

Аннотация работы:

“Нековалентные взаимодействия в диаминокарбеновых комплексах палладия(II)”

В последние десятилетия комплексы переходных металлов с аминокарбеновыми лигандами заняли особое место, как в координационной, так и в металлорганической химии, ввиду их повсеместного применения в катализе, дизайне материалов и медицинской химии. Одним из перспективных и простых в реализации методов получения комплексов с различными типами диаминокарбеновых лигандов является металлопромотированное присоединение N-нуклеофилов к координированным изоцианидам. При этом тонкая настройка структуры и свойств диаминокарбеновых комплексов достигается варьированием стерических/электронных параметров нуклеофила и изоцианида. Другой подход к дизайну аминокарбеновых комплексов переходных металлов: это – введение в их структуру различных доноров/акцепторов слабых нековалентных взаимодействий, что может приводить к стабилизации различных конформаций, влиять на реакционную способность, каталитическую активность и фотофизические свойства получающихся комплексов. Несмотря на перспективность, данный подход все ещё мало развит в направленном дизайне карбеновых комплексов из-за недостатка экспериментальных данных и понимания влияния нековалентных взаимодействий на структуру и свойства координационных соединений. В связи с этим направленный синтез карбеновых комплексов, обладающих потенциальными донорами/акцепторами нековалентных взаимодействий, имеет большое значение как для химии аминокарбеновых комплексов, так и для координационной химии в целом.

В рамках данного проекта было показано влияние различных типов нековалентных взаимодействий на (i) конформационную стабильность, (ii) реакционную способность и (iii) супрамолекулярную структуру аминокарбеновых комплексов палладия(II), полученных при реакции изоцианидных комплексов палладия(II) с различными аминоазетороциклами.

Впервые продемонстрировано, что тройная CN связь в металл-координированных изоцианидах может частично принимать на свою π^* -орбиталь электронную плотность и вступать за счет этого в нековалентное взаимодействие с соседней π -системой. Установлено, что подобные взаимодействия могут контролировать конформационную структуру диаминокарбеновых комплексов, влияя таким образом на их электронные и стерические параметры.

Показано, что введение доноров нековалентных взаимодействий (водородных и/или халькогенных связей) непосредственно в структуру диаминокарбенового лиганда может влиять с одной стороны на дальнейшую реакционную способность карбеновых комплексов, а с другой стороны приводить к образованию супрамолекулярных ассоциатов как в твердой фазе, так и в растворе за счет кооперативного эффекта нековалентных взаимодействий.