

ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНТРЫ КАК НУКЛЕОФИЛЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДОНОРАМ σ - И π -ДЫРОК

Кукушкин В.Ю.

*Институт химии, Санкт-Петербургской государственной университет, Университетская наб. 7/9,
199034 Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: v.kukushkin@spbu.ru*

В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с тематикой межмолекулярных взаимодействий. По сравнению с ковалентными связями, внутри- и межмолекулярные нековалентные взаимодействия являются слабыми. Они обладают значительно меньшей энергией – колеблющейся в интервале от нескольких единиц до нескольких десятков ккал/моль, а также менее жёсткой направленностью. Несмотря на невысокую энергию нековалентных взаимодействий во многих случаях они действуют коллективно и сумма их действий может играть значимую роль в разнообразных превращениях химических соединений, синтезе и катализе, включая органокатализ.

Исходя из конкретных химических элементов или строительных блоков на основе этих элементов, нековалентные взаимодействия классифицируются на водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные, металлофильные, I^{π} – π взаимодействия, π – π стекнинг и ряд других; эта классификация постоянно расширяется и уточняется. На явлении образования множественных слабых нековалентных связей основан кристаллохимический дизайн или, другими словами, инженерия кристаллов.

Неметаллические центры, несущие на себе неподелённые пары, такие как, например, O, N, S, галогены и т.д., обычно применяются в качестве акцепторов в тех вариантах кристаллохимического дизайна, где эксплуатируются взаимодействия с донорами σ - или π -дырок. Недавно нами было установлено, что даже положительно заряженные металлоцентры могут служить эффективными акцепторами σ -дырок, и, в частности, Ni^{II} , Rh^{I} , Pd^{II} , Pt^{II} и Au^{I} с определённым лигандным окружением ведут себя как нуклеофилы. Если взаимодействие положительно заряженных металлических центров с донорами σ -дырок является необычным, то взаимодействие с донорными центрами π -дырок практически уникально и известно лишь несколько примеров контактов π -дырочного типа. В докладе все эти примеры будут рассмотрены и соответствующие данные систематизированы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-04006.