

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.561-31

ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ СОЛИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Br}_5$
И $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{I}_5$: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

© 2021 г. А. Н. Усольцев^{а, *}, Н. А. Коробейников^а, М. Н. Соколов^{а, б}, С. А. Адонин^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
ул. Кремлевская, 29/1, Казань, 420008 Россия

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

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Полигалогенидные соли ацетонитрильных комплексных катионов меди(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Br}_5$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{I}_5$ (**2**) получены реакциями бромида меди(II) и иодида меди(I) с соответствующим дигалогеном в растворе ацетонитрила и соответствующей галогеноводородной кислоты. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в обоих случаях полигалогенид-анионы образуют сложную супрамолекулярную структуру.

Ключевые слова: медь, полигалогениды, иод, бром, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21100202

ВВЕДЕНИЕ

Хотя первые представители класса полигалогенидов были получены более 200 лет назад [1], данная область продолжает свое развитие и в настоящее время [2–8]. В последние годы был получен ряд важных и интересных результатов, в частности, выполнено структурное исследование полихлоридов [9–11]. Одновременно с этим наблюдается рост интереса к своего рода гибридным соединениям, содержащим в структуре одновременно галогенометаллат-анионы [12–14] и полигалогенидные фрагменты [15–20]. Помимо фундаментальных аспектов – развития представлений о галогенной связи [21–29] в координационной химии – это связано с возможностью использования некоторых из них (полииодидсодержащих) в качестве компонентов фотовольтаических устройств [18, 20].

Ранее нами было показано [30, 31], что в случае *p*-элементов (Sb, Bi, Te) такие соединения (полигалоген-галогенометаллаты) могут быть получены по сравнительно простой схеме (галогенометаллатсодержащий раствор, дигалоген и галогенидная соль органического катиона). В настоящей работе нами представлены результаты, полученные в ходе попытки распространить данный подход на *d*-элементы и получить соответствующие комплексы меди. Структурно охарактеризованы два новых соединения: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Br}_5$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{I}_5$ (**2**). Рассмотрены особенности супрамолекулярной структуры в твердом теле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1**, **2** проводили на воздухе. Реактивы марки “х. ч.” получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки.

Синтез 1. Навеску 134 мг бромида меди(II) (0.6 ммоль) растворяли в смеси 3 мл ацетонитрила и 1 мл концентрированной бромоводородной кислоты при температуре 60°C. К горячему раствору добавляли избыток (~×4) Br_2 . При охлаждении и выдерживании при 6°C были получены оранжевые кристаллы **1**, неустойчивые вне маточного раствора.

Синтез 2. Навеску 57 мг (0.3 ммоль) иодида меди(I) растворяли в смеси 3 мл ацетонитрила и 1 мл концентрированной иодоводородной кислоты при температуре 60°C. К раствору добавляли 152 мг (0.6 ммоль) I_2 . При охлаждении и выдерживании при 6°C были получены черные кристаллы **2**, неустойчивые вне маточного раствора.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Дифракционные данные для монокристаллов **1** и **2** получены при 140 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором Atlas S2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристалличе-

Таблица 1. Детали рентгеноструктурных экспериментов для **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	C ₈ H ₁₂ CuI ₅ N ₄	C ₈ H ₁₂ Br ₅ CuN ₄
<i>M</i> , г/моль	862.26	627.31
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, <i>I2/a</i>	Моноклинная, <i>C2</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14.3059(5), 10.3807(4), 27.9907(9)	13.2873(13), 9.8992(7), 13.9419(12)
β, γ, град	90.771(3)	90.625(9)
<i>V</i> , Å ³	4156.4(3)	1833.7(3)
<i>Z</i>	8	4
<i>F</i> (000)	3056	1168
ρ _{выч} , г/см ³	2.756	2.272
Область сканирования по θ, град	2.4–28.9	3.8–27.6
μ, мм ⁻¹	8.47	12.08
Размер кристалла, мм	0.21 × 0.17 × 0.15	0.27 × 0.24 × 0.21
<i>N</i> _{<i>hkl</i>} измеренных, независимых и с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	14240, 3947, 3454	4205, 2951, 2679
<i>R</i> _{int}	0.018	0.043
Диапазон индексов <i>hkl</i>	<i>h</i> = -14→17, <i>k</i> = -12→12, <i>l</i> = -32→34	<i>h</i> = -13→17, <i>k</i> = -12→12, <i>l</i> = -18→18
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.024, 0.055, 1.03	0.075, 0.210, 1.07
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1.05, -1.41	1.46, -1.46

ские структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с помощью программы SHELXL [32]. Позиции атомов водорода органических фрагментов 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 2072693 и 2072694; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вопреки ожиданиям, вышеописанные реакции не ведут к образованию полигалоген-галогеннокупратов, хотя единичные примеры таких соединений были описаны ранее [33]. Попытки добавить в реакционную смесь бромидные либо иодидные соли различных катионов – замещенные производные пиридиния – не привели к успеху (образование **1** или **2** подтверждали измерением параметров ячейки). Оба соединения отличаются низкой устойчивостью: при удалении маточного раствора происходит быстрое (менее

чем за одну минуту), заметное невооруженным глазом разрушение кристаллов, что не позволяет провести их полноценное исследование методами, отличными от PCA.

В обеих структурах присутствуют катионы [Cu(CH₃CN)₄]⁺, геометрические параметры которых (Cu–N = 1.990–1.998 Å (**1**) и 1.977–2.003 Å (**2**)) соответствуют таковым для данного фрагмента [34]. В случае **1** это свидетельствует об одноэлектронном восстановлении Cu(II), причины которого (в особенности с учетом присутствия избытка сравнительно сильного окислителя) остаются неясными.

Несмотря на схожий состав, **1** и **2** не изоструктурны (табл. 1 и рис. 1 и 2), что в значительной степени предопределяет отличия в системах супрамолекулярных контактов с участием атомов галогена. В структуре **1** присутствуют асимметричные трибромид-анионы (Br(1)–Br(2) = 2.445 Å, Br(2)–Br(3) = 2.662 Å, рис. 3), взаимодействующие с фрагментами {Br₂} (Br–Br = 2.348–2.350 Å) таким образом, что образуются бесконечные супрамолекулярные цепочки (рис. 1; Br(3)⋯Br(4) = Br(5)⋯Br(6) = 3.222 Å, Br(3)⋯Br(7) = 3.176 Å; при этом сумма ван-дер-ваальсовых радиусов для двух атомов Br (Бонди) составляет 3.66 Å [35]).

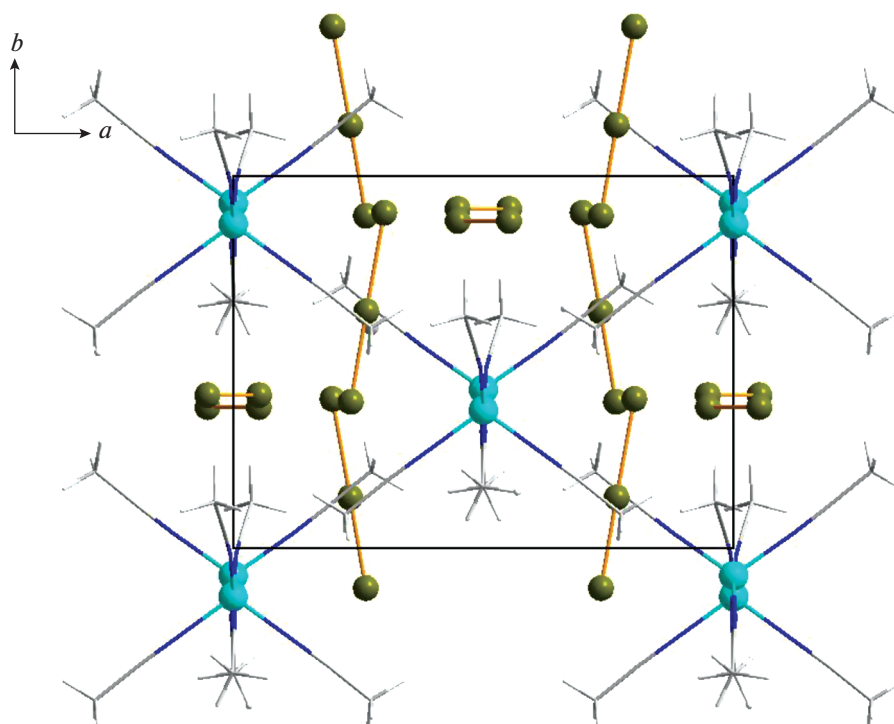


Рис. 1. Упаковка в кристалле 1.

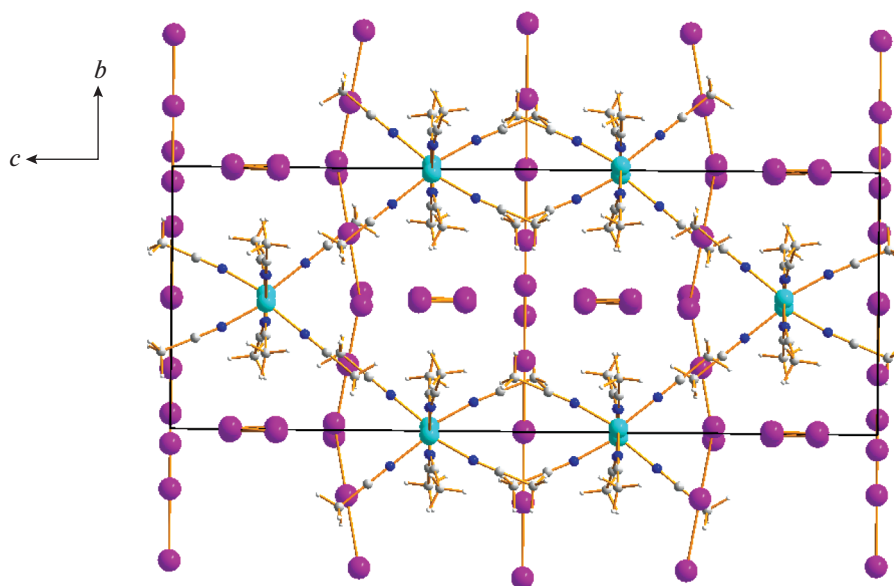


Рис. 2. Упаковка в кристалле 2.

Строение анионной части **2** менее тривиально. В структуре присутствуют два типа триодид-анионов: симметричные (I–I = 2.906 Å; I(1), I(2) и I(3) на рис. 4) и асимметричные (I(4)–I(5) = 2.982 Å, I(5)–I(6) = 2.835 Å). Фрагменты {I₂}

разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.35 и 0.65 соответственно, что приводит к появлению суперпозиции супрамолекулярных цепочек, аналогичных таковым в **1** (I⋯I = 3.353–3.568 Å).

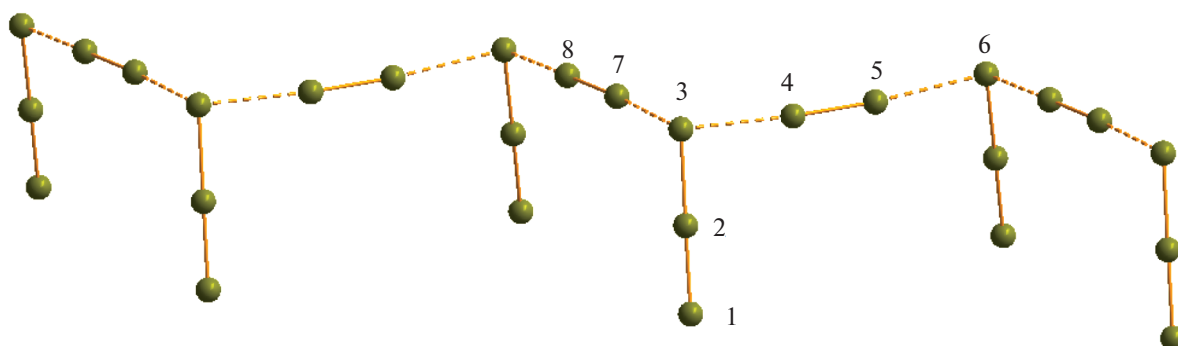


Рис. 3. Структура анионной части в соединении 1.

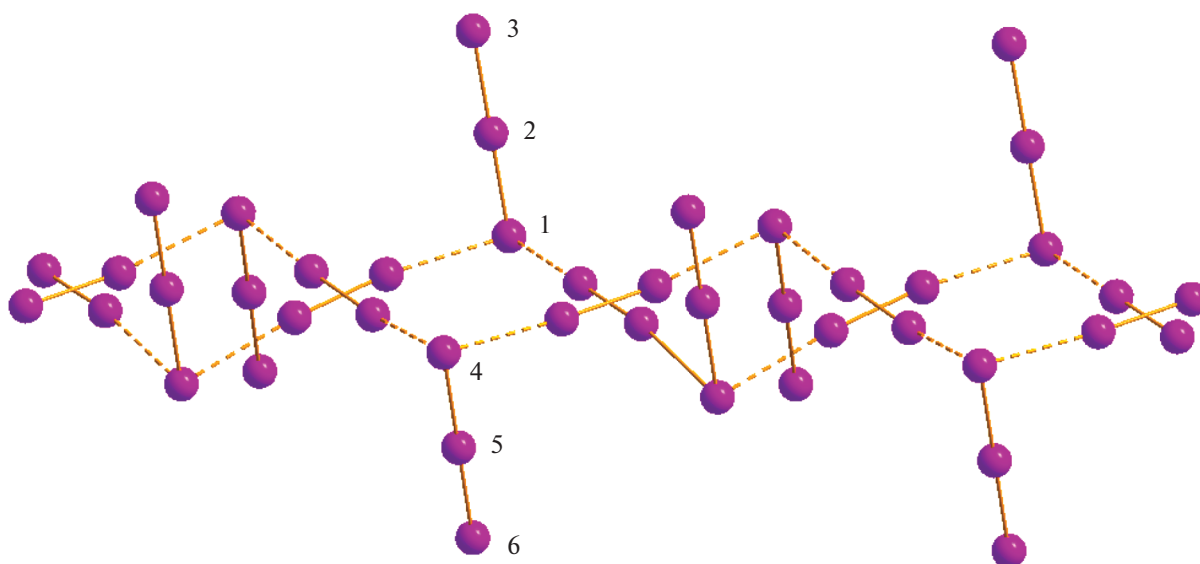


Рис. 4. Структура анионной части в соединении 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно отметить, что вышеописанная “типовая” схема непригодна для получения полигалоген-галогенкупратов. Можно предположить, однако, что она окажется эффективной при использовании полярных некоординирующих растворителей (например, нитрометана); соответствующие исследования в настоящее время ведутся нашей группой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФ (18-73-10040).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haller H., Riedel S.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. № 7. P. 1281. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400085>
2. *Yushina I.D., Kolesov B.A., Bartashevich E.V.* // *New J. Chem.* 2015. V. 39. № 8. P. 6163. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00497G>
3. *Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1119. P. 227. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.072>
4. *Reiss G.J.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2019. V. 234. № 4. P. 737. <https://doi.org/10.1515/ncrs-2019-0082>
5. *Reiss G.J.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2019. V. 234. № 5. P. 899. <https://doi.org/10.1515/ncrs-2019-0127>
6. *Reiss G.J.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2017. V. 232. № 11. P. 789. <https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2071>

7. *Reiss G.J.* // *Z. Naturforsch., Sect. B: J. Chem. Sci.* 2015. V. 70. № 10. P. 735.
<https://doi.org/10.1515/znb-2015-0092>
8. *Reiss G.J., Leske P.B.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2014. V. 229. № 4. P. 452.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0193>
9. *Brückner R., Haller H., Steinhauer S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 51. P. 15579.
<https://doi.org/10.1002/anie.201507948>
10. *Sonnenberg K., Pröhm P., Schwarze N. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. № 29. P. 9136.
<https://doi.org/10.1002/anie.201803486>
11. *Brückner R., Haller H., Ellwanger M. et al.* // *Chem. A Eur. J.* 2012. V. 18. № 18. P. 5741.
<https://doi.org/10.1002/chem.201103659>
12. *Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Laurinavichyute V.K. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 133.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020042>
13. *Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 2. P. 111.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020049>
14. *Yelovik N.A., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 7. P. 1196.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1872-y>
15. *Hausmann D., Feldmann C.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 12. P. 6141.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00663>
16. *Eich A., Köppe R., Roesky P.W. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 9. P. 1292.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900018>
17. *Eich A., Köppe R., Roesky P.W. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2018. V. 644. № 5. P. 275.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700409>
18. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 7. P. 2765.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
19. *Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 12.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122765>
20. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 4. P. 2572.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179>
21. *Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al.* // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. № 24. P. 4180.
<https://doi.org/10.1039/c6ra90077a>
22. *Ding X., Tuikka M.J., Hirva P. et al.* // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. № 11. P. 1987.
<https://doi.org/10.1039/C5CE02396C>
23. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Bikbaeva Z.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 12. P. 7641.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01457>
24. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Rusina P. et al.* // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. № 16. P. 2258.
<https://doi.org/10.1039/C7CE02185B>
25. *Torubaev Y.V., Lyssenko K.A., Popova A.E.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 11. P. 788.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419110095>
26. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V.* // *Z. Krist. Cryst. Mater.* 2020. V. 235. № 12. P. 599.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0064>
27. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V. et al.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. № 9. P. 3606.
<https://doi.org/10.1039/C6NJ04096A>
28. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Saratov G.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.017>
29. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V.* // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. № 40. P. 6661.
<https://doi.org/10.1039/d0ce01093f>
30. *Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al.* // *CrystEngComm.* 2017. V. 19. № 39. P. 5934.
<https://doi.org/10.1039/C7CE01487B>
31. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al.* // *Dalton. Trans.* 2018. V. 47. № 8. P. 2683.
<https://doi.org/10.1039/c7dt04779g>
32. *Sheldrick G.M., IUCr* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
33. *Okrut A., Feldmann C.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 8. P. 3084.
<https://doi.org/10.1021/ic7021038>
34. *Dehnhardt N., Böh A., Heine J.* // *Dalton. Trans.* 2019. V. 48. № 16. P. 5222.
<https://doi.org/10.1039/C9DT00575G>
35. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>