КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2023, том 49, № 5, с. 298–302

УДК 546.47

ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $[(2\text{-Br-5-MePy})_2ZnX_2]$ (X = Cl, Br): СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

© 2023 г. М. А. Вершинин[1], А. С. Новиков[2, 3], С. А. Адонин[1, *]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[3]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

**e-mail: adonin@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 02.09.2022 г.
После доработки 12.09.2022 г.
Принята к публикации 14.09.2022 г.

Взаимодействием хлорида либо бромида цинка(II) с 2-бром-5-метилпиридином получены гетеролигандные комплексы $[(2\text{-Br-5-MePy})_2ZnX_2]$ (X = Cl (I), Br (II)), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2204966 (I) и 2204967 (II)). В кристаллических структурах I и II присутствуют галогенные связи Cl···Br и Br···Br, соединяющие фрагменты $[MX_2L_2]$ в супрамолекулярные цепочки. Энергии данных нековалентных взаимодействий оценены с помощью квантовохимических расчетов.

Ключевые слова: комплексы цинка, N-донорные лиганды, галогенная связь, кристаллическая структура, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X22600369, **EDN:** POTLLQ

Галогенная связь (**ГС**) представляет собой специфический тип нековалентных взаимодействий [1]. На сегодняшний день изучение ГС составляет одну из "горячих тем" супрамолекулярной химии [2–8], что в значительной степени связано с материаловедением, поскольку способность к образованию ГС может влиять на различные свойства, включая магнитные [9–11], люминесцентные [12–14] и т.д.

Поиск новых строительных блоков, способных образовывать ГС, остается актуальной задачей. Значительное число работ посвящено использованию в этой роли перфторированных иод- и бромаренов [15–18]; в качестве перспективных кандидатов рассматриваются также галогеналканы [19, 20] и галогеналкены [21, 22], полигалогениды [23–25], производные высоковалентного иода [26–29] и т.д. Помимо этого, существует ряд работ, в которых изучались особенности ГС в нейтральных комплексах типа $[M^{II}L_2X_2]$, где L – монодентатный галогензамещенный N-донорный лиганд (галогенированные пиридины, хинолины и т.д.), X – Cl, Br или I. Такие комплексы известны для большинства *d*-элементов [30–33], но в особенности детально – для Cu(II) [10, 34–36]. Как правило, ГС возникает между галогенидными лигандами и атомами галогена N-донорных лигандов в твердом теле. Следует отметить, что первая статья, посвященная комплексам Zn(II) типа $[(2\text{-XPy})_2ZnY_2]$ (X и Y = Cl, Br и I) была опубликована лишь год назад [37] (была получена полная серия из девяти соединений). Продолжая данные исследования, мы получили два новых комплекса Zn(II) с 2-бромо-5-метилпиридином – $[(2\text{-Br-5-MePy})_2ZnX_2]$ (X = Cl (**I**) и Br (**II**), которые были охарактеризованы РСА; особенности ГС были изучены с помощью квантовохимических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников; этанол подвергали очистке согласно стандартной процедуре.

Синтез $[(2\text{-Br-5-MePy})_2ZnX_2]$ (X = Cl (I), Br (II)). Навески 52 мг $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.25 ммоль для I) либо 65 мг $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$ (0.25 ммоль для II) растворяли в 6 мл этанола, после чего добавляли 86 мг (0.5 ммоль) 2-Br-5-MePy. Постепенное упаривание растворов до ~1/4 исходного объема ведет к

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{12}H_{12}N_2Cl_2Br_2Zn$	$C_{12}H_{12}N_2Br_4Zn$
M	480.33	569.25
Сингония, пр. группа	Моноклинная, $P2_1/n$	Моноклинная, $P2_1/n$
a, Å	8.6821(4)	8.8120(11)
b, Å	14.5854(6)	14.7299(16)
c, Å	12.8533(6)	12.9352(13)
β, град	101.820(5)	100.798(4)
V, Å^3	1593.13(13)	1649.3(3)
Z	4	4
ρ(выч.), г/см^3	2.003	2.293
μ, мм$^{-1}$	6.88	11.17
$F(000)$	928	1072
Область сканирования по θ, град	2.6–28.1	2.6–32.6
Диапазон индексов hkl	$-10 \le h \le 8$, $-14 \le k \le 17$, $-13 \le l \le 15$	$-10 \le h \le 10$, $-17 \le k \le 17$, $-15 \le l \le 14$
N_{hkl} измеренных/независимых	6518/3031	17304/3126
R_{int}	0.028	0.048
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	2560	2759
$R(F^2 > 2\sigma(F^2))$, $wR(F^2)$, S	0.041, 0.108, 1.03	0.032, 0.079, 1.05
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å^3	1.38/−0.96	0.94/−0.44

образованию бесцветных кристаллов I и II. Выход 88% (I), 90% (II).

Найдено, %:	C 30.37;	H 2.62;	N 5.99.
Для $C_{12}H_{12}N_2Cl_2Br_2Zn$ (I)			
вычислено, %:	C 30.26;	H 2.54;	N 5.87.
Найдено, %:	C 25.60;	H 2.27;	N 5.09.
Для $C_{12}H_{12}N_2Br_4Zn$ (II)			
вычислено, %:	C 25.54;	H 2.15;	N 4.97.

РСА монокристаллов I и II проведен при 150 K на дифрактометрах: Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 ($\lambda(MoK_\alpha) = 0.71073$ Å, ω-сканирование) для I и Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III (φ- и ω-сканирование) для II. Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro (I) и SADABS (II) соответственно. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [38]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2204966 (I) и 2204967 (II); https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

Квантовохимические расчеты были выполнены с помощью программного пакета Gaussian-09

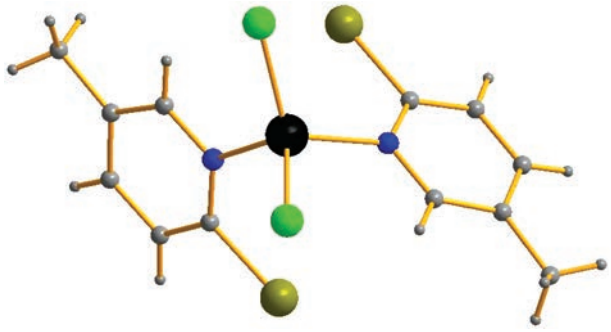

Рис. 1. Строение I. Здесь и далее: Zn – черный, Cl – светло-зеленый, Br – оливковый, C и H – серый, N – синий.

(M.J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010). Использовался функционал ωB97XD [39], релятивистский гамильтониан Дугласа–Кролла–Гесса 2-ого порядка и базисные наборы DZP-DKH для всех атомов [40, 41]. Топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM [42] был выполнен с помощью программы Multiwfn (версия 3.7) [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координационное окружение Zn(II) в структурах I и II (рис. 1) является тетраэдрическим. Длины связей Zn–N в I и II составляют 2.073–2.082 и 2.084–2.091 Å соответственно, длины связей Zn–Cl и Zn–Br равны 2.220–2.230 и 2.362–2.374 Å соответственно; данные величины согласуются с литературными данными для подобных комплексов [37]. Соединения I и II изоструктурны.

Анализ межатомных расстояний в кристаллах I и II и их сравнение с суммами соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (3.58 Å для Cl и Br и 3.66 Å для двух атомов Br соответственно [44, 45]) позволяет предположить наличие соответствующих нековалентных взаимодействий. Система контактов между атомами Br, принадлежащими 2-Br-5MePy, и хлоридными (Cl···Br 3.309–3.292 Å) либо бромидными (Br···Br 3.418–3.466 Å) лигандами, связывает фрагменты $[ML_2X_2]$ в бесконечные супрамолекулярные цепочки (рис. 2). Величины соответствующих углов (ZnClBr 128.3°–136.2°, CBrCl 170.6°–173.2°, ZnBrBr 126.1°–134.6°, CBrBr 169.5°–173.0°) свидетельствуют о том, что данные взаимодействия могут быть классифицированы как “истинные галогенные связи” (контакты типа II) [46].

Для оценки энергий вышеупомянутых нековалентных взаимодействий нами был применен подход, ранее успешно использовавшийся при изучении схожих систем [7, 8, 27, 28, 47]. Квантовохимические расчеты выполняли для модельных димерных ассоциатов, атомные координаты для которых были взяты непосредственно из рентгеноструктурных данных без оптимизации геометрии. Как следует из табл. 2, энергии ГС находятся в диапазоне 1.8–2.2 ккал/моль, что типично для соединений данного класса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

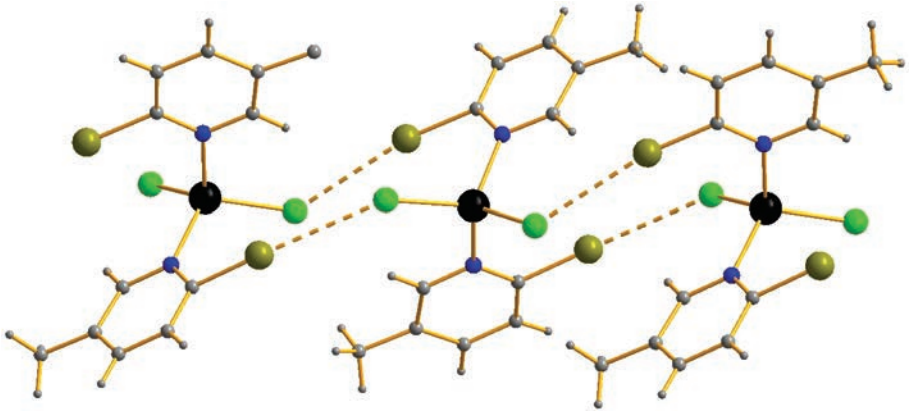

Рис. 2. Супрамолекулярные ассоциаты в структуре I (галогенная связь показана пунктиром).

Таблица 2. Значения электронной плотности – $\rho(\mathbf{r})$, лапласиана электронной плотности – $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, суммарной плотности энергии – H_b, плотности потенциальной энергии – $V(\mathbf{r})$ и лагранжиана кинетической энергии – $G(\mathbf{r})$ (атомные единицы) в критических точках связей (3, –1), соответствующих нековалентным взаимодействиям Cl···Br и Br···Br в кристаллических структурах I и II, длины данных контактов и их энергии E (ккал/моль)

Контакт	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	λ_2	H_b	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	E_{int}*
			I				
Br···Cl 3.309 Å	0.011	0.037	–0.011	0.002	–0.006	0.008	2.2
Br···Cl 3.392 Å	0.009	0.030	–0.009	0.001	–0.005	0.006	1.8
			II				
Br···Br 3.418 Å	0.011	0.031	–0.011	0.001	–0.006	0.007	2.2
Br···Br 3.466 Å	0.010	0.028	–0.010	0.000	–0.006	0.006	2.2

* $E_{int} = 0.58(-V(\mathbf{r}))$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов брома) [48].

БЛАГОДАРНОСТИ

А.С. Новиков благодарит за поддержку программу стратегического академического лидерства РУДН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (структурная характеризация образцов, 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 1711.
2. *Orlova A.V., Ahiadorme D.A., Laptinskaya T.V., Kononov L.O.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 2214.
3. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Grigorieva A.V.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 39.
4. *Isaev A.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 2394.
5. *Novikov A.S., Gushchin A.L.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1325.
6. *Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V., Tsirelson V.G.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1607.
7. *Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4180.
8. *Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 356.
9. *Farris P.C., Wall A.D., Chellali J.E. et al.* // J. Coord. Chem. 2018. V. 71. P. 2487.
10. *Awwadi F.F., Turnbull M.M., Alwah*sh *M.I., Haddad S.F.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 10642.
11. *Awwadi F.F., Haddad S.F., Turnbull M.M. et al.* // CrystEngComm. 2013. V. 15. P. 3111.
12. *Wu W.X., Wang H., Jin W.J.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 5649.
13. *Sivchik V.V., Solomatina A.I., Chen Y.-T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 14057.
14. *Liu R., Gao Y.J., Jin W.J.* // Acta Crystallogr. B. 2017. V. 73. P. 247.
15. *Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 7692.
16. *Torubaev Y.V., Skabitsky I.V.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 6661.
17. *Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 3626.
18. *Kryukova M.A., Sapegin A.V., Novikov A.S. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 371.
19. *Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al.* // Z. Krist. Cryst. Mater. 2019. V. 234. P. 9.
20. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Avdontceva M.S., Kukushkin V.Y.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 2517.
21. *Torubaev Y.V., Skabitsky I.V.* // Z. Krist. Cryst. Mater. 2020. V. 235. P. 599.
22. *Truong K.-N., Rautiainen J.M., Rissanen K., Puttreddy R.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 5330.
23. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V., Pasynskii A.A.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3606.
24. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 4077.
25. *Eich A., Köppe R., Roesky P.W., Feldmann C.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 1292.
26. *Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. P. 5360.
27. *Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 230.
28. *Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S. et al.* // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. P. 1136.
29. *Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al.* // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 2230.
30. *Hu C., Li Q., Englert U.* // CrystEngComm. 2003. V. 5. P. 519.
31. *Wang A., Englert U.* // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. P. 803.
32. *Hu C., Kalf I., Englert U.* // CrystEngComm. 2007. V. 9. P. 603.
33. *Zordan F., Brammer L.* // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 1374.

34. *Awwadi F.F., Alwahsh M.I., Turnbull M.M. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 4167.
35. *Puttreddy R., von Essen C., Rissanen K.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 2393.
36. *Puttreddy R., von Essen C., Peuronen A. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 1954.
37. *Vershinin M.A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 3393.
38. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
39. *Da Chai J., Head-Gordon M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6615.
40. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
41. *Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al.* // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1965.
42. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
43. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
44. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3006.
45. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
46. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2478.
47. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12785.
48. *Bartashevich E.V, Tsirelson V.G.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 1181.