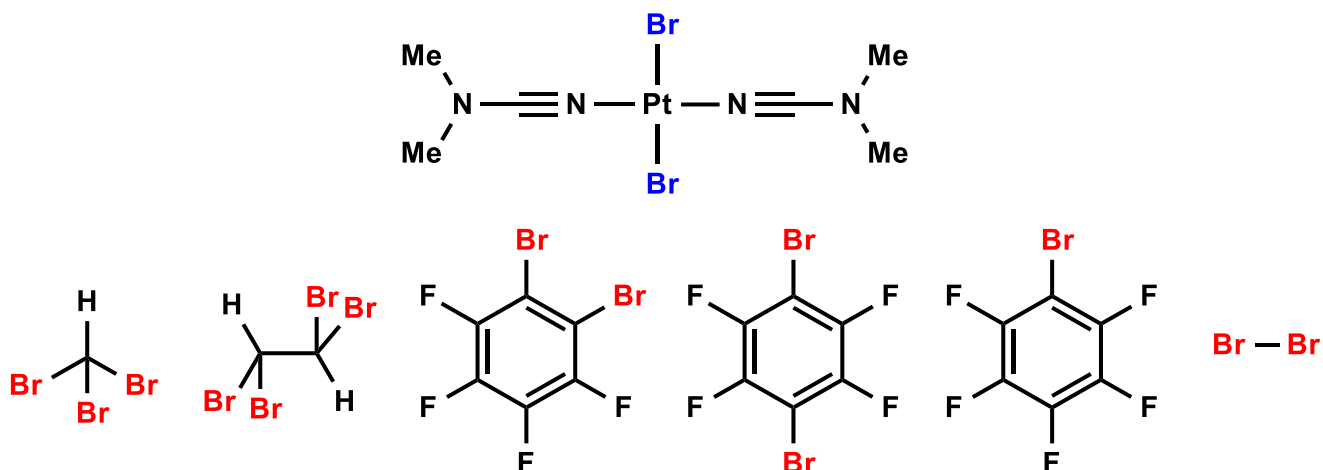


Рис. 35. Структуры объектов исследования

Данный комплекс был синтезирован согласно следующей методике [22]: к водному раствору K_2PtCl_4 (0.5 г, 1.2 ммоль – 2.5 мл H_2O) добавляют 10-кратный избыток KBr (1.43 г, 12 ммоль). Нагревают раствор 2 часа при перемешивании при температуре $70^\circ C$. Спустя 2 часа охлаждают раствор и добавляют 5-кратный избыток $NCNMe_2$ (6 ммоль). Оставляют раствор на 24 часа до выпадения осадка. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 3 порциями H_2O и Et_2O , сушат током воздуха. Получается смесь изомеров: *цис*- и *транс*- $[PtBr_2(NCNR_2)_2]$. Для получения только *транс*-изомера смесь растворяют в $CHCl_3$ и кипятят с обратным холодильником при температуре $110^\circ C$ в течение 2-3 часов. Выход: 75%. ТСХ: $R_f = 0.74$ (элюент CH_2Cl_2 :этилацетат 4:1). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 400 МГц, δ): 3.00 (s, 12H). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 100 МГц, δ): 116.40 ($C\equiv N$), 40.05 (CH_3). Полученные данные по характеристике соответствуют представленным в статье [22].

2.2 Сокристаллизации

С целью установления структурных характеристик полученных аддуктов был проведен РСА. Монокристаллы были выращены путем медленного выпаривания растворителя при комнатной температуре. В ходе экспериментов по сокристаллизации нами было использовано множество общеупотребимых органических растворителей. В итоге, для случаев сокристаллизации комплекса **1** с такими донорами, как tbe и Br_2 был использован CH_2Cl_2 , поскольку он является коммерчески доступным и легколетучим растворителем. В случае с $CHBr_3$ для аддукта с **1** в качестве растворителя был взят $CHCl_3$, так как при сокристаллизации из CH_2Cl_2 кристаллы были не пригодны

для съемки (высохли). Для аддуктов с бромфторированными донорами ГС в качестве растворителя был выбран нитрометан, так как из более легколетучих растворителей получались кристаллы исходного комплекса или кристаллы, непригодные для съемки.

Комплекс **1** был сокристаллизован в соотношении 1:1 с 1,2-fbb, 1,4-fbb и pfb из нитрометана, образуя аддукты вида $1 \cdot 2(1,2)\text{-fbb}$, $1 \cdot 1,4\text{-fbb}$ и $1 \cdot \text{pfb}$ соответственно. Поскольку 1,2-fbb и pfb – жидкие доноры ГС, сокристаллизации с ними были проведены следующим образом: к комплексу **1** (2 мг, 0.004 ммоль) добавили избыток донора (100 мкл), после чего полученную смесь растворили в нитрометане и оставили в тяге на медленное выпаривание растворителя. Получение аддукта $1 \cdot 1,4\text{-fbb}$: к комплексу **1** (10 мг, 0.02 ммоль) добавили в соотношении 1:1 1,4-fbb (6.22 мг, 0.02 ммоль). Данную смесь растворили в нитрометане и оставили в тяге на медленное выпаривание растворителя.

Также из хлороформа была поставлена сокристаллизация **1** с CHBr_3 в соотношении 1:1 с образованием аддукта $1 \cdot 2\text{CHBr}_3$. CHBr_3 – жидкий донор ГС, поэтому данный аддукт был получен согласно следующей методике: к комплексу **1** (2 мг, 0.004 ммоль) добавили избыток CHBr_3 (100 мкл), после чего добавляли CHCl_3 по каплям до полного растворения комплекса. Полученный раствор оставили в тяге на медленное выпаривание растворителя.

Сокристаллизация **1** и tbe из CH_2Cl_2 привело к образованию аддукта $1 \cdot \text{tbe}$. tbe – также жидкий донор ГС, поэтому получение аддукта $1 \cdot \text{tbe}$ было проведено следующим образом: к комплексу **1** (2 мг, 0.004 ммоль) добавили избыток tbe (100 мкл), после чего добавляли CH_2Cl_2 по каплям до полного растворения комплекса. Полученный раствор оставили в тяге на медленное выпаривание растворителя.

Сокристаллизация комплекса **1** и Br_2 в соотношении 1:1 из CH_2Cl_2 привела к окислению комплекса платины(II) до комплекса платины(IV) (**2**). Комплекс **2** был синтезирован согласно следующей методике: к комплексу **1** (0.03 г; 0.061 ммоль) добавили раствор молекулярного брома в CH_2Cl_2 в соотношении 1:1 (0.017 моль/л; 3.6 мл) и оставили на медленное выпаривание в тяге. Выход: 77%. ТСХ: $R_f = 0.78$ (элюент CH_2Cl_2 :этилацетат 4:1). ИК спектр (в таблетках KBr), cm^{-1} (Приложение 3): 2928 (w), 1430 (m), 1382 (s), $\nu(\text{C-H})$; 2254 (s), $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1182 (m), 1090 (m), 1050 (m), $\nu(\text{C-N})$; 496 (w), $\nu(\text{Pt-N})$; 398 (w), $\nu(\text{Pt-Br})$. HRESI+ MS, m/z (Приложение 4): для $[\text{M} + \text{H}]^+ = [\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3\text{Br}_3\text{Pt}]^+$ найдено 518.8802, рассчитано 518.7712.

Сокристаллизация 1:2 комплекса **1** и Br₂ из CH₂Cl₂ привела к окислению платины(II) до платины(IV) и образованию с полученным комплексом **2** аддукта с Br₂ вида **2**·Br₂. Получение аддукта **2**·Br₂: к комплексу **1** (10 мг, 0.02 ммоль) добавили раствор молекулярного брома в CH₂Cl₂ в соотношении 1:2 (0.017 моль/л, 2.38 мл). Полученный раствор оранжевого цвета оставили в тяге на медленное выпаривание растворителя.

Характеристики полученных аддуктов представлены в Табл. 10. Кристаллографические таблицы структур представлены в Приложении 1 и 2.

Табл. 10. Характеристики полученных аддуктов

Акцептор ГС	Донор ГС	Растворитель	Структура	R, %
<i>транс</i> -[PtBr ₂ (NCNMe ₂) ₂] (1)	1,2-fbb	CH ₃ NO ₂	1 ·2(1,2)-fbb	3.18
	1,4-fbb		1 ·1,4-fbb	2.49
	pfb		1 ·pfb	2.99
	CHBr ₃	CHCl ₃	1 ·2CHBr ₃	2.85
	tbe	CH ₂ Cl ₂	1 ·tbe	4.09
	Br ₂		2	1.70
<i>транс</i> -[PtBr ₄ (NCNMe ₂) ₂] (2)	Br ₂		2 ·Br ₂	2.28

Решение структур производилось из файлов отражений .hkl с помощью программы ShelXT [74] в программном обеспечении Olex2 [75], дальнейшее уточнение проводилось с помощью программы ShelXL [76].

2.3 Квантово-химические расчёты

Для определения возможности быть потенциальными донорами ГС были проведены квантово-химические расчеты. Молекулы были рассчитаны в Gaussian09W [77] методом DFT используя функционал PBE1PBE [78] и базис Def2TZVP [79] (доноры ГС – с оптимизацией геометрии, акцепторы – без оптимизации). Визуализация граничных молекулярных орбиталей (HOMO, LUMO) была произведена с помощью программного обеспечения Multiwfn 3.7 [80]. Визуализация ЭСП на молекулах была произведена с помощью программного обеспечения Multiwfn 3.7 и VMD [81].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Квантово-химические расчеты

Бромоорганические соединения являются более слабыми донорами σ -дырки и намного меньше были изучены в тематике межмолекулярных взаимодействий по сравнению с иодсодержащими аналогами. Поэтому необходимо было изучить возможность выбранных молекул быть потенциальными донорами ГС. Для решения данной задачи были проведены квантово-химические расчеты, а именно расчет электростатического потенциала на поверхности молекулы (Рис. 36). Все значения потенциалов приведены в ккал/моль.

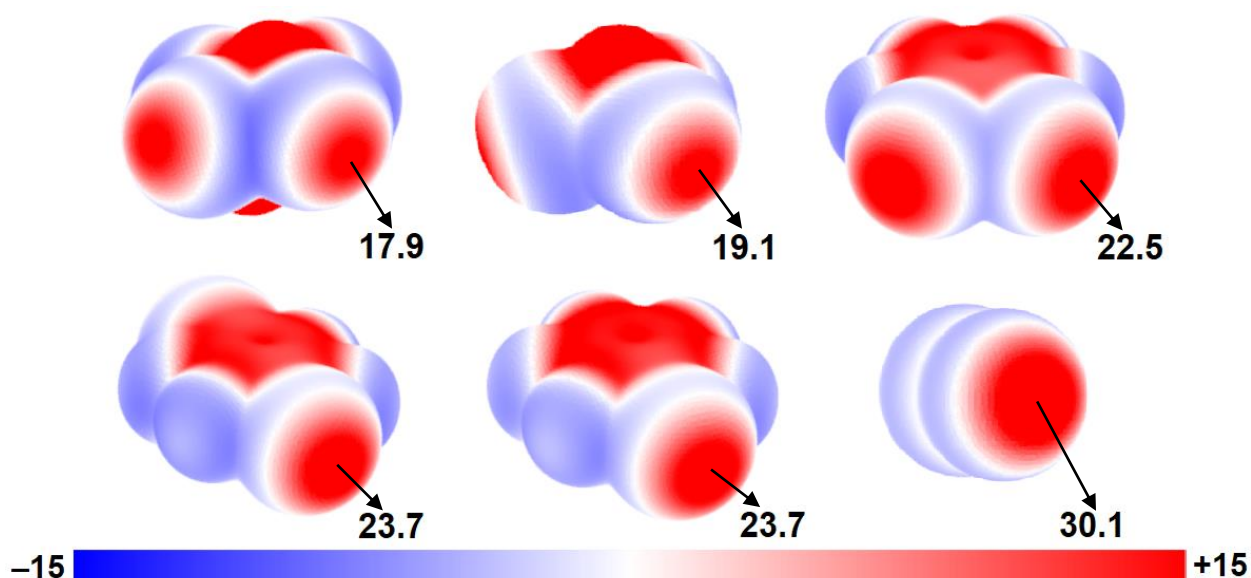


Рис. 36. Распределение ЭСП (изоповерхность $\rho = 0.001$ атомных единиц) в бромоорганических молекулах

Потенциальные доноры ГС расположены в порядке увеличения значения ЭСП на атоме брома. Все значения потенциала приведены в ккал/моль. Как можно заметить, напротив связи С–Br находится область положительного потенциала или, иными словами, σ -дырка. Именно эта область может обеспечить образование ГС, соответственно, можно сделать вывод, что выбранные нами бромоорганические соединения действительно являются потенциальными донорами ГС.

Также возможность образования ГС для данных молекул можно проиллюстрировать с помощью их разрыхляющих молекулярных орбиталей, а именно с помощью низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO) (Рис. 37).

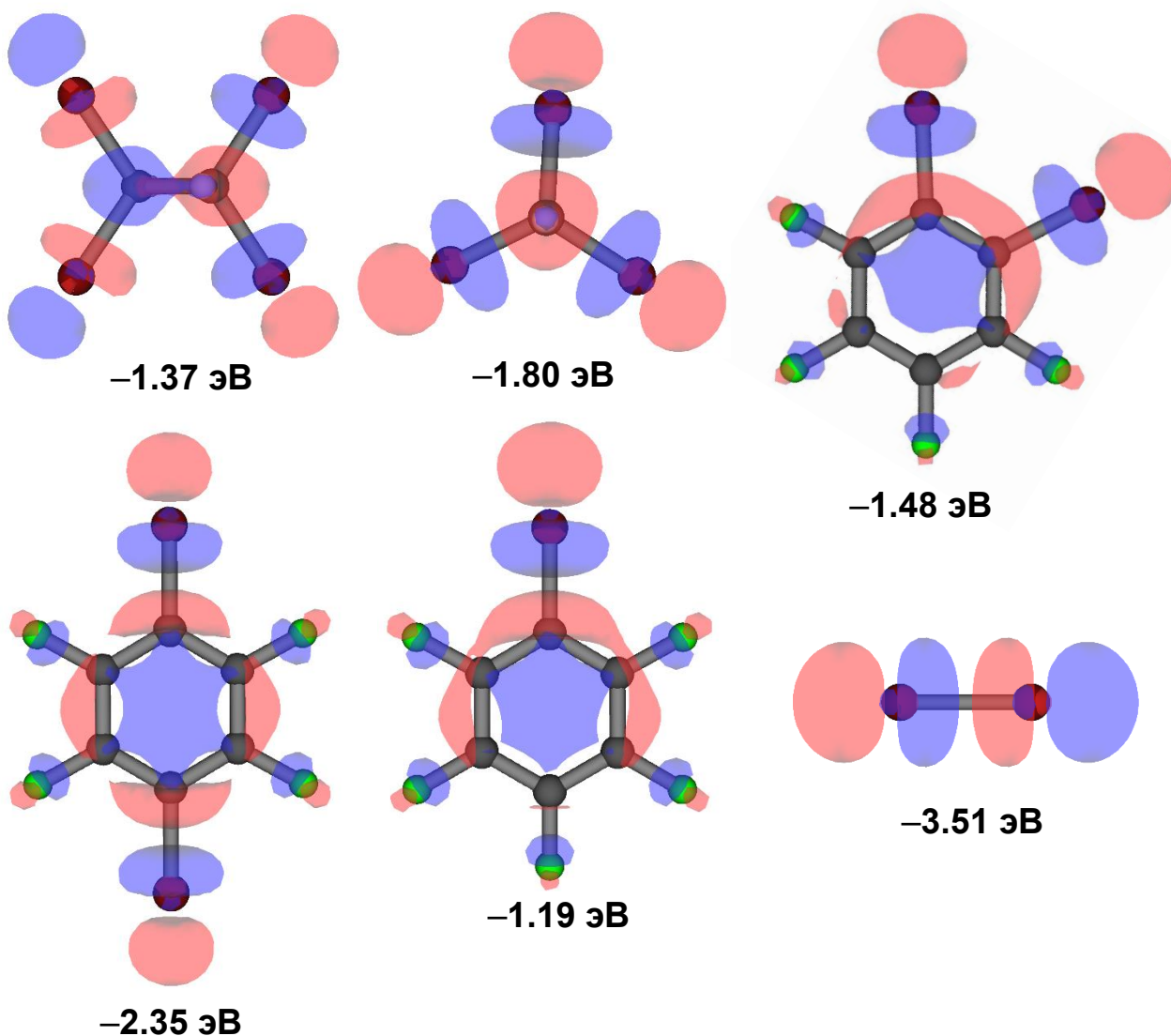


Рис. 37. LUMO-орбитали доноров ГС (изоповерхность – область пространства с вероятностью нахождения электрона 95%)

На Рис. 37 изображены LUMO-орбитали броморганических соединений. Именно за счет σ^* -орбиталей (LUMO) атомы брома могут быть электрофилами по отношению к бромидному лиганду, соответственно, они могут образовывать ГС.

Расчет ЭСП был проведен и для акцептора ГС – бромидного диметилцианамидного комплекса платины(II) (Рис. 38). Все значения потенциалов приведены в ккал/моль.

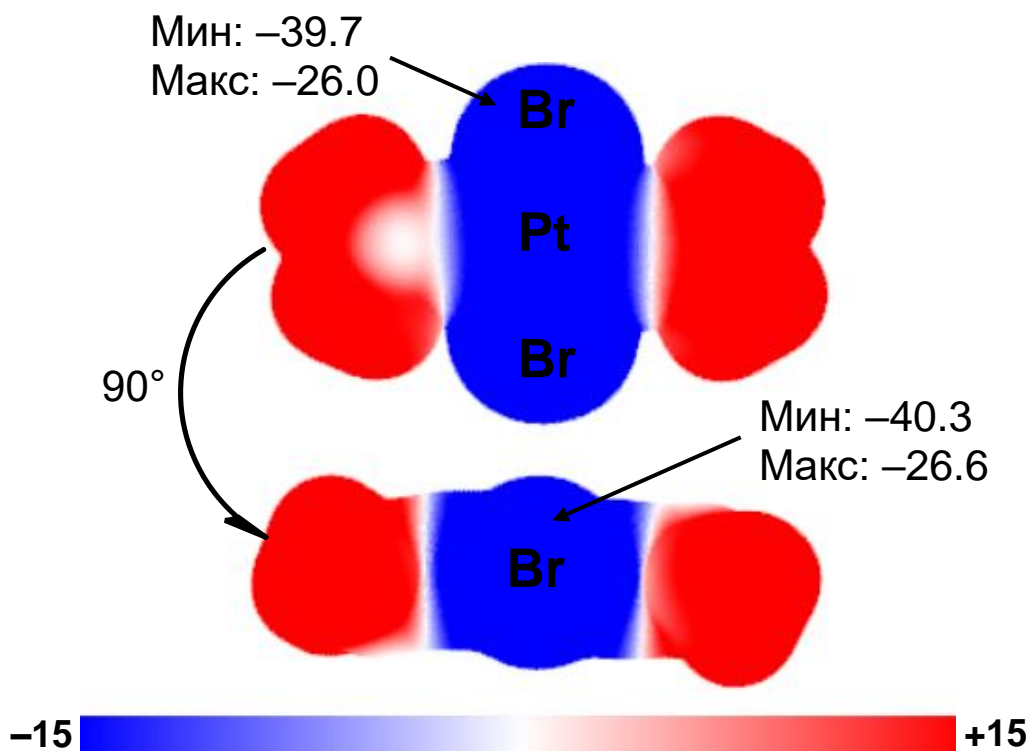


Рис. 38. Распределение ЭСП в комплексе платины(II) (изоповерхность $\rho = 0.001$ атомных единиц)

Как можно заметить, фрагмент PtBr_2 несет большой отрицательный заряд, причем со всех сторон. Это говорит о том, что данный комплекс является хорошим акцептором ГС.

Иллюстрацией нуклеофильных свойств комплекса являются высшие занятые молекулярные орбитали (НОМО) (Рис. 39).

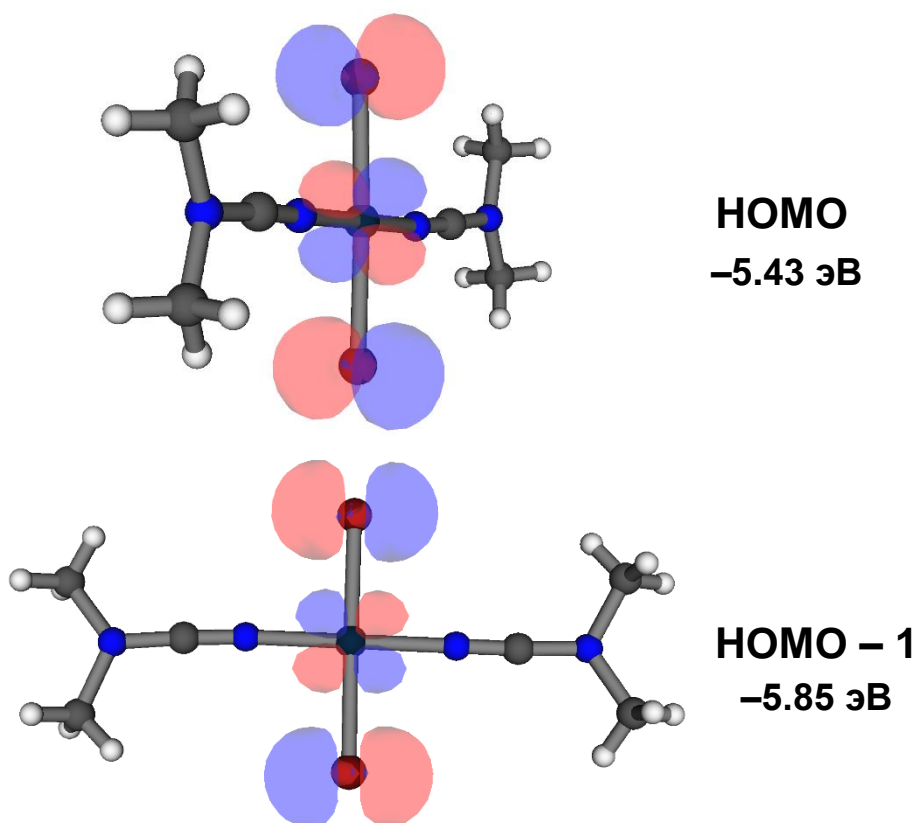


Рис. 39. НОМО- и НОМО–1-орбитали для комплекса платины(II) (изоповерхность – область пространства с вероятностью нахождения электрона 95%)

Как можно заметить по этим орбиталям, у атома брома есть две неподеленные пары (НП), которые он может задействовать для образования ГС. Согласно [1b] ГС характеризуется переносом заряда с нуклеофила на σ^* -орбиталь электрофила. Для этого разность в энергиях НОМО акцептора/LUMO донора должна быть небольшой, что наблюдается и для наших объектов исследования. Согласно статьям в данной тематике [82] эта разница может достигать 3-5 эВ.

Для комплекса *транс*-PtBr₄(NCNMe₂)₂ также был рассчитан ЭСП (Рис. 40) и были визуализированы НОМО- и НОМО–1-орбитали (Рис. 41) для иллюстрации его нуклеофильных свойств.

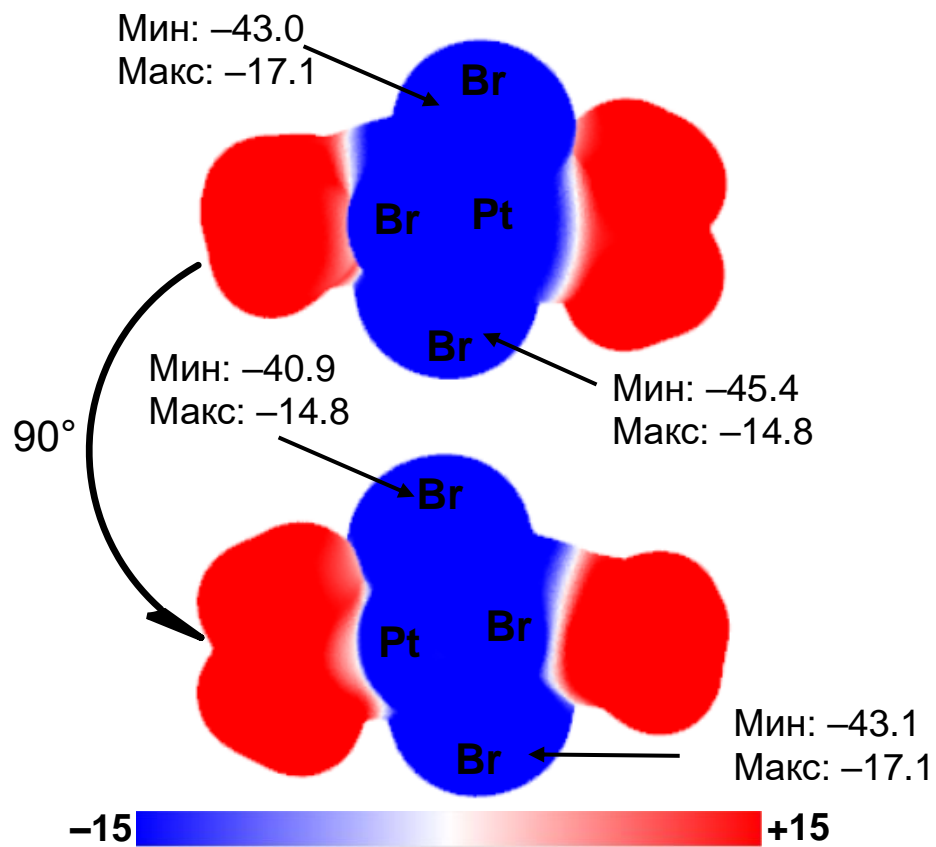


Рис. 40. ЭСП для комплекса платины(IV) (изоповерхность $\rho = 0.001$ атомных единиц)

Как мы видим, фрагмент PtBr_4 так же несет отрицательный заряд, как и предыдущий комплекс (Рис. 38).

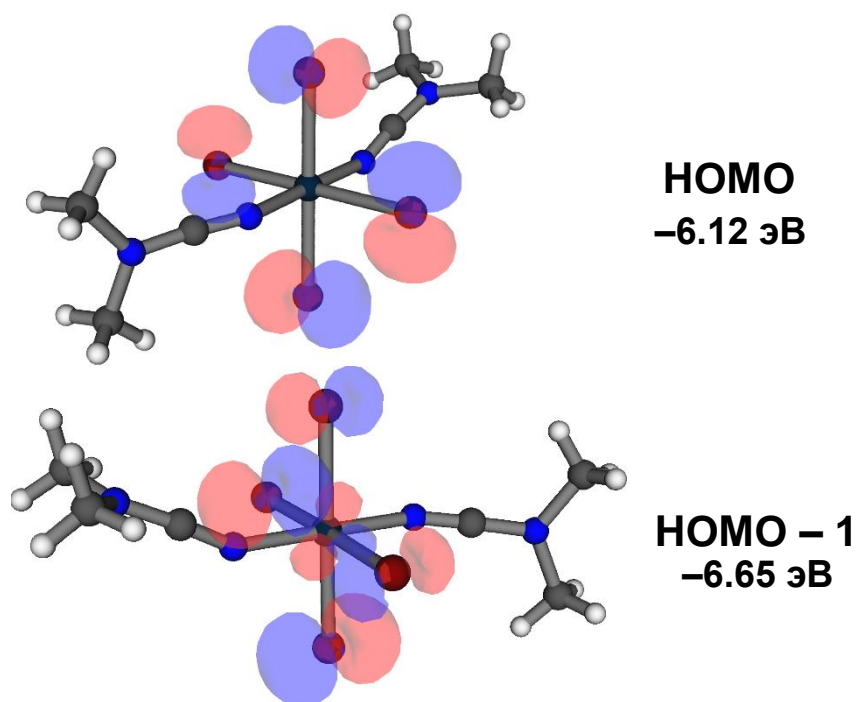


Рис. 41. НОМО- и НОМО–1-орбитали для комплекса платины(IV) (изоповерхность – область пространства с вероятностью нахождения электронов 95%)

В данном комплексе у атомов брома также есть две НП, которые они могут задействовать для образования ГС.

3.2 Рентгеноструктурный анализ аддуктов

Для описания межмолекулярных взаимодействий для каждого из аддуктов было рассмотрено окружение молекулы комплекса.

Для аддукта $1 \cdot 2(1,2)\text{-fbb}$ молекула комплекса окружена четырьмя молекулами 1,2-fbb (Рис. 42), образуя две ГС вида $\text{C1S}-\text{Br1S} \cdots \text{Br}-\text{Pt}$ и две ГС вида $\text{C2S}-\text{Br2S} \cdots \text{Br}-\text{Pt}$ (Табл. 11).

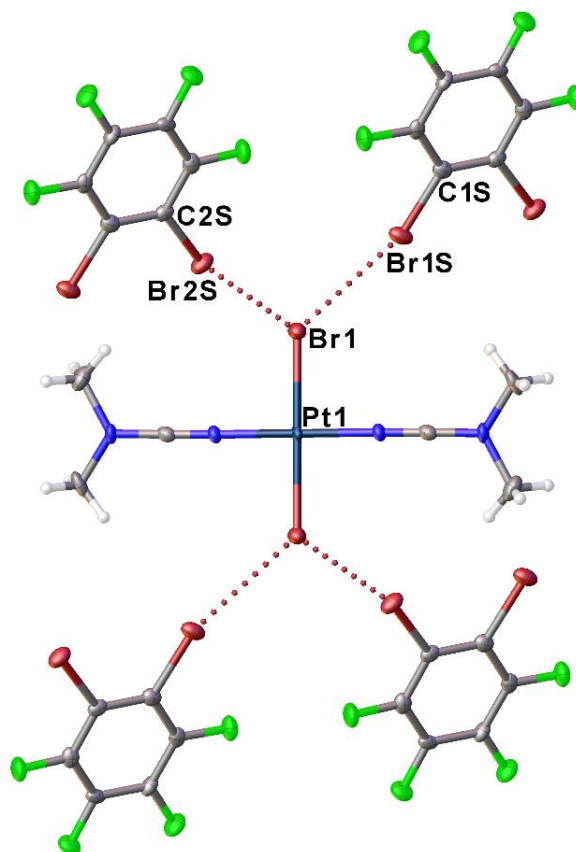


Рис. 42. Окружение комплекса **1** в аддукте **1·2(1,2)-fbb**

Табл. 11. Параметры галогенных связей в аддукте **1·2(1,2)-fbb**

Контакт	$d(\text{Br}\cdots\text{Br}), \text{ \AA}$	$\angle(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{Pt}), ^\circ$
C1S–Br1S \cdots Br1–Pt1	3.3930(9)	165.0(2)	130.97(3)
C2S–Br2S \cdots Br1–Pt1	3.3295(9)	165.34(17)	116.96(3)

Для данного аддукта также характерно образование бесконечных супрамолекулярных цепочек (Рис. 43). Подобное было изучено для иодфторированных бензолов: для иодперфторбензола характерно образование 1D-цепочек [83], а с 1,4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{I}_2$ образуются 3D супрамолекулярные сети [84]. Образование подобных 1D супрамолекулярных цепочек было изучено также и для дигалогенметанов, где Hal = Cl, Br, I [85].

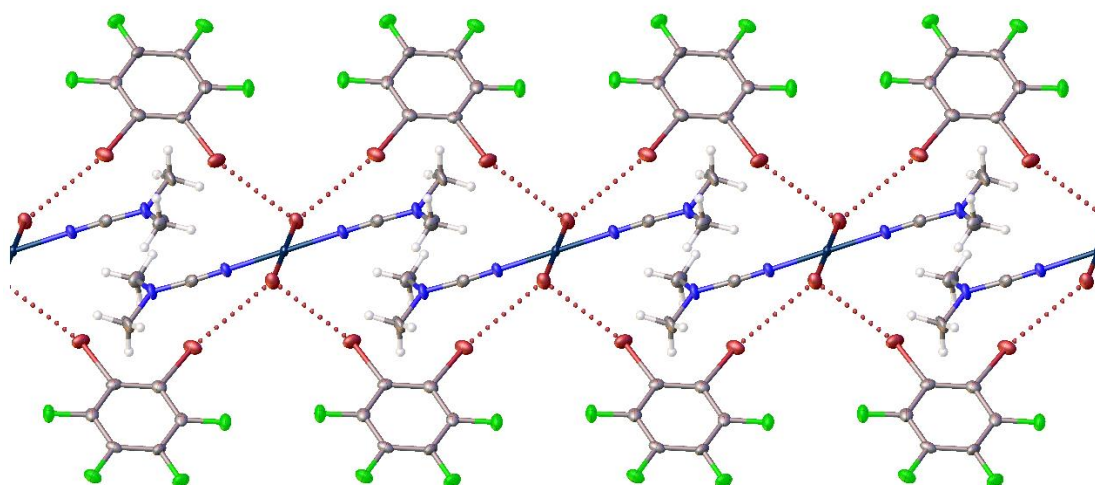


Рис. 43. Образование супрамолекулярных цепочек в аддукте **1**·1,2-fbb

Каждая молекула комплекса **1** в аддукте **1**·1,4-fbb окружена двумя молекулами 1,4-fbb (Рис. 44) с образованием двух ГС вида C–Br···Br–Pt (Табл. 12.).

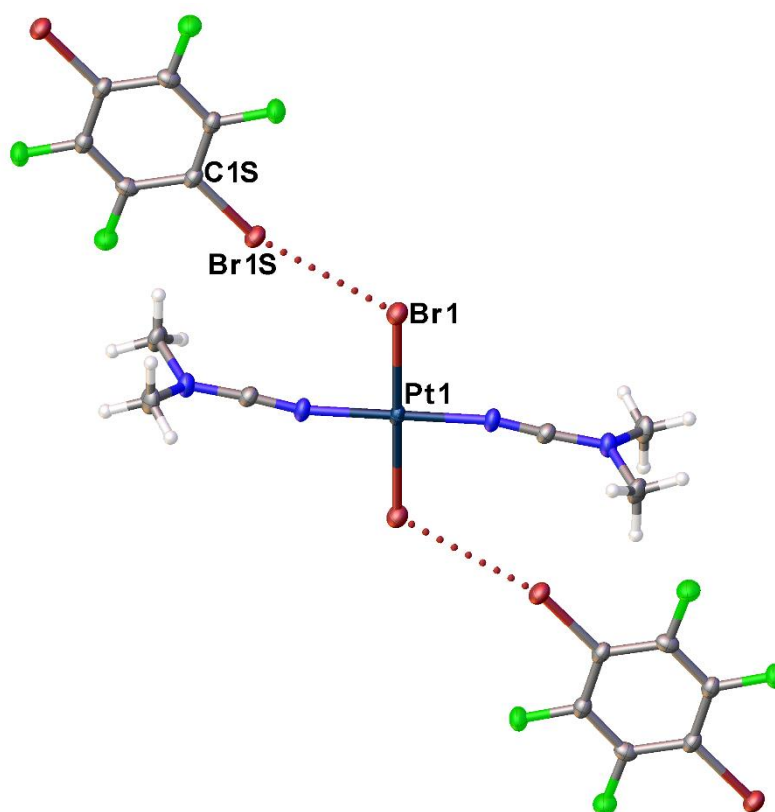


Рис. 44. Окружение комплекса **1** в аддукте **1**·1,4-fbb

Табл. 12. Параметры галогенной связи в аддукте **1**·1,4-fbb

Контакт	$d(\text{Br}\cdots\text{Br}), \text{Å}$	$\angle(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{Pt}), ^\circ$
C1S–Br1S \cdots Br1–Pt1	3.4256(12)	163.56(17)	120.64(3)

Такой аддукт тоже образует бесконечные супрамолекулярные цепочки, как и в случае **1**·1,2-fbb (Рис. 45).

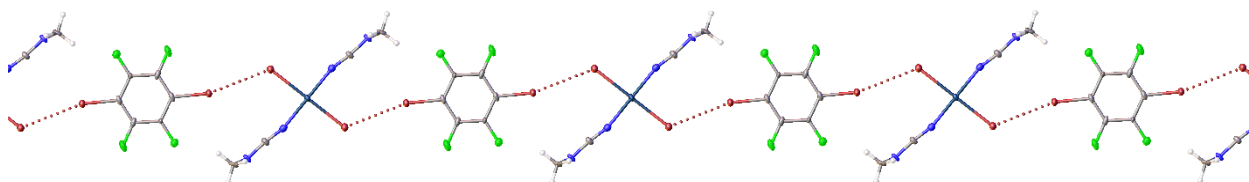


Рис. 45. Супрамолекулярные цепочки в аддукте **1**·1,4-fbb

Для аддукта **1**·pfb окружение комплекса напоминает таковое в аддукте **1**·1,4-fbb (Рис. 46), в котором бромидный лиганд образует одну ГС с σ -дыркой брома вида C–Br \cdots Br–Pt (Табл. 13). В данном аддукте параметры каждой ГС отличаются из-за разупорядочения атомов фтора и брома.

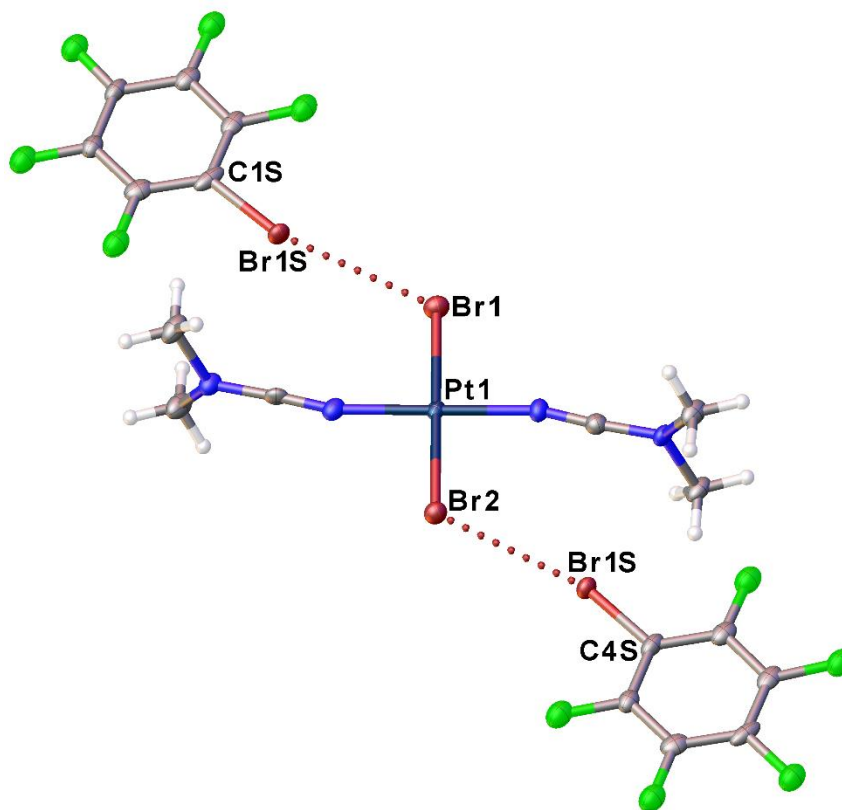


Рис. 46. Окружение комплекса **1** в аддукте **1**·pfb

Табл. 13. Параметры галогенной связи в аддукте **1**·*pfb*

Контакт	$d(\text{Br}\cdots\text{Br}), \text{Å}$	$\angle(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{Pt}), ^\circ$
C4S–Br2S \cdots Br2–Pt1	3.4289(12)	164.7(2)	122.41(3)
C1S–Br1S \cdots Br1–Pt1	3.5206(19)	166.1(3)	120.67(4)

Комплекс **1** в аддукте **1**·2CHBr₃ окружен четырьмя молекулами бромформа (Рис. 47). В аддукте образуются две ГС типа C–Br2S \cdots Br–Pt и две ГС типа C–Br3S \cdots Br–Pt (Табл. 14).

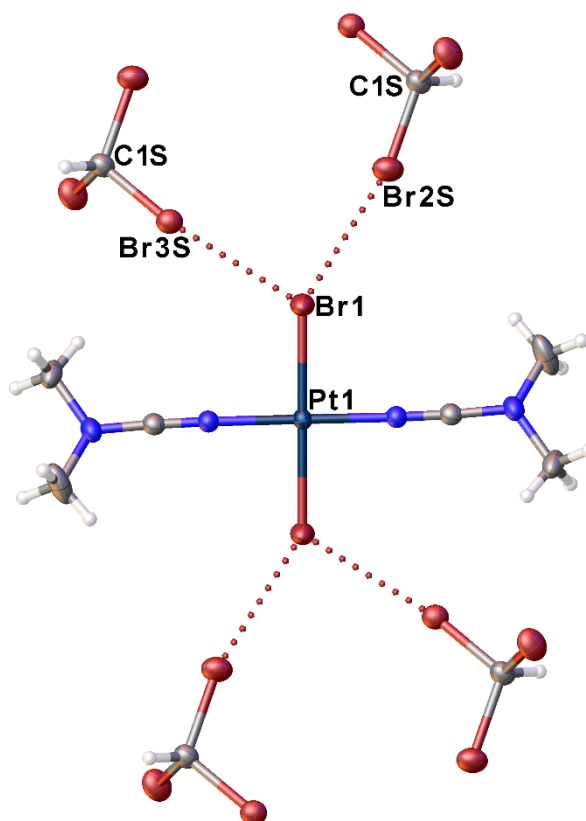


Рис. 47. Окружение комплекса **1** в аддукте **1**·2CHBr₃

Табл. 14. Параметры галогенной связи в аддукте **1**·2CHBr₃

Контакт	$d(\text{Br}\cdots\text{Br}), \text{Å}$	$\angle(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{Pt}), ^\circ$
C1S–Br3S \cdots Br1–Pt1	3.3567(8)	170.30(15)	118.24(2)
C1S–Br2S \cdots Br1–Pt1	3.4583(9)	162.43(14)	139.80(2)

Схожее на окружение комплекса **1** в аддукте **1**·2CHBr₃ (Рис. 47) наблюдается и для аддукта **1**·*tbe* (Рис. 48). Вокруг комплекса **1** находятся четыре молекулы *tbe*, образуя две ГС вида C1S–Br1S \cdots Br–Pt и две ГС вида C1S–Br2S \cdots Br–Pt (Табл. 15).

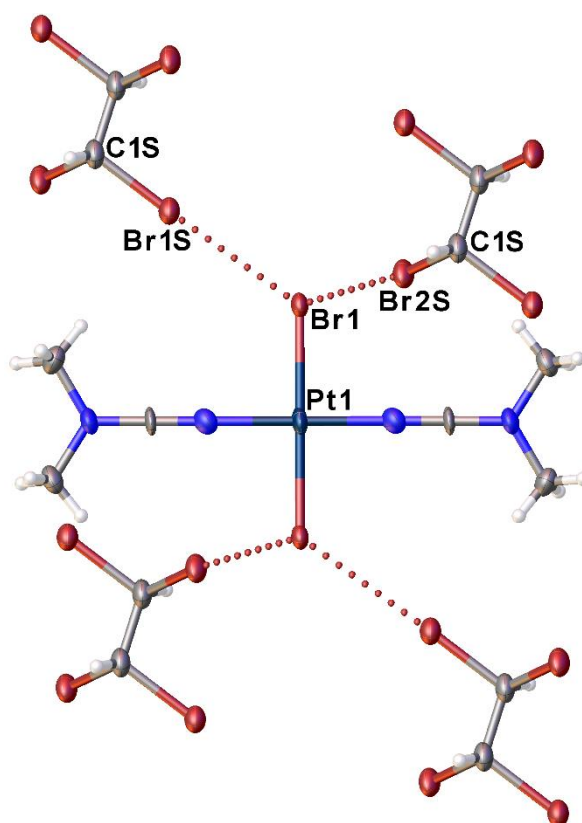


Рис. 48. Окружение комплекса **1** в аддукте **1·tbe**

Табл. 15. Параметры галогенной связи в аддукте **1·tbe**

Контакт	$d(\text{Br}\cdots\text{Br}), \text{Å}$	$\angle(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{Pt}), ^\circ$
C1S–Br2S \cdots Br1–Pt1	3.4613(13)	174.3(3)	93.48(3)
C1S–Br1S \cdots Br1–Pt1	3.3734(12)	173.8(3)	124.19(3)

При сокристаллизации комплекса **1** с Br_2 в соотношении 1:1 происходит образование комплекса платины(IV) (Рис. 49).

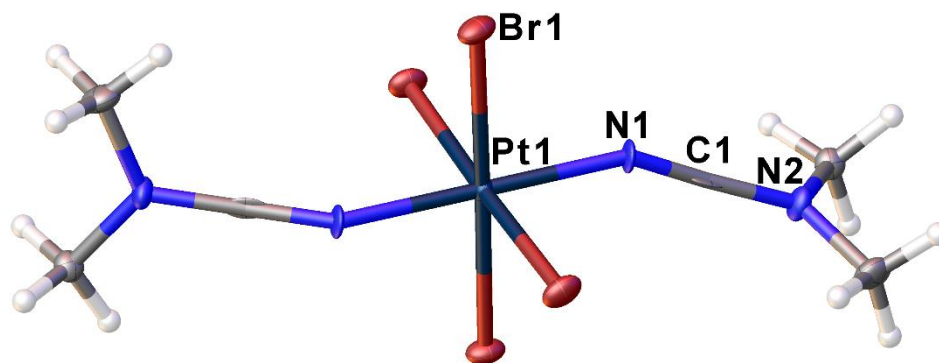


Рис. 49. Структура бромидного диметилцианамидного комплекса платины(IV)

В аддукте $2 \cdot \text{Br}_2$ (Рис. 50) комплекс **2** окружен двумя молекулами брома с образованием двух ГС вида $\text{Br}-\text{Br} \cdots \text{Br}-\text{Pt}$ (Табл. 16).

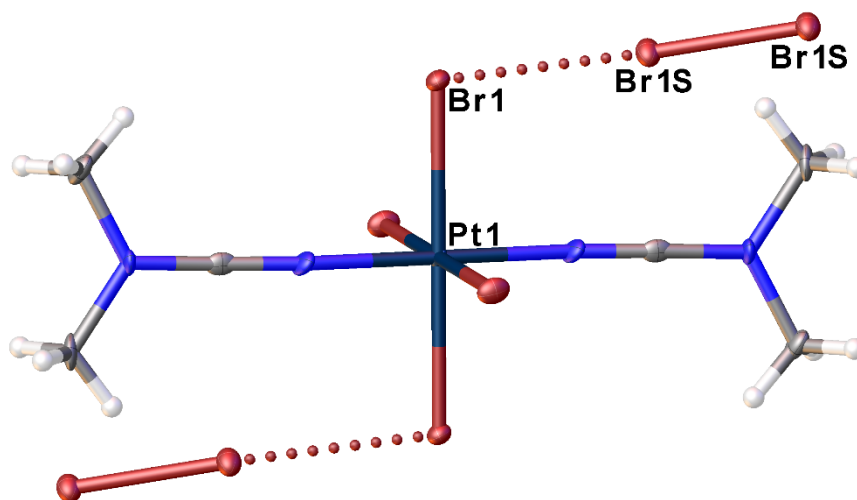


Рис. 50. Окружение комплекса **2** в аддукте $2 \cdot \text{Br}_2$

Табл. 16. Параметры галогенной связи в аддукте $2 \cdot \text{Br}_2$

Контакт	$d(\text{Br} \cdots \text{Br}), \text{ \AA}$	$\angle(\text{Br}-\text{Br} \cdots \text{Br}), ^\circ$	$\angle(\text{Br} \cdots \text{Br}-\text{Pt}), ^\circ$
$\text{Br}2\text{S}-\text{Br}1\text{S} \cdots \text{Br}1-\text{Pt}1$	3.1275(8)	176.04(4)	100.682(18)

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

В ходе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. согласно проведенным квантово-химическим расчетам броморганические соединения могут быть донорами ГС из-за наличия σ -дырок на атомах брома;
2. данные РСА экспериментально подтверждают электрофильность атома брома по отношению к бромидному лиганду в бромидном диметилцианамидном комплексе платины(II), который является универсальным акцептором для выявления ГС;
3. согласно анализу литературных данных, образование ГС бром-бромид является общим явлением для различных металлоцентров;
4. с молекулярным бромом происходит окисление комплекса до Pt(IV) и при его избытке происходит образование ГС.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит ресурсные центры СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Магнитно-резонансные методы исследования» за оказанную поддержку в проведении исследований.

Автор выражает благодарность своим родителям Михаилу Васильевичу и Неле Александровне Черанёвым, а также друзьям Алине Ивановне Храмовой и Владе Сергеевне Шестаковой за поддержку и мотивацию, оказанную ими во время проведения научной работы.

Отдельная благодарность старшему преподавателю Института химии СПбГУ к.х.н. Иванову Даниилу Михайловичу за руководство, переданный опыт, знания и значительную помощь при подготовке ВКР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. (a) Berger, G.; Frangville, P.; Meyer, F., Halogen bonding for molecular recognition: new developments in materials and biological sciences. *Chem. Comm.* **2020**, *56* (37), 4970-4981; (b) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G., The halogen bond. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (4), 2478-2601.
- [2]. (a) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Pilati, T.; Resnati, G.; Sansotera, M.; Terraneo, G., Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (10), 3772-3783; (b) Mukherjee, A.; Tothadi, S.; Desiraju, G. R., Halogen bonds in crystal engineering: like hydrogen bonds yet different. *Accounts Chem. Res.* **2014**, *47* (8), 2514-2524; (c) Politzer, P.; Lane, P.; Concha, M. C.; Ma, Y. G.; Murray, J. S., An overview of halogen bonding. *J. Mol. Model.* **2007**, *13* (2), 305-311.
- [3]. Desiraju, G. R.; Ho, P. S.; Kloo, L.; Legon, A. C.; Marquardt, R.; Metrangolo, P.; Politzer, P.; Resnati, G.; Rissanen, K., Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (8), 1711-1713.
- [4]. (a) Eliseeva, A. A.; Ivanov, D. M.; Rozhkov, A. V.; Ananyev, I. V.; Frontera, A.; Kukushkin, V. Y., Bifurcated halogen bonding involving two rhodium(I) centers as an integrated σ -hole acceptor. *JACS Au* **2021**, *1* (3), 354-361; (b) Wolf, J.; Huber, F.; Erochok, N.; Heinen, F.; Guérin, V.; Legault, C. Y.; Kirsch, S. F.; Huber, S. M., Activation of a metal-halogen bond by halogen bonding. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2020**, *59* (38), 16496-16500.
- [5]. Sivchik, V. V.; Solomatina, A. I.; Chen, Y. T.; Karttunen, A. J.; Tunik, S. P.; Chou, P. T.; Koshevoy, I. O., Halogen bonding to amplify luminescence: a case study using a platinum cyclometalated complex. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2015**, *54* (47), 14057-14060.
- [6]. Stilinovic, V.; Grguric, T.; Pitesa, T.; Nemeč, V.; Cincic, D., Bifurcated and monocentric halogen bonds in cocrystals of metal(II) acetylacetonates with p-dihalotetrafluorobenzenes. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19* (2), 1245-1256.
- [7]. (a) Cincic, D.; Friscic, T.; Jones, W., Structural equivalence of Br and I halogen bonds: a route to isostructural materials with controllable properties. *Chem. Mat.* **2008**, *20* (21), 6623-6626; (b) Cincic, D.; Friscic, T.; Jones, W., Isostructural materials achieved by using structurally equivalent donors and acceptors in halogen-bonded cocrystals. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14* (2), 747-753; (c) Hutchins, K. M.; Unruh, D. K.; Carpenter, D. D.; Groeneman, R. H., Thermal expansion along one-dimensional chains and two-dimensional sheets within cocrystals based on halogen or hydrogen bonds. *CrystEngComm* **2018**, *20* (45), 7232-7235; (d)

De Santis, A.; Forni, A.; Liantonio, R.; Metrangolo, P.; Pilati, T.; Resnati, G., N center dot center dot center dot Br halogen bonding: one-dimensional infinite chains through the self-assembly of dibromotetrafluorobenzenes with dipyridyl derivatives. *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9* (16), 3974-3983; (e) Forni, A.; Metrangolo, P.; Pilati, T.; Resnati, G., Halogen bond distance as a function of temperature. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4* (2), 291-295; (f) Forni, A., Experimental and theoretical study of the Br center dot center dot center dot N halogen bond in complexes of 1,4-dibromotetrafluorobenzene with dipyridyl derivatives. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (14), 3403-3412; (g) Choquesillo-Lazarte, D.; Nemeč, V.; Cincic, D., Halogen bonded cocrystals of active pharmaceutical ingredients: pyrazinamide, lidocaine and pentoxifylline in combination with haloperfluorinated compounds. *CrystEngComm* **2017**, *19* (35), 5293-5299.

[8]. (a) Cheng, L.; Zhu, B. Q.; Ma, X. Y.; Zhang, Z. Y.; Wang, J. R.; Zhang, Q.; Mei, X. F., Identification of an overlooked halogen-bond synthon and its application in designing fluorescent materials. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25* (26), 6584-6590; (b) Bruce, D. W.; Metrangolo, P.; Meyer, F.; Prasang, C.; Resnati, G.; Terraneo, G.; Whitwood, A. C., Mesogenic, trimeric, halogen-bonded complexes from alkoxy stilbazoles and 1,4-diiodotetrafluorobenzene. *New J. Chem.* **2008**, *32* (3), 477-482.

[9]. (a) Nemeč, V.; Fotović, L.; Friscic, T.; Cincic, D., A large family of halogen-bonded cocrystals involving metal-organic building blocks with open coordination sites. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17* (12), 6169-6173; (b) Oh, S. Y.; Nickels, C. W.; Garcia, F.; Jones, W.; Friscic, T., Switching between halogen- and hydrogen-bonding in stoichiometric variations of a cocrystal of a phosphine oxide. *CrystEngComm* **2012**, *14* (19), 6110-6114.

[10]. (a) Pang, X.; Wang, H.; Wang, W. Z.; Jin, W. J., Phosphorescent pi-hole center dot center dot center dot pi bonding cocrystals of pyrene with halo-perfluorobenzenes (F, Cl, Br, I). *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (10), 4938-4945; (b) Li, L. L.; Wang, H.; Wang, W. Z.; Jin, W. J., Interactions between haloperfluorobenzenes and fluoranthene in luminescent cocrystals from pi-hole center dot center dot center dot pi to sigma-hole center dot center dot center dot pi bonds. *CrystEngComm* **2017**, *19* (34), 5058-5067.

[11]. (a) Vasylyeva, V.; Catalano, L.; Nervi, C.; Gobetto, R.; Metrangolo, P.; Resnati, G., Characteristic redshift and intensity enhancement as far-IR fingerprints of the halogen bond involving aromatic donors. *CrystEngComm* **2016**, *18* (13), 2247-2250; (b) Cincic, D.;

- Friscic, T.; Jones, W., A cocrystallisation-based strategy to construct isostructural solids. *New J. Chem.* **2008**, *32* (10), 1776-1781.
- [12]. 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.* **2012**, *12* (8), 4149-4156.
- [13]. Baykov, S. V.; Dabranskaya, U.; Ivanov, D. M.; Novikov, A. S.; Boyarskiy, V. P., Pt/Pd and I/Br isostructural exchange provides formation of C-I center dot center dot center dot Pd, C-Br center dot center dot center dot Pt, and C-Br center dot center dot center dot Pd metal-involving halogen bonding. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (10), 5973-5980.
- [14]. Weinberger, C.; Hines, R.; Zeller, M.; Rosokha, S. V., Continuum of covalent to intermolecular bonding in the halogen-bonded complexes of 1,4-diazabicyclo 2.2.2 octane with bromine-containing electrophiles. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (58), 8060-8063.
- [15]. (a) Wojciechowski, J. P.; Martin, A. D.; Bhadbhade, M.; Webb, J. E. A.; Thordarson, P., Halogen bonding influences perylene-core twists in non-core substituted perylene tetraesters. *CrystEngComm* **2016**, *18* (24), 4513-4517; (b) Rosokha, S. V.; Neretin, I. S.; Rosokha, T. Y.; Hecht, J.; Kochi, J. K., Charge-transfer character of halogen bonding: molecular structures and electronic spectroscopy of carbon tetrabromide and bromoform complexes with organic sigma- and pi-donors. *Heteroatom Chem.* **2006**, *17* (5), 449-459; (c) Yufit, D. S.; Zubatyuk, R.; Shishkin, O. V.; Howard, J. A. K., Low-melting molecular complexes. Halogen bonds in molecular complexes of bromoform. *CrystEngComm* **2012**, *14* (23), 8222-8227.
- [16]. Darbost, U.; Cabana, J.; Demers, E.; Maris, T.; Wuest, J., Molecular Tectonics. Use of Br···aryl supramolecular interactions for the construction of organized networks from 9,9'-spirobifluorene in the crystalline state. *Chem* **2011**, *1*, 52-61.
- [17]. (a) Kumar, B.; King, B. T., Synthesis of 1,8,9,16-Tetrakis(trimethylsilyl)tetra-cata-tetrabenzoquadrannulene. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (23), 10617-10622; (b) Kocaba, T. O.; Young, C. G.; Tiekink, E. R. T., Synthesis and X-Ray structural characterization of the novel molybdenum(V) diethyldithiocarbamate complex $\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)_2(\text{S}_2\text{CNEt})_4(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CHBr}_3$. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174* (2), 143-144; (c) Young, C. G.; Kocaba, T. O.; Yan, X. F.; Tiekink, E. R. T.; Wei, L. W.; Murray, H. H.; Coyle, C. L.; Stiefel, E. I., Bridging disulfido complexes of molybdenum and tungsten formed by reductive sulfurization of oxo-molybdenum(VI) complexes and reductive desulfurization of thio(disulfido)-tungsten(VI)

- complexes. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (26), 6252-6260; (d) Reyes-Martinez, R.; Garcia, P. G. Y.; Lopez-Cardoso, M.; Hopfl, H.; Tlahuext, H., Self-assembly of diphenyltin(IV) and tris-dithiocarbamate ligands to racemic trinuclear cavitands and capsules. *Dalton Trans.* **2008**, (46), 6624-6627.
- [18]. Fulton, J. D., XXIX.—Action of acetylene tetrabromide on organic bases. *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 197-199.
- [19]. Кукушкин, Ю. Н., Химия координационных соединений. Ленинград: "Химия" **1987**, 145.
- [20]. Anisimova, T. B.; Bokach, N. A.; Fritsky, I. O.; Haukka, M., Trans-ligand-dependent arrangement (bent or linear) of Pt^{II}-bound dialkylcyanamide ligands: molecular structure of *trans*-dichloro(dimethylcyanamide)(dimethylsulfoxide)platinum(II). *J. Mol. Struct.* **2011**, *1005* (1), 141-143.
- [21]. Neumuller, B.; Dehnicke, K., Chloro-N',N'-dimethylformamidinium-(dimethylcyanamide)trichloroberyllate, [Me₂NC(Cl)NH₂]⁺[BeCl₃(NCNMe₂)]⁻. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633* (1), 103-105.
- [22]. 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**, *52* (32), 5565-5568.
- [23]. Dabranskaya, U.; Ivanov, D. M.; Novikov, A. S.; Matveychuk, Y. V.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y., Metal-involving bifurcated halogen bonding C-Br⋯η²(Cl-Pt). *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19* (2), 1364-1376.
- [24]. Sonnenberg, K.; Mann, L.; Redeker, F. A.; Schmidt, B.; Riedel, S., Polyhalogen and polyinterhalogen anions from fluorine to iodine. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2020**, *59* (14), 5464-5493.
- [25]. Adonin, S. A.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Polyhalide-bonded metal complexes: structural diversity in an eclectic class of compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *367*, 1-17.
- [26]. Hassel, O., Structural aspects of interatomic charge-transfer bonding. *Science* **1970**, *170* (3957), 497-592.
- [27]. (a) Doring, C.; Jones, P. G., Two-dimensional networks of [AuCl₄]⁻ and [AuBr₄]⁻ anions. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642* (17), 930-936; (b) Freire-Erdbrügger, C.; Jentsch, D.; Jones, P. G.; Schwarzmam, E., Preparation and crystal structure of [TeBr₃][AuBr₄]·1/2

- Br₂, a compound with “bromine of crystallization”. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1987**, *42* (12), 1553-1555.
- [28]. Adonin, S. A.; Gorokh, I. D.; Novikov, A. S.; Samsonenko, D. G.; Plyusnin, P. E.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Bromine-rich complexes of bismuth: experimental and theoretical studies. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (8), 2683-2689.
- [29]. (a) Eich, A.; Koppe, R.; Roesky, P. W.; Feldmann, C., Ionic-liquid-based synthesis of the bromine-rich bromidoplatinates [NBu₃Me]₂[Pt₂Br₁₀]·(Br₂)₂ and [NBu₃Me]₂[Pt₂Br₁₀]·(Br₂)₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644* (5), 275-279; (b) Berkei, M.; Bickley, J. F.; Heaton, B. T.; Steiner, A., Polymeric anionic networks using dibromine as a crosslinker; the preparation and crystal structure of [(C₄H₉)₄N]₂[Pt₂Br₁₀]·(Br₂)₇ and [(C₄H₉)₄N]₂[PtBr₄Cl₂]·(Br₂)₆. *Chem. Commun.* **2002**, *18*, 2180-2181.
- [30]. Adonin, S. A.; Bondarenko, M. A.; Abramov, P. A.; Novikov, A. S.; Plyusnin, P. E.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Bromo- and polybromoantimonates(V): structural and theoretical studies of hybrid halogen-rich halometalate frameworks. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24* (40), 10165-10170.
- [31]. Eich, A.; Koppe, R.; Roesky, P. W.; Feldmann, C., The bromine-rich bromido metallates BMIm₂SnBr₆·Br₂ and [MnBr(18-crown-6)]₄[SnBr₆]₂·(Br₂)_{4.5}. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *9*, 1292-1298.
- [32]. Okrut, A.; Feldmann, C., [P(o-tolyl)₃Br]₂[Cu₂Br₆]·Br₂ - an ionic compound containing molecular bromine. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (8), 3084-3087.
- [33]. Schneider, D.; Schuster, O.; Schmidbaur, H., Bromination of (phosphine)gold(I) bromide complexes: stoichiometry and structure of products. *Dalton Trans.* **2005**, *11*, 1940-1947.
- [34]. Babu, R.; Bhargavi, G.; Rajasekharan, M. V., Reaction of copper halides with dafone and halogens - magnetic exchange in dibromine linked chains of Cu(dafone)₂X₂. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *14*, 2155-2162.
- [35]. Mosquera, M. E. G.; Egido, I.; Hortelano, C.; Lopez-Lopez, M.; Gomez-Sal, P., Comparison of halogen bonding networks with Ru(II) complexes and analysis of the influence of the XB interactions on their reactivity. *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 257-283.
- [36]. Hausmann, D.; Feldmann, C., Bromine-rich Zinc Bromides: Zn₆Br₁₂(18-crown-6)₂·(Br₂)₅, Zn₄Br₈(18-crown-6)₂·(Br₂)₃, and Zn₆Br₁₂(18-crown-6)₂·(Br₂)₂. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (12), 6141-6147.

- [37]. Riley, K. E.; Hobza, P., Investigations into the nature of halogen bonding including symmetry adapted perturbation theory analyses. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (2), 232-242.
- [38]. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E., A simple measure of electron localization in atomic and molecular-systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (9), 5397-5403.
- [39]. Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; Vonschnering, H. G., Electron localization in solid-state structures of the elements - the Diamond structure. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1992**, *31* (2), 187-188.
- [40]. Clark, T.; Politzer, P.; Murray, J. S., Correct electrostatic treatment of noncovalent interactions: the importance of polarization. *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2015**, *5* (2), 169-177.
- [41]. Adonin, S. A.; Gorokh, I. D.; Samsonenko, D. G.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Bi(III) polybromides: a new chapter in coordination chemistry of bismuth. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (28), 5061-5063.
- [42]. Adonin, S. A.; Bondarenko, M. A.; Novikov, A. S.; Abramov, P. A.; Plyusnin, P. E.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Halogen bonding-assisted assembly of bromoantimonate(V) and polybromide-bromoantimonate-based frameworks. *CrystEngComm* **2019**, *21* (5), 850-856.
- [43]. Patmore, N. J.; Ingleson, M. J.; Mahon, M. F.; Weller, A. S., Investigation of the synthesis of $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^+$ fragments partnered with the monoanionic carboranes $\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}^-$, $\text{closo-CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$ and $\text{closo-HCB}_{11}\text{Me}_{11}^-$ by silver salt metathesis and hydride abstraction. *Dalton Trans.* **2003**, *14*, 2894-2904.
- [44]. (a) Mansaray, H. B.; Rowe, A. D. L.; Phillips, N.; Niemeyer, J.; Kelly, M.; Addy, D. A.; Bates, J. I.; Aldridge, S., Modelling fundamental arene-borane contacts: spontaneous formation of a dibromoborenum cation driven by interaction between a borane Lewis acid and an arene pi system. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (45), 12295-12297; (b) Del Grosso, A.; Clark, E. R.; Montoute, N.; Ingleson, M. J., Tricationic analogues of boroxines and polyborate anions. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (61), 7589-7591.
- [45]. Ruthe, F.; duMont, W. W.; Jones, P. G., 'Soft-soft' halogen-halogen interactions in solid ion pairs of solvent-free ${}^i\text{Pr}_3\text{PCl}_2$ and CH_2Cl_2 -solvated ${}^i\text{Pr}_3\text{PBr}_2$: structural features of chloro- and bromo-triisopropylphosphonium salts. *Chem. Commun.* **1997**, *20*, 1947-1948.

- [46]. Thomas, T.; Pugh, D.; Parkin, I. P.; Carmalt, C. J., Novel ion pairs obtained from the reaction of titanium(IV) halides with simple arsane ligands. *Acta Crystallogr. Sect. C-Struct. Chem.* **2011**, *67*, 96-99.
- [47]. Taouss, C.; Jones, P. G., Halogenation of (phosphinechalcogenide)gold(I) halides; some unexpected products. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (44), 11687-11689.
- [48]. Березин Б. Д.; Березин Д. Б., Курс современной органической химии. Изд. "Высшая школа" **2003**, 768.
- [49]. Ascheberg, C.; Bock, J.; Buss, F.; Muck-Lichtenfeld, C.; Daniliuc, C. G.; Bergander, K.; Dielmann, F.; Hennecke, U., Stable bromiranium ions with weakly-coordinating counterions as efficient electrophilic brominating agents. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23* (48), 11578-11586.
- [50]. Liao, W. Q.; Tang, Y. Y.; Li, P. F.; You, Y. M.; Xiong, R. G., Large Piezoelectric Effect in a Lead-Free Molecular Ferroelectric Thin Film. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (49), 18071-18077.
- [51]. Chen, H. P.; Wang, Z. X.; Chen, C.; Lu, Y.; Yin, Z.; Sun, X. F.; Fu, D. W., High-temperature structural phase transition coupled with dielectric switching in an organic-inorganic hybrid crystal: $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br}]_3\text{CdBr}_5$. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (14), 4711-4716.
- [52]. Sabounchei, S. J.; Dadras, A.; Jodaian, V.; Nemattalab, H.; Khavasi, H. R., Bis-(4-bromobenzoylmethyl)triphenyl-phosphonium di- μ -bromido-bis-di-bromidomercurate(IV). *Acta Crystallogr. Sect. E.-Struct Rep. Online* **2008**, *64*, 833-946.
- [53]. Winterberg, F., Propagating thermonuclear burn by laser ignition of a dense z-pinch. *Z. Naturforsch. Sect. A-J. Phys. Sci.* **1998**, *53* (12), 933-936.
- [54]. Romanov, A. S.; Bochmann, M., Gold(I) and gold(III) complexes of cyclic (alkyl)(amino)carbenes. *Organometallics* **2015**, *34* (11), 2439-2454.
- [55]. Yang, G. A.; Raptis, R. G., Synthesis, structure and properties of tetrameric gold(I) 3,5-di-tert-butyl-pyrazolate. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 98-104.
- [56]. Gorokh, I. D.; Adonin, S. A.; Usoltsev, A. N.; Novikov, A. S.; Samsonenko, D. G.; Zakharov, S. V.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Bromide complexes of bismuth with 4-bromobenzyl-substituted cations of pyridinium family. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1199*.
- [57]. (a) Adonin, S. A.; Gorokh, I. D.; Novikov, A. S.; Samsonenko, D. G.; Yushina, I. V.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Halobismuthates with halopyridinium cations: appearance or non-appearance of unusual colouring. *CrystEngComm* **2018**, *20* (48), 7766-7772; (b) Adonin,

S. A.; Gorokh, I. D.; Novikov, A. S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Halogen contacts-induced unusual coloring in Bi^{III} bromide complex: anion-to-cation charge transfer via Br \cdots Br interactions. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23* (62), 15612-15616.

[58]. (a) Al-Far, R.; Ali, B. F., Noncovalent supramolecular interactions in the crystal structure of 2-amino-3,5-dibromo-4,6-dimethylpyridinium tetrabromocadmate(II). *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37* (5), 333-341; (b) Al-Far, R. H.; Haddad, S. F.; Ali, B. F., Three isomorphous 2,6-dibromopyridinium tetrabromidometallates: [C₅H₄Br₂N]₂MBr₄·2H₂O (M = Cu, Cd and Hg). *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **2009**, *65*, 451-454; (c) Espallargas, G. M.; Brammer, L.; Sherwood, P., Designing intermolecular interactions between halogenated peripheries of inorganic and organic molecules: electrostatically directed M-X \cdots X'-C halogen bonds. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, *45* (3), 435-440; (d) Al-Far, R. H.; Haddad, S. F.; Ali, B. F., Three-dimensional framework structures: isomorphous bis(2,6-diamino-3,5-dibromopyridinium) tetrabromidometallate(II) salts with Cd^{II} and Mn^{II}. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **2009**, *65*, 321-324.

[59]. (a) Espallargas, G. M.; Zordan, F.; Marin, L. A.; Adams, H.; Shankland, K.; van de Streek, J.; Brammer, L., Rational modification of the hierarchy of intermolecular interactions in molecular crystal structures by using tunable halogen bonds. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15* (31), 7554-7568; (b) Awwadi, F.; Haddad, S. F.; Willett, R. D.; Twamley, B., The analogy of C-Br \cdots Br-C, C-Br \cdots Br-Fe, and Fe-Br \cdots Br-Fe contacts: crystal structures of (26DAPH)FeBr₄ and (26DA35DBPH)₂FeBr₄·Br. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (1), 158-164.

[60]. (a) Gomez, V.; Fuhr, O.; Ruben, M., Structural diversity in substituted-pyridinium iodo- and bromoplumbates: a matter of halide and temperature. *CrystEngComm* **2016**, *18* (42), 8207-8219; (b) Adonin, S. A.; Bondarenko, M. A.; Samsonenko, D. G.; Semitut, E. Y.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P., Mononuclear bromide complexes of Sb(V): crystal structures and thermal behaviour. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1160*, 102-106; (c) Al-Far, R.; Ali, B. F., Bis-(2-amino-3,5-dibromo-4,6-dimethylpyridinium) hexabromidostannate(IV). *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **2007**, *63*, 137-139; (d) Al-Far, R. H.; Haddad, S. F.; Ali, B. F., Bis-(2,6-diamino-3,5-dibromopyridinium) hexabromidostannate(IV). *Acta Crystallogr. Sect. E.-Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, 583; (e) Ali, B. F.; Al-Far, R., 2,5-Dibromopyridinium hexabromidostannate(IV). *Acta Crystallogr. Sect. E.-Crystallogr. Commun.* **2007**, *63*, 892-894; (f) Andrews, M. B.; Cahill, C. L., Utilizing hydrogen bonds and halogen-halogen interactions in the design of uranyl hybrid materials. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (14), 3911-3914;

(g) Willett, R. D.; Awwadi, F.; Butcher, R.; Haddad, S.; Twamley, B., The aryl bromine-halide ion synthon and its role in the control of the crystal structures of tetrahalocuprate(II) ions. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3* (3), 301-311; (h) Krasinski, C. A.; Solomon, B. L.; Awwadi, F. F.; Landee, C. P.; Turnbull, M. M.; Wikaira, J. L., Copper(II) halide salts and complexes of 4-amino-2-fluoropyridine: synthesis, structure and magnetic properties. *J. Coord. Chem.* **2017**, *70* (5), 914-935.

[61]. (a) AlDamen, M. A.; Haddad, S. F., The nonclassical noncovalent interactions control: a case study of the crystal structure of 3,5-dibromo-2-amino-4,6-dimethylpyridinium tetrahalocuprate (3,5-Br-2-A-4,6-DMPH)₂CuX₄ (X = Cl, and Br). *J. Mol. Struct.* **2011**, *985* (1), 27-33; (b) Liu, S. H.; Chen, J. D.; Liou, L. S.; Wang, J. C., Synthesis and crystal structures of (C₅H₇N₃Br)₃CuBr₄ and (C₅H₈N₃)CuBr₂: an isolated tetrahedral [CuBr₄]³⁻ anion. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (25), 6499-6501; (c) Tremelling, G. W.; Foxman, B. M.; Landee, C. P.; Turnbull, M. M.; Willett, R. D., Transition metal complexes of 2-amino-3,5-dihalopyridines: syntheses, structures and magnetic properties of (3,5-diCAPH)₂CuX₄ and (3,5-diBAPH)₂CuX₄. *Dalton Trans.* **2009**, *47*, 10518-10526; (d) Abdalrahman, M.; Landee, C. P.; Telfer, S. G.; Turnbull, M. M.; Wikaira, J. L., Copper(II) halide coordination complexes and salts of 3-halo-2-methylpyridines: synthesis, structure and magnetism. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *389*, 66-76; (e) Haddad, S.; Awwadi, F.; Willett, R. D., A planar bibridged [Cu₁₀Br₂₂]²⁻ oligomer: dimensional reduction and recombination of the CuBr₂ lattice via the N-H...Br and the C-Br...Br⁻ synthons. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3* (4), 501-505.

[62]. (a) Terao, H.; Ninomiya, S.; Hashimoto, M.; Eda, K., Br-81 NQR and crystal structure of 4-bromopyridinium pentabromoantimonate(III); 3c-4e bonding and NQR trans influence. *J. Mol. Struct.* **2010**, *965* (1-3), 68-73; (b) Linden, A.; Petridis, A.; James, B. D., Structural diversity in thallium chemistry - Part V - Bromothallate(III) salts of mono- and disubstituted pyridinium cations. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86* (3), 711-725; (c) Willett, R. D.; Haddad, S. F.; Twamley, B., Bis-(2,6-diamino-3,5-dibromo-pyridinium) tetrabromocuprate(II). *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 437-437; (d) Willett, R., Structure of catalytically related species involving copper(II) halides. V. C₅H₆BrN₂O⁺·Br⁻ and 2 C₅H₆BrN₂O⁺·[Cu₂Br₆]·2H₂O. *Acta Crystallographica Section C* **1988**, *44* (3), 450-453.

[63]. Hu, C. H.; Li, Q.; Englert, U., Structural trends in one and two dimensional coordination polymers of cadmium(II) with halide bridges and pyridine-type ligands. *CrystEngComm* **2003**, *5*, 519-529.

- [64]. (a) Dubois, R. J.; Landee, C. P.; Rademeyer, M.; Turnbull, M. M., Pyridine-based complexes of copper(II) chloride and bromide: ligand conformation effects on crystal structure. Synthesis, structure and magnetic behavior of $\text{Cu}(2\text{-Cl-3-X'-py})_2\text{X}_2$, X, X' = Cl, Br. *J. Coord. Chem.* **2019**, 72 (11), 1785-1809; (b) Puttreddy, R.; von Essen, C.; Rissanen, K., Halogen bonds in square planar 2,5-dihalopyridine-copper(II) bromide complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 20-21, 2393-2398; (c) Awwadi, F. F.; Willett, R. D.; Haddad, S. F.; Twamley, B., 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.* **2006**, 6 (8), 1833-1838; (d) Awwadi, F. F.; Haddad, S. F.; Turnbull, M. M.; Landee, C. P.; Willett, R. D., Copper-halide bonds as magnetic tunnels; structural, magnetic and theoretical studies of *trans*-bis-(2,5-dibromopyridine) dihalocopper(II) and *trans*-bis-(2-bromopyridine) dibromocopper(II). *CrystEngComm* **2013**, 15 (16), 3111-3118; (e) Herringer, S. N.; Turnbull, M. M.; Landee, C. P.; Wikaira, J. L., Copper(II) complexes of 2-halo-3-methylpyridine: synthesis, structure, and magnetic behaviour of $\text{Cu}(2\text{-X-3-CH}_3\text{-py})_2\text{X}'_2$ X, X' = chlorine or bromine; py = pyridine. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (16), 4242-4252.
- [65]. Hiltunen, L.; Niinisto, L.; Kenessey, G.; Keseru, G. M.; Liptay, G., Pyridine-type complexes of transition metal halides. 5. Preparation, thermal-properties, infrared-spectra and crystal-structure of dibromo-bis-(2-bromopyridine)cobalt(II). *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48 (6), 456-460.
- [66]. Healy, P. C.; Kildea, J. D.; Skelton, B. W.; Waters, A. F.; White, A. H., Lewis-base adducts of group 11 Metal(I) compounds. 60. Binuclear adducts of copper(I) halides with 2-hindered pyridine bases. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1991**, 47, 1721-1723.
- [67]. (a) Yasuda, M.; Raga, M.; Baba, A., Isolation and crystallographic characterization of allylindium species generated from allyl halide and indium(0). *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009 (32), 5513-5517; (b) Yasuda, M.; Haga, M.; Nagaoka, Y.; Baba, A., Characterization of the nucleophilic allylindium species generated from allyl bromide and indium(0) in aqueous media. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010 (28), 5359-5363.
- [68]. (a) Sicre, C.; Alonso-Gomez, J. L.; Cid, M. M., Regioselectivity in alkenyl(aryl)-heteroaryl Suzuki cross-coupling reactions of 2,4-dibromopyridine. A synthetic and mechanistic study. *Tetrahedron* **2006**, 62 (48), 11063-11072; (b) Han, F. W.; Xu, Y.; Zhu, R.

- J.; Liu, G. Y.; Chen, C.; Wang, J. H., Highly active NHC-Pd^{II} complexes for cross coupling of aryl chlorides and arylboronic acids: an investigation of the effect of remote bulky groups. *New J. Chem.* **2018**, *42* (9), 7422-7427.
- [69]. Alcock, N. W.; Bartlett, P. N.; Eastwickfield, V. M.; Pike, G. A.; Pringle, P. G., Reinvestigation of the nickel phosphine catalyzed electrochemical synthesis of poly-(2,5-pyridine) - X-Ray crystal-structures of Ni₂Br₂(μ⁵-BrCH₃N-C₂N)(PPh₃)₂ and PtBr(5-BrC₅H₃N-C₂)(PPh₃)₂ *J. Mater. Chem.* **1991**, *1* (4), 569-576.
- [70]. Scholz, F.; Himmel, D.; Heinemann, F. W.; Schleyer, P. V.; Meyer, K.; Krossing, I., Crystal structure determination of the nonclassical 2-norbornyl cation. *Science* **2013**, *341* (6141), 62-64.
- [71]. Brandow, C. G.; Mendiratta, A.; Bercaw, J. E., Ancillary ligand and olefin substituent effects on olefin dissociation for cationic zirconocene complexes bearing a coordinated pendant olefin. *Organometallics* **2001**, *20* (20), 4253-4261.
- [72]. Schutte, M.; Visser, H. G.; Steyl, G., Tetraethylammonium bromidotricarbonyl 3,5,7-tribromotropolonato(1-)-kappa O-2,O ' rhenate(I). *Acta Crystallogr. Sect. E.-Crystallogr. Commun.* **2007**, *63*, M3195-U3009.
- [73]. Schmidt, I.; Willing, W.; Muller, U.; Dehnicke, K., Tribromomethylnitrene complexes of tungsten - crystal-structure of PPh₃MeWBr₅(NCBr₃). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *545* (2), 169-176.
- [74]. Sheldrick, G. M., SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [75]. Puschmann, H.; Dolomanov, O., Olex2: making small-molecule crystallography accessible to everyone. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2007**, *63*, 97.
- [76]. Sheldrick, G. M., A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [77]. Frish, M. J.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.;

Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gompets, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J. and Fox, D. J., Gaussian09W. **2009**.

[78]. Adamo, C.; Barone, V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158-6170.

[79]. Weigend, F., Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057-1065.

[80]. Lu, T.; Chen, F. W., Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33* (5), 580-592.

[81]. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14* (1), 33-38.

[82]. Rosokha, S. V.; Stern, C. L.; Swartz, A.; Stewart, R., Halogen bonding of electrophilic bromocarbons with pseudohalide anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (25), 12968-12979.

[83]. Eliseeva, A. A.; Ivanov, D. M.; Novikov, A. S.; Kukushkin, V. Y., Recognition of the π -hole donor ability of iodopentafluorobenzene – a conventional σ -hole donor for crystal engineering involving halogen bonding. *CrystEngComm* **2019**, *21* (4), 616-628.

[84]. Rozhkov, A. V.; Novikov, A. S.; Ivanov, D. M.; Bolotin, D. S.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y., Structure-directing weak interactions with 1,4-diiodotetrafluorobenzene convert one-dimensional arrays of $[M^{II}(\text{acac})_2]$ species into three-dimensional networks. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (6), 3626-3636.

[85]. Kashina, M. V.; Kinzhalov, M. A.; Smirnov, A. S.; Ivanov, D. M.; Novikov, A. S.; Kukushkin, V. Y., Dihalomethanes as bent bifunctional XB/XB-donating building blocks for construction of metal-involving halogen bonded hexagons. *Chem.-Asian J.* **2019**, *14* (21), 3915-3920.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

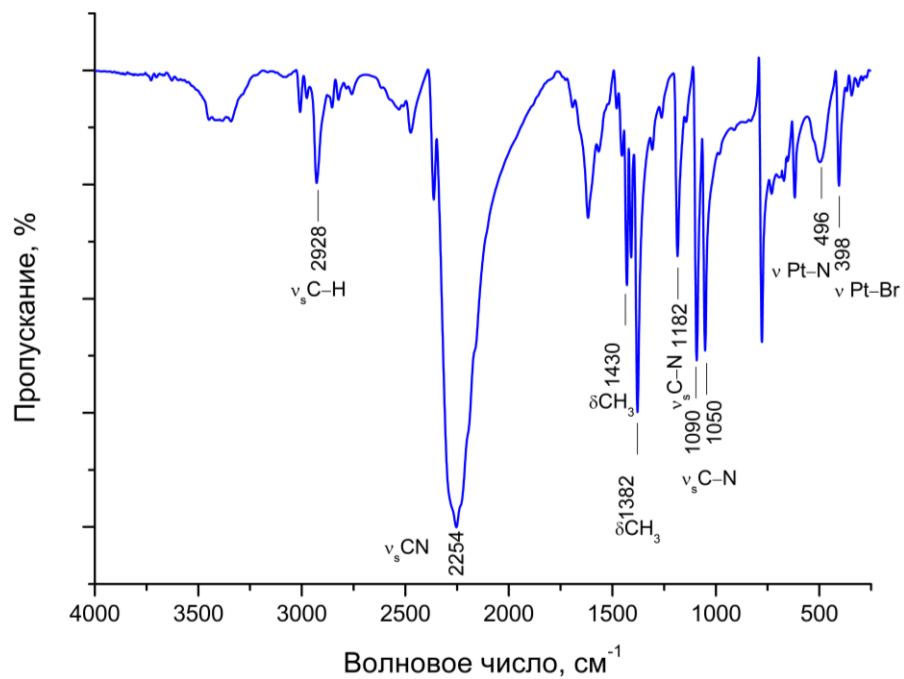
Приложение 1. Кристаллографические таблицы для аддуктов **1·2(1,2)-fbb**, **1·1,4-fbb**, **1·pfb**

Identification code	1·2(1,2)-fbb	1·1,4-fbb	1·pfb
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₂ Br ₆ F ₈ N ₄ Pt	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ F ₄ Br ₄ Pt	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ F ₅ Br ₃ Pt
Formula weight	1110.87	802.99	742.08
Temperature/K	100(2)	120(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	C2/m	P2 ₁ /m
a/Å	13.9767(13)	16.758(3)	8.83890(10)
b/Å	8.3231(4)	6.9730(12)	6.94580(10)
c/Å	13.4813(13)	8.9290(15)	15.3769(3)
α/°	90	90	90
β/°	116.469(12)	113.704(2)	96.540(2)
γ/°	90	90	90
Volume/Å ³	1403.9(2)	955.4(3)	937.89(3)
Z	2	2	2
ρ _{calc} /cm ³	2.628	2.791	2.628
μ/mm ⁻¹	13.606	15.749	13.921
F(000)	1016.0	732.0	680.0
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	2.667 to 25.998	4.982 to 57.976	5.958 to 49.998
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16	-22 ≤ h ≤ 22, -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	9873	5682	17793
Independent reflections	2748 [R _{int} = 0.0562, R _{sigma} = 0.0526]	1382 [R _{int} = 0.0385, R _{sigma} = 0.0320]	2562 [R _{int} = 0.0293, R _{sigma} = 0.0177]
Data/restraints/parameters	2748/0/171	1382/0/75	2562/9/135
Goodness-of-fit on F ²	1.029	1.053	1.094
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0318, wR ₂ = 0.0614	R ₁ = 0.0249, wR ₂ = 0.0498	R ₁ = 0.0299, wR ₂ = 0.0629
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.0654	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0528	R ₁ = 0.0383, wR ₂ = 0.0667
Largest diff. peak/hole / e·Å ⁻³	2.16/-1.86	1.09/-0.88	2.067/-1.66

Приложение 2. Кристаллографические таблицы для аддуктов **1·2CHBr₃**, **1·tbe**, **2**, **2·Br₂**

Identification code	1·2CHBr₃	1·tbe	2	2·Br₂
Empirical formula	C ₇ H ₁₃ N ₄ Br ₅ Pt	C ₈ H ₁₄ N ₄ Br ₆ Pt	C ₆ H ₁₂ N ₄ Br ₄ Pt	C ₆ H ₁₂ N ₄ Br ₆ Pt
Formula weight	1000.60	840.78	654.93	814.75
Temperature/K	120(2)	100(2)	100(2)	120(2)
Crystal system	monoclinic	triclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P-1	Pbcn	P2 ₁ /c
a/Å	8.6831(10)	7.2697(4)	12.45860(10)	7.0764(2)
b/Å	9.0464(10)	7.9781(4)	9.24980(10)	10.6937(3)
c/Å	14.0976(16)	9.4586(3)	12.73120(10)	11.0270(3)
α/°	90	100.930(4)	90	90
β/°	94.380(2)	104.580(4)	90	94.747(2)
γ/°	90	110.313(5)	90	90
Volume/Å ³	1104.1(2)	474.14(4)	1467.14(2)	831.58(4)
Z	2	1	4	2
ρ _{calc} /g/cm ³	3.010	2.945	2.965	3.254
μ/mm ⁻¹	20.827	28.603	30.492	32.574
F(000)	896.0	378.0	1176.0	728.0
Radiation	Mo Kα (λ = 0.7107)	Cu Kα (λ = 1.5418)	Cu Kα (λ = 1.5418)	Cu Kα (λ = 1.5418)
2θ range for data collection/°	5.334 to 59.996	10.148 to 140.63	11.916 to 99.996	11.546 to 109.954
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 6, -11 ≤ l ≤ 11	-12 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 12	-6 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 11, -10 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	11050	3907	15614	4752
Independent reflections	3218 [R _{int} = 0.0348, R _{sigma} = 0.0364]	1806 [R _{int} = 0.0386, R _{sigma} = 0.0502]	757 [R _{int} = 0.0386, R _{sigma} = 0.0115]	1048 [R _{int} = 0.0464, R _{sigma} = 0.0362]
Data/restraints/parameters	3218/0/99	1806/0/90	757/0/71	1048/0/81
Goodness-of-fit on F ²	0.977	1.113	1.139	1.071
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0613	R ₁ = 0.0409, wR ₂ = 0.1102	R ₁ = 0.0170, wR ₂ = 0.0414	R ₁ = 0.0228, wR ₂ = 0.0515
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0424, wR ₂ = 0.0659	R ₁ = 0.0469, wR ₂ = 0.1135	R ₁ = 0.0178, wR ₂ = 0.0419	R ₁ = 0.0235, wR ₂ = 0.0520
Largest diff. peak/hole / e·Å ⁻³	1.06/-0.99	1.40/-2.42	1.26/-0.58	0.99/-0.89

Приложение 3. ИК-спектр комплекса *транс*-[PtBr₄(NCNMe₂)₂]



Приложение 4. Масс-спектр комплекса *транс*-[PtBr₄(NCNMe₂)₂]

