

ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТЫ КАК НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕКТОНЫ ДЛЯ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА

В.В. Суслонов, А.А. Елисеева, Н.С. Солдатова, А.С. Новиков,
Д.М. Иванов, А.Ю. Дубовцев, Н.А. Бокач
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Бокач

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, д. 30*

*Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии*

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26, v.suslonov@spbu.ru

Инженерия кристаллических структур на сегодняшний день является перспективным направлением для фундаментальных и прикладных исследований в области создания новых материалов с прогнозируемыми физико-химическими свойствами. Для обеспечения направленного получения таких материалов необходимо определить закономерности кристаллизации и исследовать движущие силы, вызывающие самоорганизованное построение таких систем. Примерами таких структурообразующих сил являются меж-молекулярные нековалентные донорно-акцепторные взаимодействия, под которыми до последнего времени в литературе чаще всего подразумевались водородные связи. Однако в последние два десятилетия усиливается интерес к иным видам нековалентных взаимодействий с участием π -систем [1] и галогенных связей [2] (ГС), в том числе из-за обнаружения их роли в механизмах биологического распознавания [3].

В нашей работе главным образом рассматриваются системы, содержащие галогенные связи, в частности, с участием тетрахлороплатинатов, так как данные плоскоквадратные комплексы обладают стерически доступным металлоцентром, который также может выступать в качестве потенциального акцептора ГС; также тетрахлороплатинаты не получили широкого освещения в литературе в качестве тектонов для инженерии кристаллов.

Так как тетрахлороплатинатные комплексы несут двойной отрицательный заряд на комплексном анионе, можно рассматривать два подхода к получению сокристаллизатов с его участием: с нейтральными донорами ГС и «инертным» противоионом, и с катионными донорами ГС. Опираясь на эти два подхода нами были получены сокристаллизаты, как с нейтральными донорами ГС: $(PPN)_2[PtCl_4] \cdot (1,4-C_6F_4I_2)$, $(PPN)_2[PtCl_4] \cdot (1,4-C_6F_4Br_2)$ (где PPN^+ – μ -нитридо-бис(трифенилфосфор); $1,4-C_6F_4I_2$ –

$1,4$ -дииод- $2,3,5,6$ -тетра-фторбензол (FIB); $1,4-C_6F_4Br_2$ – $1,4$ -дибром- $2,3,5,6$ -тетрафторбензол (FBB)), так и с заряженными донорами ГС: $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ [4], $(Ar_1Ar_2I)_2[PtCl_4]$. Наличие галогенных связей между атомами хлора тетрахлороплатината и галогенами доноров ГС во всех сокристаллизатах было подтверждено результатами квантово-химических расчетов. Нами была продемонстрирована способность тетрахлороплатинатного аниона выступать в качестве бидентатного акцептора ГС, который склонен образовывать 1D цепочки с бидентатными донорами ГС (FIB, FBB) и островные структуры с монодентатными донорами.

Исследование сокристаллизатов с заряженными донорами ГС представляется нам более интересным, так как положительный заряд на молекуле донора способен увеличить электроноакцепторную силу атома, связанного с галогеном и, тем самым, увеличить силу донора ГС.

Особое внимание к себе привлекают иодониевые соли тетра-хлороплатинатов, что обусловлено рядом причин: положительный заряд донора ГС локализован главным образом на атоме иода, что потенциально способно усилить донорную способность центра; сам донорный центр обладает двумя областями положительного потенциала, что обуславливает его потенциальную бидентатность; разработаны стратегии синтеза иодониевых катионов с широким спектром заместителей, позволяющих варьировать электронные и геометрические характеристики донорного катиона.

В настоящее время продолжают исследования тетрахлороплатинатных комплексов в качестве тектонов для кристаллохимического дизайна.

Данное исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках проекта 220ПП №2020-220-08-8827 и РФФИ (грант 19-33-90059).

Список литературы

1. Bibi A., Khan I., Andleeb H., Simpson J., Tahir M.N., Hameed S., Frontera A. // *Journal of Molecular Structure*, 2021. – Vol. 1227. – статья № 129425.
2. Lin J.-X., Daolio A., Scilabra P., Terraneo G., Li H., Resnati G., Cao R. // *Chemistry – A European Journal*, 2020. – Vol. 26. – №51. – P. 11701–11704.
3. Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F. // *Angewandte Chemie – International Edition*, 2003. – Vol. 42. – №11. – P. 1210–1250.
4. Suslonov V.V., Eliseeva A.A., Novikov A.S., Ivanov D.M., Dubovtsev A.Y., Bokach N.A., Kukushkin V.Y. // *CrystEngComm.*, 2020. – Vol. 22. – №24. – P. 4180–4189.