

УДК 546.9

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА [(2-Br-5-MePy)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>] · (2-Br-5-MePy): ОБРАЗОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ ЗА СЧЕТ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ

© 2020 г. С. А. Адонин<sup>1,2,3,4,\*</sup>, А. С. Новиков<sup>5</sup>, В. П. Федин<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Тюменский индустриальный университет, Тобольский индустриальный институт (филиал), Тобольск, Россия

<sup>3</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>4</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 31.07.2019 г.

После доработки 09.08.2019 г.

Принята к публикации 15.08.2019 г.

Реакцией CoCl<sub>2</sub> с 2-бром-5-метилпиридином (2-Br-5-MePy) в этаноле получен гетеролигандный комплекс [(2-Br-5-MePy)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>] · (2-Br-5-MePy) (I), строение которого определено методом РСА (CIF file CCDC № 1921405). В кристаллической структуре наблюдаются специфические нековалентные взаимодействия Cl...Br (галогенная связь), ведущие к образованию одномерных супрамолекулярных полимеров. Энергии данных контактов определены с помощью квантовохимических методов.

**Ключевые слова:** кобальт, N-донорные лиганды, галогенная связь, кристаллическая структура, квантовохимические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0132344X20010016

Галогенная связь (ГС) представляет собой специфический тип нековалентных взаимодействий, привлекающий особое внимание специалистов в области супрамолекулярной химии на протяжении последних лет [1–4]. Помимо чисто фундаментального интереса, направленный дизайн “строительных блоков”, способных к формированию ГС, актуален в контексте использования данного свойства при разработке функциональных материалов, в особенности сенсоров [5, 6]. В качестве кандидатов на эту роль рассматриваются многие галогенсодержащие структурные фрагменты и индивидуальные вещества, в частности галогеналканы [7–9], полигалогениды [10–15], перфторированные иодарены [16–18] и т.д. Особый интерес вызывают металлокомплексы, содержащие галогензамещенные N-донорные лиганды, в частности производные пиридина: ранее было показано, что подобные фрагменты могут быть легко вовлечены в образование ГС, что приводит к сборке необычных супрамолекулярных ассоциатов в твердом теле [19–25]. Среди наиболее привлекательных “строительных блоков” данного типа следует выделить семейство комплексов типа [M<sup>II</sup>L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (M = Cu [23, 26], Ni [27], Cd [22], Co [28], Pd [29, 30] и т.д., X = Cl, Br, I,

L = галогензамещенный пиридин). Отличаясь простотой синтеза, они представляют собой практически идеальные объекты с точки зрения ГС. Отметим, что химия и строение подобных соединений с 2-галогенпиридинами изучены слабее, чем с 3- и особенно 4-галогенпиридинами. Так, подобные комплексы неизвестны для Ni(II) и Zn(II); для Co(II) ранее была описана структура лишь [Co(2-BrPy)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] [31]. Несмотря на то что многие иные 2-галогенпиридины, например 2-бром-5-метил- и 2-бром-4-метилпиридин, представляют собой коммерчески доступные реагенты, их способность выступать в качестве лигандов практически не описана в литературе.

В настоящей работе мы получили гетеролигандный комплекс [Co(2-Br-5-MePy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] · (2-Br-5-MePy) (I), строение которого определено методом РСА. Энергии галогенной связи (Cl...Br) оценены с помощью квантовохимических расчетов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
<i>M</i>	645.91
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	12.4449(6)
<i>b</i> , Å	13.7541(6)
<i>c</i> , Å	14.0515(7)
$\beta$ , град	112.892(6)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2215.7(2)
<i>Z</i>	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.936
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	6.44
<i>F</i> (000)	1252
Размер кристалла, мм	0.21 × 0.20 × 0.18
Область сканирования по $\theta$ , град	3.4–29.1
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$-17 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 18, -13 \leq l \leq 19$
<i>N</i> <sub><i>hkl</i></sub> измеренных/независимых	11229/4944
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.029
<i>N</i> <sub><i>hkl</i></sub> с $I > 2\sigma(I)$	4038
Добротность по $F^2$	1.01
<i>R</i> -факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0292, wR_2 = 0.0555$
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0418, wR_2 = 0.0597$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.50/–0.58

**Синтез I.** Навеску  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100 мг, 0.42 ммоль) растворяли в 5 мл этанола и добавляли раствор 2-бром-5-метилпиридина (145 мг, 0.84 ммоль) в 2 мл этанола. Постепенное упаривание раствора (до ~3 мл) приводило к образованию синих кристаллов I, пригодных для PCA. Выход 62% (при расчете на лиганд).

Найдено, %: C 33.3; H 2.8; N 6.5.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Br}_3\text{Co}$

вычислено, %: C 33.7; H 2.8; N 6.5.

**PCA.** Дифракционные данные для монокристалла соединения I получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [32]. 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 Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1921405; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические параметры I сходны с иными представителями комплексов семейства  $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$  [33–41]. Расстояния Co–Cl и Co–N в I составляют 2.247–2.254 и 2.056–2.059 Å соответственно, что согласуется с литературными данными (табл. 2). Можно отметить, что корреляции между длинами данных связей и основностью замещенного пиридина, выступающего в роли лиганда, по-видимому, отсутствуют, что, вероятно, объясняется влиянием не только стерических факторов, но и совокупности нековалентных взаимодействий в кристаллических упаковках (как правило, водородной связи).

Комплекс I представляет собой сокристаллизат, включающий по одной молекуле 2-бром-5-метилпиридина и  $[\text{Co}(2\text{-Br-5-MePy})_2\text{Br}_2]$ . Интересно, что как водородные, так и галогенные связи между данными фрагментами отсутствуют (во всех случаях расстояния существенно превышают суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов). Единственным исключением можно считать слабый (2.551 Å) контакт между атомами

**Таблица 2.** Длины связей Co–Cl и Co–N в комплексах типа [CoL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Лиганд	Co–N, Å	Co–Cl, Å	Литература
4-MePy	2.034–2.068	2.230–2.235	34
4-(NH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> )Py	2.046	2.242	35
3-MePy	2.022–2.033	2.223–2.242	36
2-NH <sub>2</sub> -3-MePy	2.034–2.039	2.230–2.264	37
2-NH <sub>2</sub> -4-MePy	2.030–2.035	2.248–2.251	38
2-CH <sub>3</sub> NHPy	2.042–2.049	2.244–2.249	39
2-(Ph <sub>3</sub> C)NHPy	2.051–2.054	2.239–2.242	40

**Таблица 3.** 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 ( $G(\mathbf{r})$ ) (ат. ед.) в критических точках связей (3, –1), соответствующих нековалентным взаимодействиям Br...Cl в кристалле I, длины данных контактов ( $l$ , Å) и их энергии ( $E$ , ккал/моль), оцененные с помощью различных предложенных в литературе корреляций

$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H_b$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$E^a$	$E^b$	$E^c$	$E^d$	$L^d$
0.010	0.033	0.001	–0.006	0.007	1.9	1.9	2.2	2.5	3.349
0.011	0.037	0.002	–0.006	0.008	1.9	2.2	2.2	2.9	3.295

<sup>a</sup>  $E = -V(\mathbf{r})/2$  (корреляция разработана для оценки энергии водородных связей) [54].

<sup>b</sup>  $E = 0.429G(\mathbf{r})$  (корреляция разработана для оценки энергии водородных связей) [55].

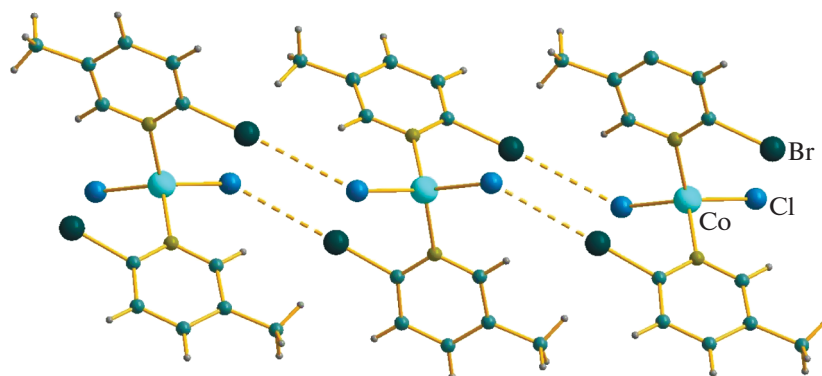
<sup>c</sup>  $E = 0.58(-V(\mathbf{r}))$  (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов брома) [56].

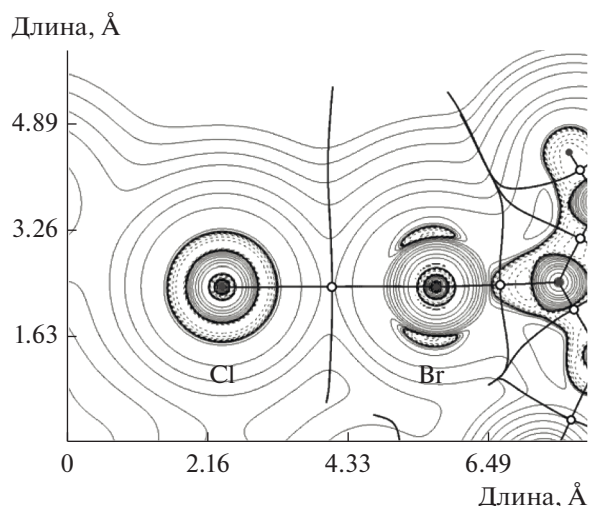
<sup>d</sup>  $E = 0.57G(\mathbf{r})$  (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов брома) [56].

<sup>d</sup> Наименьшие ван-дер-ваальсовы радиусы для атомов брома и хлора 1.83 и 1.75 Å соответственно [42].

азота свободного 2-Br-5-MePy и *m*-протоном одного из соответствующих лигандов. Анализ меж-атомных расстояний показывает наличие специфических взаимодействий между хлоридными лигандами и атомами брома координированных 2-Br-5-MePy (3.295–3.349 Å, что существенно меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов (3.58 Å [42, 43])). Каждый из фрагментов [Co(2-Br-5-MePy)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] участвует в образовании четырех таких контактов, что приводит к построению бесконечных супрамолекулярных цепочек (рис. 1). С целью установления природы данных взаимодействий (а они могут

быть классифицированы как типичные галогенные связи [4]), мы провели квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (M06/DZP-DKH) [44–46] с помощью программного пакета Gaussian-09 и топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM (квантовая теория атомов в молекулах, предложенная Р. Бейдером [47]) с помощью программы Multiwfn [48]. Данный подход мы успешно применили ранее для изучения свойств различных нековалентных взаимодействий [8, 49–52] в комплексных соединениях переходных металлов. Результаты представлены в табл. 3. Диаграмма контур-

**Рис. 1.** Контакты Cl...Br в структуре I.



**Рис. 2.** Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  в кристалле I. Критические точки связи (3, -1) – белые круги, критические точки ядер (3, -3) – серые круги. Единицы измерения длины по осям X и Y указаны в Å.

ных линий распределения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  в кристалле I, представлены на рис. 2. Значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности, суммарной плотности энергии, плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  в I, вполне типичны для такого рода супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов [53]. Оценочные значения энергии нековалентных взаимодействий  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  в кристалле I варьируются в диапазоне 1.9–2.9 ккал/моль в зависимости от способа оценки. Соотношение плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям  $\text{Br}\cdots\text{Cl}$  в кристалле I, свидетельствует об отсутствии существенной доли ковалентной компоненты в данных супрамолекулярных контактах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана в рамках постановления 211 Правительства РФ (№ 02.A03.21.0011) Министерством науки и высшего образования РФ (2019-1288).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metrangolo P., Murray J.S., Pilati T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 4238.
2. *Amendola V., Bergamaschi G., Boiocchi M. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 67540.
3. *Cavallo G., Metrangolo P., Pilati T. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 3772.
4. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2478.
5. *Weis J.G., Ravnsbæk J.B., Mirica K.A., Swager T.M.* // ACS Sensors. 2016. V. 1. P. 115.
6. *Mullaney B.R., Thompson A.L., Beer P.D.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 11458.
7. *Kinzhulov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12785.
8. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Avdontceva M.S., Kukushkin V.Y.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 2517.
9. *Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2019. V. 234. P. 9.
10. *Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 367. P. 1.
11. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V., Pasynskii A.A.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3606.
12. *Wolff M., Okrut A., Feldmann C.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 11683.
13. *Brückner R., Haller H., Steinhauer S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 15579.
14. *Haller H., Hog M., Scholz F. et al.* // Z. Naturforsch. B. 2013. V. 68. P. 1103.
15. *Bulatova M., Melekhova A.A., Novikov A.S. et al.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2018. V. 233. P. 371.
16. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Rusina P. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 2258.
17. *Brown J.J., Brock A.J., Pfrunder M.C. et al.* // Aust. J. Chem. 2017. V. 70. P. 594.
18. *Sivchik V.V., Solomatina A.I., Chen Y.-T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 14057.
19. *Awwadi F., Haddad S.F., Willett R.D., Twamley B.* // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 158.
20. *Awwadi F.F., Taher D., Haddad S.F., Turnbull M.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 1961.
21. *Awwadi F.F., Taher D., Maabreh A. et al.* // Struct. Chem. 2013. V. 24. P. 401.
22. *Brammer L., Mínguez Espallargas G., Adams H.* // CrystEngComm. 2003. V. 5. P. 343.
23. *Mínguez Espallargas G., Florence A.J., van de Streek J., Brammer L.* // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 4400.
24. *Zordan F., Purver S. L., Adams H., Brammer L.* // CrystEngComm. 2005. V. 7. P. 350.
25. *Mínguez Espallargas G., Zordan F., Arroyo Marin L. et al.* // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 7554.
26. *Espallargas G.M., Brammer L., van de Streek J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 9584.
27. *Amombo Noa F.M., Bourne S.A., Su H., Nassimbeni L.R.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 1876.
28. *Clemente-Juan J.M., Coronado E., Mínguez Espallargas G. et al.* // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 2339.
29. *Zordan F., Brammer L.* // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 1374.

30. *Zordan F., Brammer L., Sherwood P.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 5979.
31. *Hiltunen L., Niinistö L., Kenessey G. et al.* // Acta Chem. Scand. 1994. V. 48. P. 456.
32. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
33. *Trofimov B.A., Gusarova N.K., Artem'ev A.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 187.
34. *Laing M., Carr G.* // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 2683.
35. *Ma Z., Han S., Kravtsov V.C., Moulton B.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 387.
36. *Wyrzykowski D., Styczeń E., Warnke Z., Kruszyński R.* // Transition. Met. Chem. 2006. V. 31. P. 860.
37. *Tadjarodi A., Bijanzad K., Notash B.* // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m1293.
38. *Ahmadi R.A., Safari N., Khavasi H.R., Amani S.* // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. P. 2056.
39. *Domide D., Walter O., Behrens S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 2011. P. 860.
40. *Fang Y., Huang C.-Y., Zhu Z.-M. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m3347.
41. *Artem'ev A.V., Kashevskii A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Dalton. Trans. 2017. V. 46. P. 5965.
42. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3006.
43. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
44. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
45. *Canal Neto A., Jorge F.E.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 582. P. 158.
46. *Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al.* // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1965.
47. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
48. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
49. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Bikbaeva Z.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 7641.
50. *Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Chernyshev A.N., Suslonov V.V.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2017. V. 232. P. 299.
51. *Mikherdov A.S., Novikov A.S., Kinzhalov M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 3420.
52. *Baykov S.V., Dabranskaya U., Ivanov D.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 5973.
53. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 42. P. 4925.
54. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
55. *Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V., Tsirelson V.G.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 2303.
56. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 1181.