

SUPRAMOLECULAR INTERACTIONS IN THE CHEMISTRY OF BISPIDINES

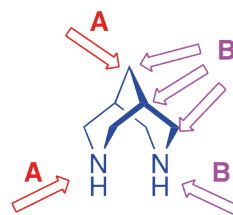
S.Z. Vatsadze

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
Laboratory of Supramolecular Chemistry (№2)
119991, Moscow, Leninsky Pr., 47, vatsadze@ioc.ac.ru

This report is focused on the rich chemistry of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes (bispidines – Figure). Due to multiple possibilities of functionalization at N-atoms (way A) or introduction of functional groups at the synthesis of the bicyclic core itself (way B), these molecules represent highly exploited class of organic compounds, either in medicinal or in coordination chemistry.

We will discuss here several types of supramolecular interactions, which were found by our lab in the crystals of diversely substituted bispidines – H-bonds, Hal-bonds, Hal-pi-bonds, pi-pi-stackings etc.

The author is grateful for supporting this work by Russian Science Foundation (Grant. №19-73-20090).



Functional groups:
Alk, Ar, Hetar, COR
alkene, alkyne
OH, NH₂

Fig. 1.

ТЕТРАХЛОРОАУРАТЫ ДИАРИЛИОДОНИЯ

И.С. Алиярова, Н.С. Солдатова, Д.М. Иванов
Научный руководитель – академик РАН В.Ю. Кукушкин

СПбГУ, Институт Химии
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, просп. Ленина, 30, st072374@student.spbu.ru

Нековалентные взаимодействия играют важную роль как в супрамолекулярной химии, так и в биологических системах. Понимание происхождения и типов этих связей позволяет осуществлять кристаллохимический дизайн супрамолекулярных систем функциональных материалов. Классическим нековалентным взаимодействием являются водородные связи, однако существуют относительно малоизученные (неклассические) типы контактов – галогенные связи (ГС) и их аналоги, обладающие более высокой направленностью. ГС представляет собой межмолекулярное электростатическое взаимодействие между нуклеофильным центром и областью положительного потенциала (σ -дыркой), возникающей на поверхности ковалентно связанного атома галогена [1].

Соли диарилиодония – это соединения иода(III), которые находят широкое применение в современном органическом синтезе в качестве мягких окислителей [2] в процессах C–H активации [3] и в невалентном катализе [4]. В последнее время проводятся активные исследова-

ния ГС, где в качестве донора выступает гипервалентный иод, однако до сих пор количество теоретических и кристаллографических сведений по данной теме весьма ограничено. По сравнению с ГС в соединениях иода(I), имеющими одну σ -дырку, катионы диарилиодония образуют две ГС с нуклеофильными центрами, выступая как двойные доноры σ -дырки [5].

В данном исследовании основное внимание уделяется ГС между различными катионами диарилиодония и тетрахлороаурат-анионом $[\text{AuCl}_4]^-$. Выбор акцептора ГС – тетрахлороаурат-аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ обусловлен наличием стерически доступного металлоцентра, который может вступать в различные слабые взаимодействия, и компактных хлоридных лигандов. В работе были разработаны методы синтеза и кристаллизации разных тетрахлороауратов диарилиодония. Все соединения исследованы физико-химическими методами, в том числе РСА. Во всех синтезированных образцах обнаружены бифуркатные ГС между атомами иода кати-

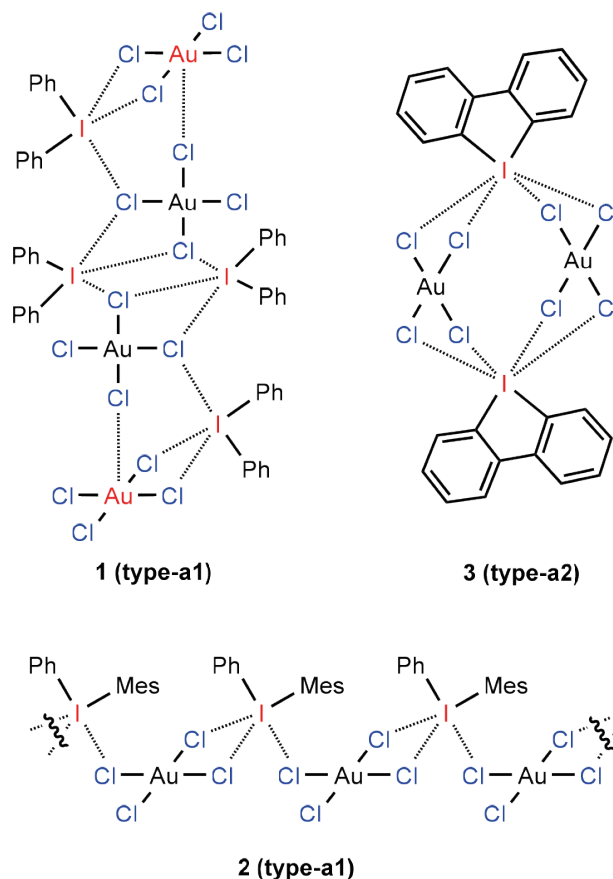


Рис. 1. Галогенные связи в структурах $[Ar^1IAr^2][AuCl_4]$, где $Ar^1/Ar^2 = Ph/Ph$ (1), Ph/Mes (2), $o-(C_6H_4)_2$ (3)

она диарилиодония и хлоридными лигандами $[AuCl_4]$ [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образо-

вания Российской Федерации в рамках проекта 220ПП (грант 2020-220-08-8827).

Список литературы

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure and Applied Chemistry*, 2013. – Vol. 85. – №8. – P. 1711–1713.
2. Ladziata U., Zhdankin V.V. // *Arkivoc*, 2006. – P. 26–58.
3. Li G.X., Morales-Rivera C.A., Wang Y.X., Gao F., He G., Liu P., Chen G. // *Chemical Science*, 2016. – Vol. 7. – №10. – P. 6407–6412.
4. Wolf J., Huber F., Erochok N., Heinen F., Guérin V., Legault C.Y., Kirsch S.F., Huber S.M. // *Angewandte Chemie – International Edition*, 2020. – Vol. 59. – №38. – P. 16496–16500.
5. Cavallo G., Murray J.S., Politzer P., Pilati T., Ursini M., Resnati G. // *IUCrJ*, 2017. – Vol. 4. – P. 411–419.
6. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S., Novikov A.S., Postnikov P.S., Yusubov M.S., Kukushkin V.Yu. // *Crystal Growth & Design*, 2021. – Vol. 21. – №2. – P. 1136–1147.