

УДК 546.02

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА С МЕТИЛМОЧЕВИНОЙ И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ

© 2024 г. Е. В. Савинкина<sup>a,\*</sup>, А. Е. Герусова<sup>a</sup>, М. Н. Давыдова<sup>a</sup>,  
М. С. Григорьев<sup>b</sup>, Г. А. Бузанов<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА –

Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 15.05.2024 г.

После доработки 29.06.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Взаимодействие галогенидов цинка с метилмочевинной (MeUr) в водном растворе в соотношении 1 : 2 приводит к образованию соединений  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{I}_2]$ . Новые координационные соединения выделены и исследованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Изучена структура не описанной ранее полиморфной модификации комплекса бромид цинка с диметилацетамидом (DMA)  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$ . Показано, что комплексы являются молекулярными, тетраэдрическими. Рассчитаны дипольные моменты комплексных соединений галогенидов цинка с метилмочевинной (9.3–9.7 Д) и диметилацетамидом (6.6–8.2 Д).

**Ключевые слова:** хлорид, бромид, иодид, цинк, амиды

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120129, **EDN:** IVYJQO

### ВВЕДЕНИЕ

Комплексы галогенидов цинка с амидами привлекают внимание исследователей в связи с развитием направления, связанного с созданием новых электрентных материалов на основе полимерных композитов [1]. Тетраэдрические комплексы цинка с двумя разными лигандами являются высокодипольными соединениями и могут использоваться в качестве компонентов для включения в полимерные пленки [2]. Хорошие результаты показали электрентные материалы на основе комплексных соединений бромид цинка с мочевиной [3].

Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексные соединения галогенидов цинка с формамидом [4], карбамидом [5, 6], бензамидом [7, 8], диметилформамидом [9], диметилацетамидом [10]. Они имеют схожее строение в виде тетраэдра, где атом цинка окружен двумя атомами галогена и двумя молекулами

лиганда, координированными через кислород. Кристаллическая структура соединений зависит от природы как амида, так и галогена; почти все они не изоструктурны друг другу. Следует отметить, что для комплекса иодида цинка с диметилформамидом обнаружен обратимый фазовый переход при охлаждении  $<228\text{ К}$  с изменением пр. гр. от  $C2/c$  к  $P2/n$ , вызванный поворотом одного из лигандов вокруг связи  $\text{Zn}-\text{O}$  [11]. При использовании других солей цинка тетраэдрические комплексы с амидными лигандами образуются не всегда. Так, в результате взаимодействия нитрата цинка с мочевиной (Ur) или перхлората цинка с никотинамидом (Nia) получены соединения  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)_2$  [12] и  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Nia})_2](\text{ClO}_4)_2$  [13] с *транс*-расположением амидных лигандов.

С целью продолжения поиска закономерностей образования и строения полярных комплексов галогенидов цинка с амидными лигандами

в настоящей работе синтезированы и исследованы комплексы с метилмочевинной (**MeUr**) и диметилацетамидом (**DMA**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллогидраты  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ABCR) с содержанием основного вещества не менее 98%, а также метилмочевину и диметилацетамид ( $\geq 99\%$ , Merck).

Соединения  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Cl}_2]$  (**I**),  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Br}_2]$  (**II**),  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{I}_2]$  (**III**) и  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  (**IV**) получали взаимодействием соответствующих галогенидов цинка с метилмочевинной или диметилацетамидом в соотношении 1 : 2.

Для синтеза комплексов **I**–**III** навески кристаллогидратов галогенидов цинка и метилмочевины (1.57 г, 7.58 ммоль  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 1.12 г, 15.16 ммоль **MeUr**; 1.37 г, 5.24 ммоль  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 0.78 г, 10.48 ммоль **MeUr**; 1.96 г, 5.80 ммоль  $\text{ZnI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 0.86 г, 11.60 ммоль **MeUr**) растворяли в воде (3.0 мл), для синтеза соединения **IV** навеску  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.53 г, 5.86 ммоль) растворяли в смеси диметилацетамида (1.02 г, 11.72 ммоль) и воды (2 мл). Кристаллы были получены в результате испарения растворителя из реакционной смеси при ее выдерживании без перемешивания при комнатной температуре в течение 7 сут, отделены фильтрованием и высушены. Выход комплексов **I**–**IV** составил 1.63 г (71%), 1.40 г (65%), 1.40 г (61%) и 11.45 г (57 %) соответственно.

Для **I** вычислено, %: C 16.89; H 4.25; N 19.70; Zn 22.98.

Найдено, %: C 16.70; H 4.21; N 19.52; Zn 22.53.

Для **II** вычислено, %: C 12.87; H 3.24; N 15.01; Zn 17.51.

Найдено, %: C 12.41; H 3.27; N 14.31; Zn 17.62.

Для **III** вычислено, %: C 10.28; H 2.59; N 12.02; Zn 14.00.

Найдено, %: C 10.33; H 2.59; N 11.88; Zn 14.15.

Для **IV** вычислено, %: C 24.06; H 4.54; N 7.01; Zn 16.37.

Найдено, %: C 23.78; H 4.51; N 7.47; Zn 16.46.

Содержание цинка определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Avio 200 (PerkinElmer Inc., США). Содержание C, H, N определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, Италия).

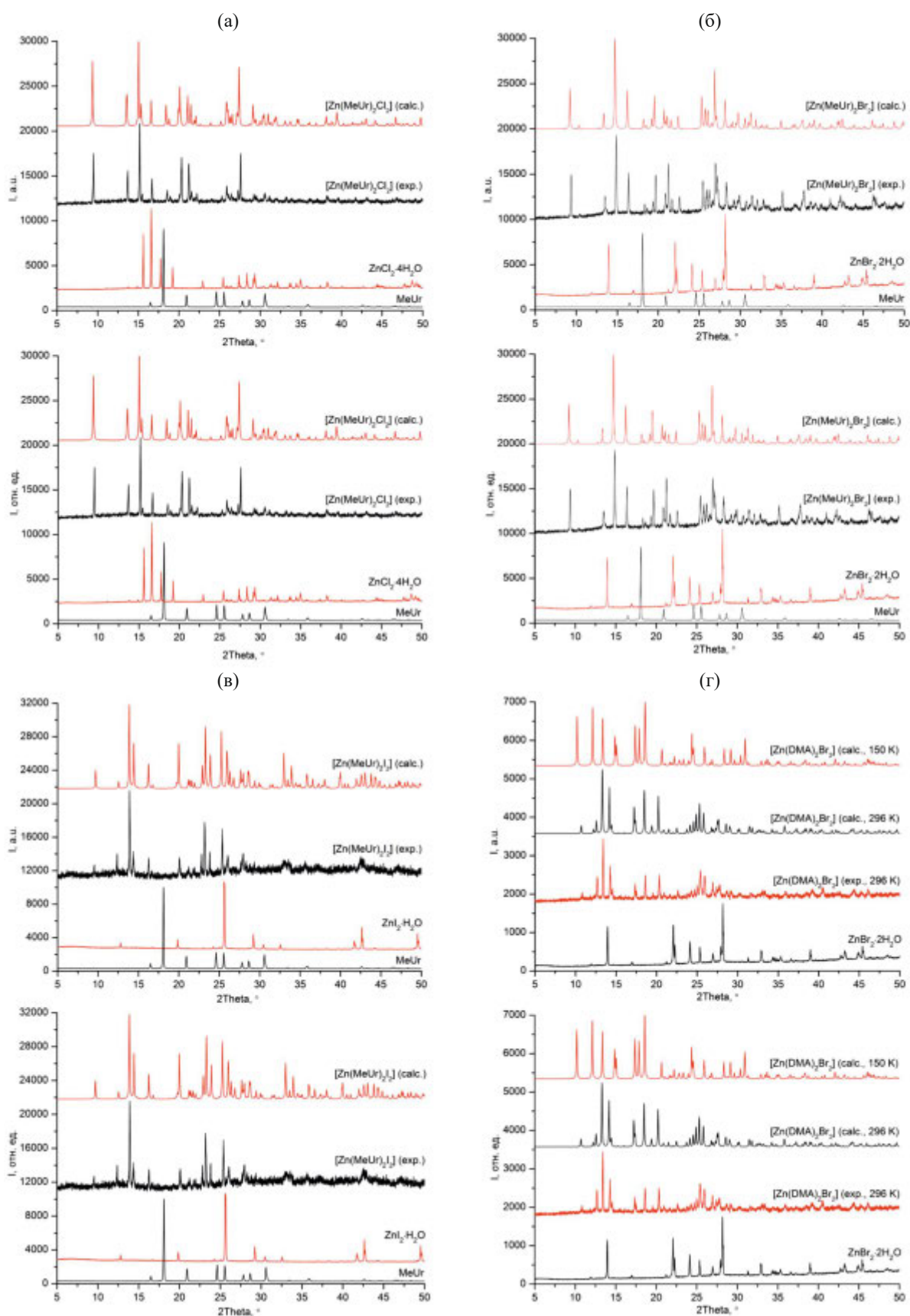
Температуру плавления соединений измеряли на приборе Stuart SMP10/SMP20 в диапазоне до 300°C с точностью  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ . После выхода температуры на плато (при 100°C) дальнейшая скорость роста температуры после начала плавления вещества составляла 1 град/мин. Значения температуры плавления находятся в пределах 118–123°C для диметилацетамидных комплексов и в диапазоне 126–130°C для комплексов с метилмочевинной.

ИК-спектры поглощения комплексов были записаны на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55 (Bruker, Германия) и спектрометре Инфраспек ФТ-02 (Санкт-Петербург, РФ). Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25°C. Ошибка измерения частот максимумов поглощения была не более 3–4  $\text{см}^{-1}$ .

Порошковые рентгеновские дифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (геометрия на отражение, детектор Lynxeye,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, типичные условия эксперимента: интервал углов  $10^\circ$ – $60^\circ$ , шаг  $0.01139^\circ$ , время накопления не менее 0.15 с). Непосредственно перед измерением исследуемые образцы измельчали в агатовых ступках и помещали в низкофоновые кюветы с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния.

Эксперименты по монокристаллической рентгеновской дифракции для комплексов **I**–**IV** проводили на автодифрактометре Bruker KAPPA APEX II с двумерным детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение) [14]. Для низкотемпературных измерений использовали низкотемпературную приставку Cryostream 800 (Oxford Cryosystems). Параметры элементарной ячейки были уточнены по всем массивам данных [15]. Экспериментальные интенсивности скорректированы на поглощение с помощью программы SADABS-2016/2 [16].

Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье [17] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов [18]. Атомы H размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2U_{\text{экв}}(\text{C}, \text{N})$ .



**Рис. 1.** Дифракционные картины прекурсоров и выделенных комплексов, экспериментальные (эксп.) и рассчитанные по данным PCA (расч.): а –  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Cl}_2]$  (I); б –  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Br}_2]$  (II); в –  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{I}_2]$  (III); г –  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  (IV).

для групп NH и NH<sub>2</sub> и 1.3U<sub>экв</sub>(C) для групп CH<sub>3</sub>. Ориентацию групп CH<sub>3</sub> уточняли.

Температуру фазового перехода определяли по изменению параметров ячейки монокристалла с помощью низкотемпературной приставки Cryostream 800.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депозиты 2363108–2363111, 2364808).

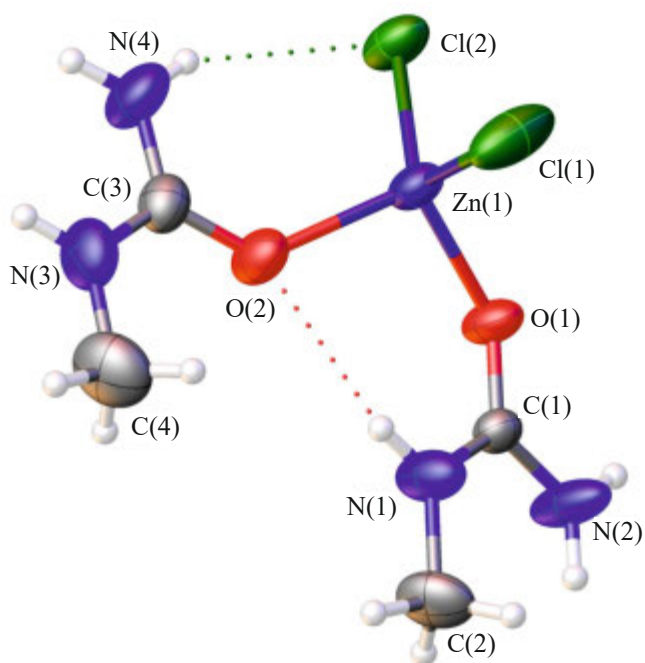
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате реакций хлорида, бромида и иодида цинка с метилмочевинной и диметилацетамидом получены комплексы [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (I), [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (II), [Zn(MeUr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (III) и [Zn(DMA)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (IV) с соотношением цинк : амид = 1 : 2. Порошковая рентгеновская дифракция показала отсутствие исходных реагентов в продуктах (рис. 1). Хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных по данным PCA дифракционных картин для комплексов I–IV свидетельствует о фазовой чистоте выделенных соединений.

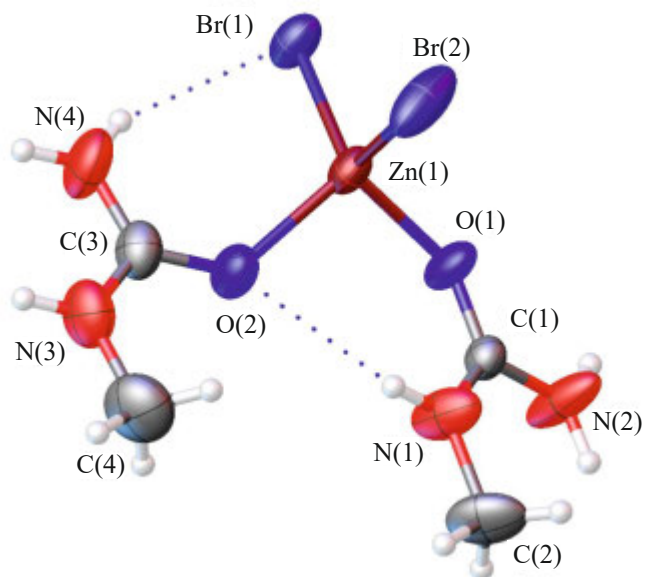
Исследование методом ИК-спектроскопии (рис. S1–S4) показало, что в комплексах I–III координация молекулы метилмочевинной осуществляется через донорный атом кислорода карбонильной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний связи амид I ( $\nu(\text{CO})$  1602–1645 см<sup>−1</sup>) в сторону меньших частот по сравнению со свободной метилмочевинной (1651 см<sup>−1</sup>) (табл. S1).

Аналогично в комплексе IV координация молекулы диметилацетамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний связи амид I ( $\nu(\text{CO})$  1602 см<sup>−1</sup>) в сторону меньших частот по сравнению со свободным диметилацетамидом (1654 см<sup>−1</sup>) (табл. S2). Комплексы I–IV были получены в виде монокристаллов, пригодных для рентгеновского дифракционного анализа. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1.

Структуры соединений галогенидов цинка с метилмочевинной представлены на рис. 2–4. Во всех комплексах галогенидов цинка с метилмочевинной цинк имеет тетраэдрическое координа-



**Рис. 2.** Молекулярная структура комплекса [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (I) при 296(2) К. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Пунктиром изображены Н-связи.



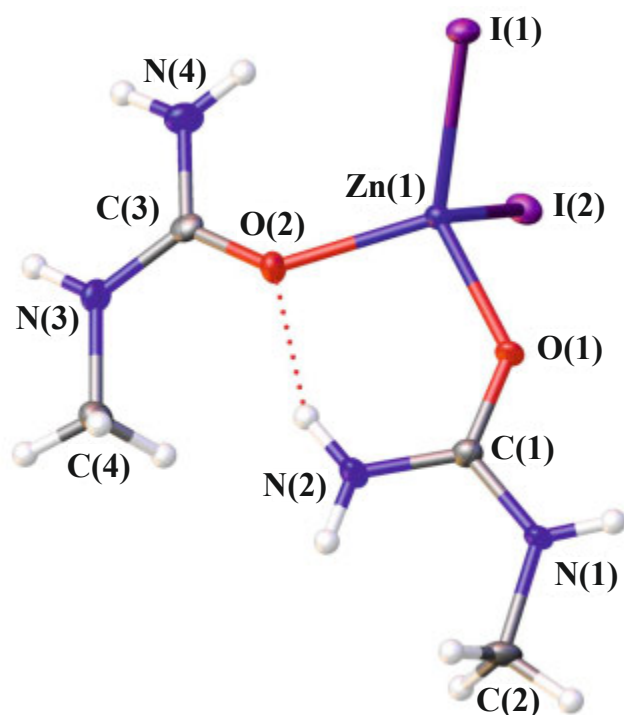
**Рис. 3.** Молекулярная структура комплекса [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (II) при 296(2) К. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Пунктиром показаны Н-связи.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структур I–IV

Параметр	Соединение					
	I		II	III	IV (настоящая работа)	IV [10]
Номер депозита CCDC	2363108	2364808	2363109	2363110	2363111	
Формула	[Zn(MeUr) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		[Zn(MeUr) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	[Zn(MeUr) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	[Zn(DMA) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	
Эмпирическая формула	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn		C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn	
<i>M</i>	284.45	284.45	373.37	467.35	399.43	399.4
Пр. гр.	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Сингония	Моноклинная			Триклинная	Моноклинная	Триклинная
<i>a</i> , Å	13.8898 (10)	14.7804(14)	14.0616(15)	8.0370(11)	10.3447(5)	10.093(3)
$\alpha$ , град	90	90	90	73.844(5)	90	79.711(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2195.7(3)	6368.5(10)	2342.3(4)	621.12(15)	1483.70(13)	1428.6(8)
<i>Z</i>	8	24	8	2	4	4
<i>T</i> , К	296(2)	100(2)	296(2)	100(2)	296(2)	150
Цвет кристаллов	Бесцветные					
Размеры кристаллов	0.400 × 0.300 × 0.120	0.400 × 0.300 × 0.120	0.300 × 0.220 × 0.180	0.400 × 0.160 × 0.120	0.360 × 0.220 × 0.180	
<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>	1.721	1.780	2.118	2.499	1.788	
$\mu$ , мм <sup>−1</sup>	2.701	2.794	8.899	6.928	7.028	
<i>F</i> (000)	1152	3456	1440	432	784	
Диапазон сбора данных по 2 $\theta$	4.234–29.998	4.077–29.999	4.186–29.997	4.322–29.999	4.193–29.999	
Диапазоны <i>h, k, l</i>	−19 < <i>h</i> < 19	−20 < <i>h</i> < 20	−19 < <i>h</i> < 19	−11 < <i>h</i> < 11	−14 < <i>h</i> < 14	
Число измеренных отражений	17823	159216	16634	15644	28709	
Число независимых отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	2090	7689	2404	3108	2631	
Число уточняемых параметров	120	715	120	120	142	

Таблица 1. Окончание

Параметр	Соединение					
	I		II	III	IV (настоящая работа)	IV [10]
Число уточняемых параметров	120	715	120	120	142	
GOOF по $F^2$	0.996	1.042	1.034	1.034	1.005	
$R$ -фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0398	0.0616	0.0391	0.0245	0.0396	
$R$ -фактор (все данные)	0.0781	0.1425	0.0663	0.0322	0.0870	
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , $e/\text{\AA}^{-3}$	0.471/–0.654	0.932/–1.094	1.246/–1.871	0.905/–0.740	0.767/–0.783	



**Рис. 4.** Молекулярная структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{I}_2]$  (III) при 100(2) К. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Пунктиром изображены Н-связи.

онное окружение из двух галогенид-ионов и двух атомов кислорода амидных лигандов.

При понижении температуры структура I изменяется. Фазовый переход наблюдается при 125(2) К. Число независимых молекул  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Cl}_2]$  увеличивается от 1 до 6; элементарная ячейка утраивается. При этом в

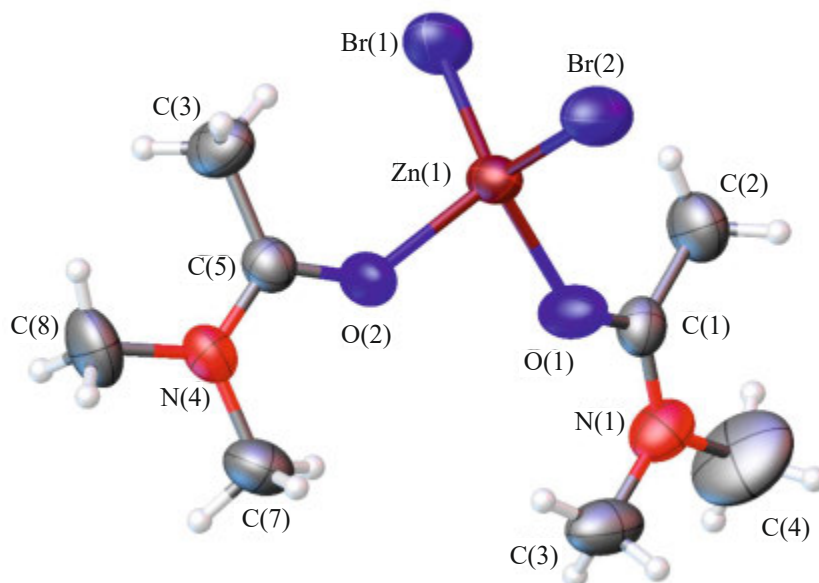
низкотемпературной структуре наблюдается существенный разброс длин связей и валентных углов. Фазовый переход сопровождается частичным изменением межмолекулярных водородных связей, внутримолекулярные водородные связи при этом сохраняются. В низкотемпературной структуре I наблюдаются существенные изменения взаимной ориентации лигандов MeUr. Так, в комплексе с атомом Zn(1) угол между плоскостями молекул MeUr составляет  $33.3(5)^\circ$ , а в комплексе с атомом Zn(4) –  $10.6(5)^\circ$ . При этом отклонение атома Zn(1) от плоскостей молекул MeUr составляет 0.164(13) и 0.974(12) Å, а атома Zn(4) – 0.610(12) и 0.711(12) Å.

У соединения II при 100 К структура такая же, как при 296 К; оно изоструктурно I при 296 К, поэтому полный эксперимент при 100 К не проводили.

Комплекс иодида цинка с метилмочевинной (III) имеет отличную от I и II пространственную группу. Из рис. 1в видно, что порошковая дифрактограмма III при 296 К соответствует структуре при 100 К, т.е. фазового перехода тоже нет.

Параметры химических связей в структурах I–III приведены в табл. S3. От хлорида к иодиду длины связей между комплексообразователем и атомом галогена увеличиваются от 2.221(3)–2.246(2) до 2.5594(5)–2.5704(5) Å, а длина связи между атомами кислорода и углерода карбонильной группы практически не изменяется. Валентный угол галоген–цинк–галоген





**Рис. 5.** Молекулярная структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  (IV) при 296(2) К. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%.

уменьшается от  $115.07(10)^\circ$ – $117.23(9)^\circ$  до  $114.385(15)^\circ$ .

Обычно в соединениях, содержащих донорные атомы кислорода и азота, имеется достаточно большое количество водородных связей [19–21]. Это относится и к комплексным соединениям галогенидов цинка с мочевиной [2, 5]. В комплексах с метилмочевиной наблюдается внутримолекулярная водородная связь типа  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  между соседними молекулами органического лиганда, а также связи типа  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Структуры галогенидов цинка с диметилацетамидом были описаны ранее в работе [10], где исследования проводили при 150 К. Нами был выбран другой температурный режим: измерения проводили при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ показал, что  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  при комнатной температуре имеет иную полиморфную форму (табл. 1). Структура  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  при 296 К отличается от таковой при 150 К. Соединение становится изоструктурным  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{I}_2]$  при 150 К [10]. Температура перехода хорошо видна по изменению картины рентгеновской дифракции и составляет 235(2) К.

Как и для других изученных соединений, в молекуле  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  атом цинка находится в центре несколько искаженного тетраэдра, обра-

зованного двумя атомами брома и двумя атомами кислорода молекул диметилацетамида (рис. 5).

В табл. S4 приведены значения длин связей и валентных углов для соединения  $[\text{ZnBr}_2(\text{DMAA})_2]$  при 296 и 150 К. Фазовый переход происходит, вероятно, в результате образования или упрочнения слабых межмолекулярных  $\text{H}$ -связей типа  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{Br}$ . При 296 К кратчайшие межмолекулярные контакты  $\text{C} \cdots \text{Br}$  составляют 3.926(5) и 3.754(4) Å для Br(1) и Br(2) соответственно. При 150 К контакты укорачиваются до 3.804(4) и 3.831(4) Å для Br(1), до 3.700(4) и 3.710(4) Å для Br(2) [10]. Подобное изменение, вызванное поворотом одного из лигандов вокруг связи  $\text{Zn} \cdots \text{O}$ , наблюдалось ранее при фазовом переходе в комплексе иодида цинка с диметилформамидом [11].

Высокодипольные комплексы активно применяют в новых материалах с перспективными электрическими свойствами, таких как электретные пленки [22, 23]. Ранее было показано, что дипольные моменты молекул координационных соединений галогенидов цинка с мочевиной и бензамидом варьируют в диапазоне 9–13 Д [2]. Получены новые электретные полимерные пленки с высокими характеристиками путем интеркаляции полярных макромолекул комплекса бромида цинка с мочевиной  $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_2\text{CO}_2\text{Br}_2]$  в полимерную матрицу на основе диацетата целлю-

**Таблица 2.** Дипольные моменты комплексов галогенидов цинка с метилмочевинной и диметилацетамидом

Комплекс	Дипольный момент, Д
[Zn(MeUr) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (I)	9.7
[Zn(MeUr) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] (II)	9.3
[Zn(MeUr) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ] (III)	9.7
[Zn(DMA) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [10]	6.6
[Zn(DMA) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] (IV)	7.2
[Zn(DMA) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ] [10]	8.2

лозы (при действии постоянного внешнего электрического поля) [3].

На основании полученных и литературных структурных данных рассчитаны дипольные моменты комплексных соединений галогенидов цинка с метилмочевинной и диметилацетамидом. Расчет значений дипольных моментов был проведен в квантово-химическом пакете “Priroda” [24] методом DFT с функционалом PBE [25] в базисном наборе  $\lambda 1$  [26]. В качестве стартовой геометрии была выбрана геометрия, полученная в ходе рентгеноструктурного анализа, затем ее оптимизировали. Характер стационарной точки был подтвержден расчетом матрицы вторых производных потенциальной энергии. Результаты приведены в табл. 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и исследованы три новых комплексных соединения галогенидов цинка с метилмочевинной: [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] и [Zn(MeUr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. Для комплекса бромида цинка с диметилацетамидом [Zn(DMA)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] обнаружен фазовый переход. Рассчитаны дипольные моменты комплексных соединений галогенидов цинка с метилмочевинной и диметилацетамидом. Галогениды цинка с метилмочевинной обладают высоким значением дипольного момента (9.3–9.7 Д) и, следовательно, являются перспективными для получения эффективных электретных материалов. Комплексы с диметилацетамидом имеют более низкие значения дипольных моментов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ проводили в Центре коллективного пользования физиче-

скими методами исследования ИФХЭ РАН, рентгенофазовый анализ — на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, элементный анализ — в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств бюджета РТУ МИРЭА, ИФХЭ РАН и ИОНХ РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120129>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marcus M.A. // *Ferroelectrics*. 1982. V. 40. № 1. P. 29.
2. Savinkina E.V., Efimova N.A., Grigoriev M.S. et al. // *J. Coord. Chem.* 2022. V. 75. № 3–4. P. 362. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2054704>
3. Тумов М.И., Буш А.А., Агеева Т.А. и др. // *Журн. прикл. химии*. 2023. Т. 96. № 4. С. 363.
4. Savinkina E., Zamilatskov I., Buravlev E. et al. // *Mendelev Comm.* 2008. V. 18. № 2. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.03.014>
5. Фурманова В.Г., Реснянский В.Ф., Сулайманкулова Д.К. и др. // *Кристаллография*. 2001. Т. 46. № 1. С. 58
6. Durski Z. // *Ros. Chem.* 1970. V. 44. P. 687.
7. Tinapple E., Farrar S., Johnston D.H. // *Acta Crystallogr., Sect E*. 2021. V. 77. P. 880. <https://doi.org/10.1107/S2056989021008264>
8. Savinkina E.V., Buravlev E.A., Zamilatskov I.A. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. P. 1458. <https://doi.org/10.1002/zaac.200801337>
9. Edwards R.A., Gladkikh O.P., Nieuwenhuyzen M., Wilkins C.J. // *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* 1999. V. 214. P. 111. <https://doi.org/10.1524/zkri.1999.214.2.111>
10. Turnbull M.M., Wikaira J.L., Wilkins C.J. // *Z. Kristallogr.* 2000. V. 215. № 11. P. 702. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.11.702>
11. Edwards R.A., Eastale A.J., Gladkikh O.P. et al. // *Acta Crystallogr., Sect B*. 1998. V. 54. P. 663. <https://doi.org/10.1107/S0108768198000536>
12. Караваев И.А., Савинкина Е.В., Понкрашина С.С., Григорьев М.С. // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 923.



13. Рукк Н.С., Каберник Н.С., Бузанов Г.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1087.
14. APEX2. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS (2008).
15. SAINT-Plus. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS (2008).
16. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS (2008).
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
19. Hansen P.E. // Molecules. 2021. V. 26. № 9. P. 2409.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26092409>
20. Shi X., Bao W. // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 723718.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.723718>
21. Рукк Н.С., Шамсиев Р.С., Альбов Д.В., Мудрецова С.Н. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 113.
22. Галиханов М.Ф., Гороховатский Ю.А., Гулякова А.А. и др. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2014. № 23. С. 164.
23. Ageeva T.A., Bush A.A., Golubev D.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 922. P. 121355.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121355>
24. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 3. С. 804.
25. Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5029.  
<https://doi.org/10.1063/1.478401>
26. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>

## SYNTHESES, CRYSTAL STRUCTURES AND DIPOLE MOMENTS OF ZINC HALIDE COMPLEXES WITH METHYLUREA AND DIMETHYLACETAMIDE

E. V. Savinkina<sup>a,\*</sup>, A. E. Gerusova<sup>a</sup>, M. N. Davydova<sup>a</sup>, M. S. Grigoriev<sup>b</sup>, G. A. Buzanov<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA—Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia

<sup>b</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, 119071 Russia

<sup>c</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: savinkina@mirea.ru

Reactions of zinc halides with methylurea (MeUr) in aqueous solution result in formation of new coordination compounds [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>], and [Zn(MeUr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. The coordination compounds were isolated and studied by X-ray diffraction and IR spectroscopy. In addition, we have studied the structure of the new polymorphic modification of the zinc bromide complex with dimethylacetamide (DMA) [Zn(DMA)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. The complexes are molecular, tetrahedral. Calculated dipole moments for the halide zinc complexes with methylurea and dimethylacetamide (with the PRIRODA quantum-chemical package) vary in the 9.3–9.7 D and 6.6–8.2 D ranges for zinc halide complexes with methylurea and dimethylacetamide, respectively.

**Keywords:** chloride, bromide, iodide, zinc, amides