

УДК 546.55

## ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ БИЯДЕРНЫЕ ИОДОАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С 3-БРОМПИРИДИНОМ И 4-ЭТИЛПИРИДИНОМ: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТОВ ГАЛОГЕН...ГАЛОГЕН

© 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 09.08.2019 г.

После доработки 21.08.2019 г.

Принята к публикации 28.08.2019 г.

Реакциями  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  с 3-бромпиридином и 4-этилпиридином в ацетоне получены гетеролигандные комплексы  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(3\text{-BrPy})_2]$  (I) и  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(4\text{-EtPy})_2]$  (II), строение которых определено методом РСА (CIF files CCDC № 1945900 (I), 1945901 (II)). В кристаллической структуре I наблюдаются специфические нековалентные взаимодействия  $\text{I}\cdots\text{I}$  и  $\text{Br}\cdots\text{I}$ , ведущие к образованию супрамолекулярных полимеров. Энергии данных контактов определены с помощью квантово-химических методов.

**Ключевые слова:** медь, N-донорные лиганды, галогенная связь, кристаллическая структура, квантово-химические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0132344X20020012

На протяжении последних лет галогенная связь (ГС) – особый вид нековалентных взаимодействий с участием атомов галогенов – привлекает все большее внимание исследователей [1–7]. С точки зрения супрамолекулярной координационной химии интересной задачей является поиск новых “строительных блоков”, способных к образованию ГС. В качестве кандидатов на эту роль рассматриваются, в частности, нейтральные комплексы типа  $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2\text{X}_2]$  (X = Cl, Br, I; L = галогенсодержащий N-донорный лиганд) [8–11], полигалогениды [12, 13], перфторированные арены [14, 15] и т.д. Несмотря на немалое число описанных на данный момент комплексов с анионами галогенсодержащих карбоновых кислот [16–18] и интенсивное изучение карбоксилатных комплексов в целом [19–26], они нечасто рассматриваются как фрагменты супрамолекулярных систем, основанных на ГС. С точки зрения электронного строения и одоацетат-анион представляет особый интерес в контексте ГС. Вместе с тем структурная химия иодоацетатных комплексов изучена крайне слабо. На сегодняшний день описано строение лишь четырех соединений на основе

Cu(II) [27–30] и по одному для Fe [31], Sb [32] и Pb [33].

Ранее мы показали, что  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  может быть использован в качестве прекурсора для синтеза гетеролептических комплексов путем замещения  $\text{H}_2\text{O}$  на N-донорные лиганды. В зависимости от природы последних система ГС в твердом теле таких соединений может значительно изменяться [30].

В продолжение настоящей работы, мы получили комплексы  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(3\text{-BrPy})_2]$  (I) и  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(4\text{-EtPy})_2]$  (II), строение которых изучено методом РСА. В случае I в кристаллической структуре наблюдается образование системы контактов  $\text{Br}\cdots\text{I}$  и  $\text{I}\cdots\text{I}$ , энергии которых оценены с помощью квантовохимических расчетов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Комплекс  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  получили согласно литературной методике [29]; остальные исходные реагенты – из коммерческих источников. Ацетон

подвергали очистке согласно стандартной процедуре.

**Синтез  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(3\text{-BrPy})_2]$  (I).** Навеску  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (50 мг, 0.055 ммоль) растворяли в 15 мл кипящего ацетона и добавляли раствор 11 мкл (0.11 ммоль) 3-бромпиридина в 1 мл ацетона. Смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Охлаждение и постепенное упаривание растворителя (до ~1/2 изначального объема) приводит к образованию голубых кристаллов I, пригодных для РСА.

Найдено, %: C 18.5; H 1.5; N 2.4.  
Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Br}_2\text{I}_4\text{Cu}_2$   
вычислено, %: C 18.3; H 1.4; N 2.4.

**Синтез  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(4\text{-EtPy})_2]$  (II)** проводили аналогично процедуре для I, используя 13 мкл (0.11 ммоль) 4-этилпиридина. Образуются голубые кристаллы II, пригодные для РСА.

Найдено, %: C 24.6; H 2.5; N 2.6.  
Для  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{I}_4\text{Cu}_2$   
вычислено, %: C 24.5; H 2.4; N 2.6.

РСА I и II получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором Atlas S2 (графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении по программе SHELXL [34]. 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 структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1945900 (I), 1945901 (II); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось ранее [30], работа, описывающая синтез и строение  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [29], долгое время оставалась незамеченной, хотя это соединение может рассматриваться как удобный прекурсор для получения гетеролигандных комплексов. Помимо 3-BrPy и 4-EtPy, мы провели реакции с рядом замещенных пиридинов (Py, 4-MePy и т.д.).

Было установлено, что, по-видимому, во всех случаях изначально образуются комплексы типа  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4\text{L}_2]$ , однако в некоторых случаях они нестабильны в маточном растворе: в течение 2–3 сут наблюдается изменение окраски раствора и осадка на коричневую, при этом не удается выделить кристаллические продукты.

Строение I и II типично для биядерных карбоксилатов меди(II). Расстояния  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  составляют 2.643 и 2.709  $\text{ \AA}$  соответственно (сравн. с 2.663 и 2.634 в  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(3.5\text{-ClPy})_2]$  и  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [29, 30]); длины связей  $\text{Cu}-\text{O}$  варьируют в диапазонах 1.962–1.974 и 1.942–2.007  $\text{ \AA}$ . Длины связей  $\text{Cu}-\text{N}$  составляют 2.156 и 2.109–2.112  $\text{ \AA}$ . В структуре II наблюдается разупорядочение этильных заместителей в обоих 4-EtPy лигандах.

Анализ возможных контактов галоген $\cdots$ галоген в структурах I и II демонстрирует, что в случае II расстояния  $\text{I}\cdots\text{I}$  (кратчайшее 4.212  $\text{ \AA}$ ) значительно превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (3.96  $\text{ \AA}$  [35, 36]), что позволяет предположить отсутствие нековалентных взаимодействий. Напротив, в структуре I расстояния  $\text{Br}\cdots\text{I}$  и  $\text{I}\cdots\text{I}$  короче, чем сумма соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Первые из них составляют 3.787  $\text{ \AA}$  (сравн. с 3.81  $\text{ \AA}$  [36]), что позволяет предположить наличие контактов, в образовании которых принимают участие фрагменты 3-BrPy и два из четырех иодоацетатных лигандов каждого из “строительных блоков”  $[\text{Cu}_2(\text{IOAc})_4(3\text{-BrPy})_2]$ . Во взаимодействия  $\text{I}\cdots\text{I}$  (3.921  $\text{ \AA}$ ) вовлечены все четыре иодоацетатных лиганда. В совокупности обе системы контактов ведут к образованию одномерных супрамолекулярных цепочек (рис. 1). Величины углов  $\text{ClBr}$ ,  $\text{CBrI}$  и  $\text{ClI}$  (156.57°, 125.15° и 98.92°) позволяют отнести контакты к типам I и II соответственно [37], т.е. классифицировать часть из них как галогенные связи.

Для оценки энергий вышеупомянутых контактов мы выполнили квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (M06/DZP-DKH) [38–40] с помощью программного пакета Gaussian-16 и топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM (квантовая теория атомов в молекулах, предложенная Р. Бейдером) [41] с помощью программы Multiwfn (версия 3.6) [42]. Данный подход широко применяется для изучения нековалентных взаимодействий различных видов [4, 43–47]. Результаты представлены в табл. 2, диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям  $\text{I}\cdots\text{Br}$  и  $\text{I}\cdots\text{I}$  в кристалле I представлены на рис. 2. Значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности, суммарной плотности энергии, плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	1182.83	1081.13
Сингония	Триклинная	Тетрагональная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P4_12_1$
<i>a</i> , Å	8.6878(4)	14.2890(4)
<i>b</i> , Å	9.1042(5)	14.2890(4)
<i>c</i> , Å	10.8343(5)	15.1342(4)
$\alpha$ , град	113.997(4)	90
$\beta$ , град	100.592(4)	90
$\gamma$ , град	103.429(4)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	723.17	3090.03(19)
<i>Z</i>	1	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	2.716	2.324
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	8.55	5.42
<i>F</i> (000)	542	2024
Размер кристалла, мм	0.28 × 0.22 × 0.21	0.31 × 0.29 × 0.18
Область сканирования по $\theta$ , град	3.4–28.9	3.4–29.1
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$-11 \leq h \leq 10,$ $-12 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$	$-19 \leq h \leq 14,$ $-13 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 14$ $h = -19 \rightarrow 14, k = -13 \rightarrow 17, l = -20 \rightarrow 14,$ $h = -19 \rightarrow 14, k = -13 \rightarrow 17, l = -20 \rightarrow 14$
Число измеренных/независимых отражений	5443/3120	8491/3512
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.030	0.040
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2629	3056
GOOF	1.02	1.10
<i>R</i> -факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0366, wR_2 = 0.0746$	$R_1 = 0.0518, wR_2 = 0.1338$
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0451, wR_2 = 0.0796$	$R_1 = 0.0618, wR_2 = 0.1417$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	1.36/–1.27	1.75/–1.27

**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 I...Br и I...I в кристалле I, длины данных контактов (*l*, Å) и их энергии (*E*, ккал/моль), оцененные с помощью различных предложенных в литературе корреляций

Супрамолекулярный контакт	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H_b$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$E^a$	$E^b$	$E^c$	$E^d$	$E^e$
I...Br	0.007	0.022	0.001	–0.004	0.005	1.3	1.3	1.7	2.1	3.787
I...I	0.007	0.027	0.001	–0.004	0.006	1.3	1.6	1.7	2.5	3.921

<sup>a</sup>  $E = -V(\mathbf{r})/2$  (корреляция разработана для оценки энергии водородных связей) [48].

<sup>b</sup>  $E = 0.429G(\mathbf{r})$  (корреляция разработана для оценки энергии водородных связей) [49].

<sup>c</sup>  $E = 0.68(-V(\mathbf{r}))$  (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [50].

<sup>d</sup>  $E = 0.67G(\mathbf{r})$  (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [50].

<sup>e</sup> Наименьшие ван-дер-ваальсовы радиусы для атомов брома и иода – 1.83 и 1.98 Å соответственно [35].

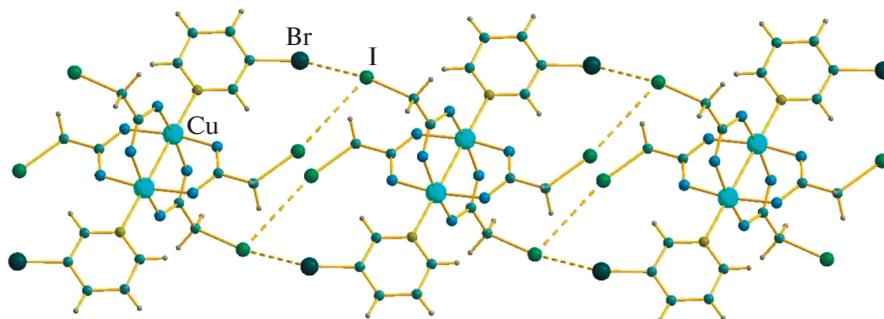


Рис. 1. Контакты I...Br (показаны пунктиром) в структуре I.

энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям I...Br и I...I в кристалле I, вполне типичны для такого рода супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов. Оценочные значения энергии нековалентных взаимодействий I...Br и I...I в I варьируют в диапазонах 1.3–2.1 и 1.3–2.5 ккал/моль соответственно, в зависимости от способа оценки [48–50]. Соотношение плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям I...Br и I...I в I, свидетельствует об отсутствии существенной доли ковалентной компоненты в данных супрамолекулярных контактах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Экспериментальная часть работы выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-43-540005), теоретические исследования в рамках данной работы (А.С. Новиков) – при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00001).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mullaney B.R., Thompson A.L., Beer P.D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 11458.
2. Bertani R., Sgarbossa P., Venzo A. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. P. 677.
3. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 2478.
4. Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V. et al. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 5565.
5. Bulatova M., Melekhova A.A., Novikov A.S. et al. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2018. V. 233. P. 371.
6. Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Rusina P. et al. // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. P. 2258.
7. Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. et al. // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1119. P. 227.
8. Awwadi F.F., Turnbull M.M., Alwahsh M.I., Haddad S.F. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 10642.
9. Krasinski C.A., Solomon B.L., Awwadi F.F. et al. // *J. Coord. Chem.* 2017. V. 70. P. 914.
10. Awwadi F.F., Taher D., Haddad S.F., Turnbull M.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 1961.
11. Awwadi F.F., Taher D., Maabreh A. et al. // *Struct. Chem.* 2013. V. 24. P. 401.
12. Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V., Pasyanskiy A.A. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 3606.
13. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 3691.
14. Sivchik V.V., Solomatina A.I., Chen Y.-T. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 14057.
15. Brown J.J., Brock A.J., Pfrunder M.C. et al. // *Aust. J. Chem.* 2017. V. 70. P. 594.

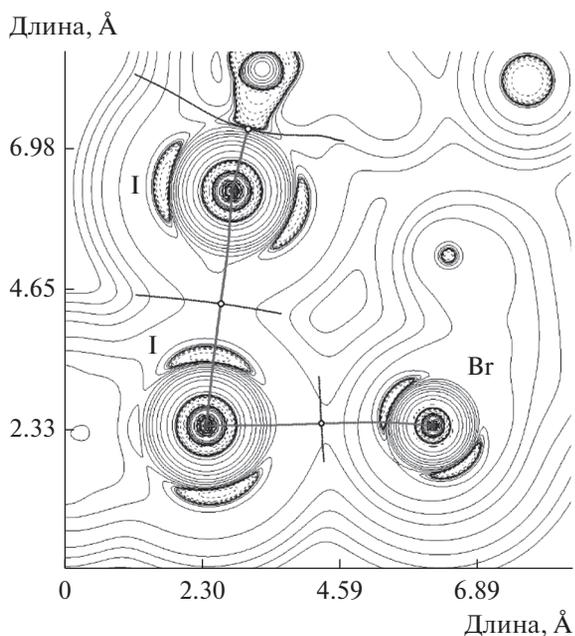


Рис. 2. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям I...Br и I...I в кристалле I. Критические точки связи (3, -1) – белые круги, критические точки ядер (3, -3) – серые круги.

16. *Rustoy E.M., Agotegaray M., Piro O.E., Castellano E.E.* // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. P. 2341.
17. *Huang S.-L., Zhang W.-H., Ling Y. et al.* // Chem. Asian J. 2015. V. 10. P. 2117.
18. *Yang S., Long L., Wu Z. et al.* // Transition Met. Chem. 2002. V. 27. P. 546.
19. *Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S1070328416100031>
20. *Gol'dberg A.E., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 777. <https://doi.org/10.1134/S1070328415120015>
21. *Goldberg A.E., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 182. <https://doi.org/10.1134/S1070328415030021>
22. *Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 152. P. 61.
23. *Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15.
24. *Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Evstifeev I.S. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 181.
25. *Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikov A.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 273. <https://doi.org/10.1134/S1070328419040067>
26. *Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 2812.
27. *Zhang Z.-G., Dong X.-D., Li Y.-P. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m2326.
28. *Zhao R., Sun J., Lu J., Li J.* // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. P. m241.
29. *Drew M.G., Clerac R., De S. Datta D.* // Indian J. Chem. A. 2007. V. 46. P. 760.
30. *Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 105. P. 221.
31. *Nakamoto T., Wang Q., Miyazaki Y., Sorai M.* // Polyhedron. 2002. V. 21. P. 1299.
32. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 707.
33. *Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 39–40. P. 4221. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900349>
34. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
35. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3006.
36. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
37. *Varadwaj P., Varadwaj A., Marques H. et al.* // Inorganics. 2019. V. 7. P. 40.
38. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
39. *Canal Neto A., Jorge F.E.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 582. P. 158.
40. *Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge E. et al.* // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1965.
41. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
42. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
43. *Katkova S.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 8590.
44. *Kinzhalov M.A., Baykov S.V., Novikov A.S. et al.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2019. V. 234. P. 155.
45. *Ding X., Tuikka M.J., Hirva P. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 1987.
46. *Mikherdov A.S., Novikov A.S., Kinzhalov M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 3420.
47. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12785.
48. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
49. *Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V., Tsirelson V.G.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 2303.
50. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 1181.