

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.47

МОНОЯДЕРНЫЙ 3,5-ДИИОДОСАЛИЦИЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС Zn(II)
С 3-ХЛОРПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 2021 г. М. А. Бондаренко^а, А. С. Новиков^б, С. А. Адонин^{а, с, *}

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

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^сЮжно-Уральский государственный университет, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

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

Поступила в редакцию 13.01.2021 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2021 г.

Взаимодействием нитрата цинка(II) с 3,5-дииодосалициловой кислотой в присутствии 3-хлорпиридина получен гетеролигандный комплекс [(3-ClPy)₂ZnDISA₂] (1), строение которого определено методом рентгеноструктурного анализа. В кристаллической структуре 1 присутствуют нековалентные взаимодействия I...O (галогенные связи), энергии которых оценены с использованием квантово-химических расчетов.

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

DOI: 10.31857/S0044457X21060064

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилатные комплексы составляют обширный класс координационных соединений [1–9], который интенсивно изучается на протяжении многих десятилетий. С точки зрения структурной химии он отличается большим разнообразием структурных типов [10–13]: в зависимости от условий синтеза, природы металла и карбоксилатного лиганда могут образовываться дискретные комплексы различной ядерности, а также координационные полимеры [14–16] различной топологии.

Анализ литературных данных показал, что, хотя к настоящему времени известны десятки примеров комплексов с анионами галогензамещенных ароматических карбоновых кислот [17–20], эти соединения сравнительно редко рассматривались с точки зрения их способности к образованию галогенной связи (ГС) [21]. Вместе с тем работы последних лет демонстрируют [22], что они могут рассматриваться как перспективные строительные блоки, способные образовывать супрамолекулярные ассоциаты посредством ГС. Ранее нами было показано [23], что в присутствии различных пиридинов Zn(II) образует нейтральные моноядерные карбоксилатные комплексы с

анионом 3,5-дииодсалициловой кислоты (DISA) состава [ZnPy₂DISA₂]; при этом во всех кристаллических структурах наблюдалось образование ГС I...O, характеризующихся энергией до 4.2 ккал/моль. В продолжение этих исследований нами получен новый гетеролептический комплекс [Zn(3-ClPy)₂DISA₂] (1), строение которого определено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Энергии ГС, присутствующих в структуре 1, оценены с помощью квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

[Zn(3-ClPy)₂DISA₂] (1). Навеску 70 мг (0.18 ммоль) DISA растворяли в 3.5 мл этанола и добавляли 34 мкл (0.36 ммоль) 3-хлорпиридина. Смесь добавляли к раствору Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (27 мг, 0.09 ммоль) в 4 мл этанола. Постепенное упаривание растворителя приводило к образова-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали рентгеноструктурного эксперимента для комплекса **1**

| Параметр | Значение |
|--|--|
| Брутто-формула | $C_{24}H_{14}Cl_2I_4N_2O_6Zn$ |
| M , г/моль | 1070.24 |
| Сингония, пр. гр. | Триклинная, $P\bar{1}$ |
| a, b, c , Å | 9.4725 (3), 12.6521 (3), 13.2893 (3) |
| α, β, γ , град | 78.708 (2), 88.896 (2), 69.534 (3) |
| V , Å ³ | 1461.17 (7) |
| Z | 2 |
| $\rho_{\text{выч}}$, г/см ³ | 2.433 |
| μ , мм ⁻¹ | 5.29 |
| $F(000)$ | 992 |
| Размер кристалла, мм | 0.21 × 0.17 × 0.10 |
| Область сканирования по θ , град | 2.3–28.3 |
| Диапазон индексов hkl | $h = -10 \rightarrow 11, k = -15 \rightarrow 15, l = -12 \rightarrow 16$ |
| N_{hkl} измеренных/независимых | 10798/5569 |
| R_{int} | 0.029 |
| N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$ | 4706 |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$ | 0.035, 0.079, 1.06 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 1.37/–1.03 |

нию бесцветных кристаллов **1**, пригодных для РСА. Выход 84%.

| | C | H | N |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|
| Найдено, %: | 26.91; | 1.34; | 2.67. |
| Для $C_{24}H_{14}Cl_2I_4N_2O_6Zn$ | | | |
| вычислено, %: | 26.98; | 1.32; | 2.62. |

Рентгеноструктурное исследование. Дифракционные данные для монокристалла соединения **1** получены при 150 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором Atlas S2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полномаатричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [24]. Положения 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 бан-

ке структурных данных (CCDC 2055467; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Координационное окружение Zn(II) в структуре **1** (рис. 1) представляет собой практически неискаженный тетраэдр (углы L–Zn–L варьируются в диапазоне 103.0°–106.5°). Как и в описанных ранее родственных комплексах [23], анионы DISA координируются к Zn по монодентатному типу. Длины связей Zn–N и Zn–O (2.041–2.045 и 1.947–1.968 Å соответственно) схожи с таковыми в других комплексах $[ZnPu_2DISA_2]$ (2.007–2.052 и 1.920–2.017 Å соответственно [23]).

Анализ межатомных расстояний в кристалле **1** и их сравнение с суммами соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов (3.50 Å для I и O, 3.73 Å для I и Cl [25, 26]) позволяют предположить наличие ряда нековалентных взаимодействий. К ним относятся, в частности, контакты I...Cl (3.636 Å) с участием 3-I DISA, связывающие нейтральные комплексные фрагменты **1** в одномерные цепочки (рис. 2). Величины углов C–I–Cl (158.2°) и C–Cl–I (119.9°) позволяют отнести данные контакты скорее к типу II [27] (“истинная галогенная связь”). Атомы кислорода карбоксилатных групп, не участвующие в координации, взаимодействуют с 5-I (3.155 Å (рис. 3), C–I–O 164.0°, C–O–I 155.1°); кроме того, в структуре присут-

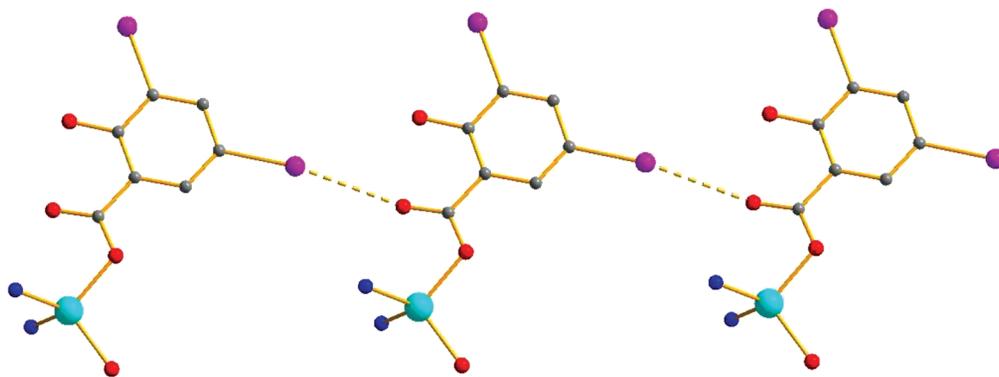


Рис. 3. Взаимодействия I...O с участием карбоксилатных групп в структуре **1**.

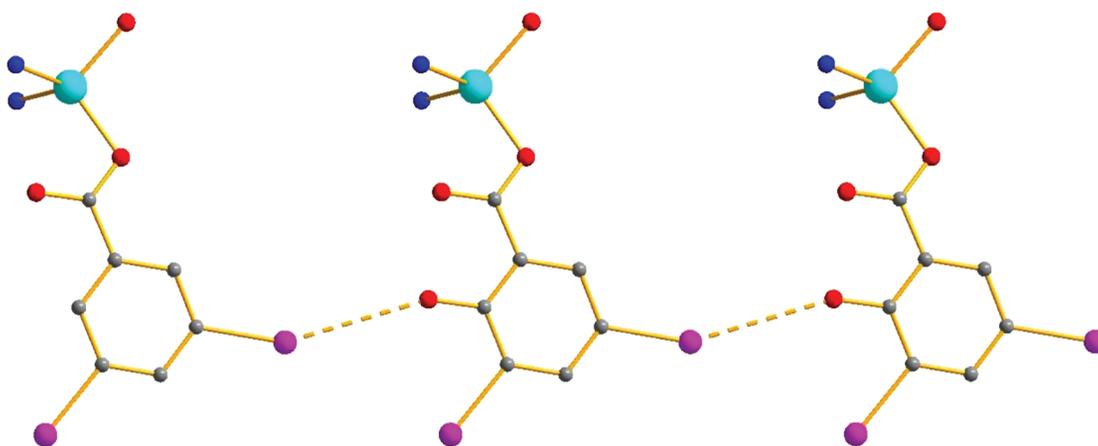


Рис. 4. Взаимодействия I...O с участием 2-гидрокси групп DISA в структуре **1**.

альной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), отвечающих контактам I...O и I...Cl в **1**, говорит об отсутствии значимой доли ковалентной компоненты.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70010 “Стабильность”).

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...O и I...Cl в кристаллической структуре **1**, длины данных контактов (l , Å) и их энергии (E , ккал/моль), оцененные с помощью 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 | l^{**} |
|----------------------------|--------------------|----------------------------|-------|-----------------|-----------------|-------|-------|----------|
| I...O | 0.011 | 0.048 | 0.002 | -0.008 | 0.010 | 3.4 | 4.2 | 3.155 |
| I...O | 0.006 | 0.025 | 0.001 | -0.003 | 0.005 | 1.3 | 2.1 | 3.474 |
| I...Cl | 0.008 | 0.028 | 0.001 | -0.004 | 0.006 | 1.7 | 2.5 | 3.636 |

* Классификация супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов по типам подробно рассмотрена в [27]. Нековалентные взаимодействия I...O и I...Cl в кристаллической структуре **1** являются типичными галогенными связями (контакты типа II). $^a E = 0.68(-V(\mathbf{r}))$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [41]. $^b E = 0.67G(\mathbf{r})$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [41].

** Наименьшие ван-дер-ваальсовы радиусы для атомов иода, кислорода и хлора равны 1.98, 1.52 и 1.75 Å соответственно [26].

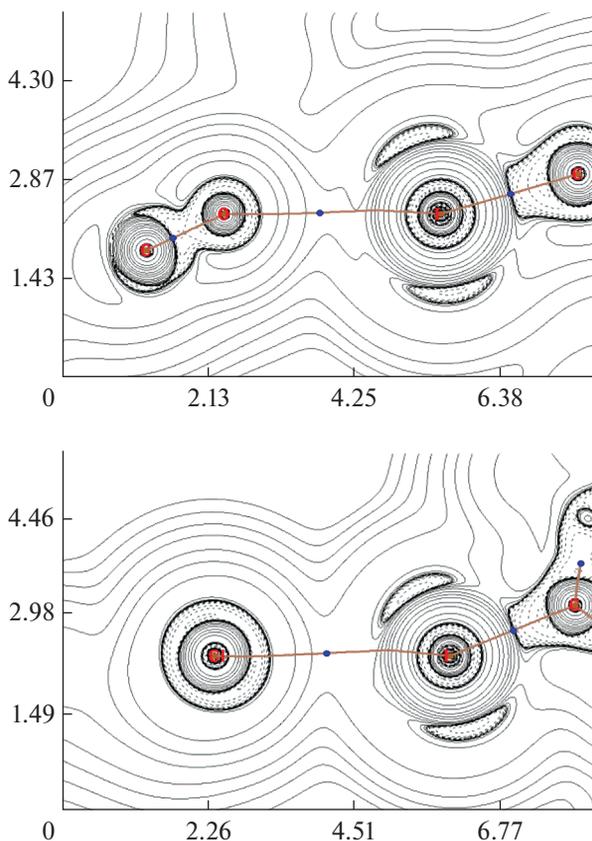


Рис. 5. Диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям $\text{I}\cdots\text{O}$ и $\text{I}\cdots\text{Cl}$ (галогенным связям) в кристаллической структуре **1**. Критические точки связей (3, -1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3, -3) – коричневым цветом. Единицы измерения длины даны в Å.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fomina I.G., Mishakov G.V., Krotova L.I. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 154. P. 104611. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104611>
2. *Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G., Pavlov A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 91.
3. *Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 557.
4. *Kiskin M.A., Eremenko I.L.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 559.
5. *Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikov A.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 273.
6. *Gol'dberg A.E., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 777.
7. *Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 2812.
8. *Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 152. P. 61.
9. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 14261.
10. *Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 17921.
11. *Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 621.
12. *Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 249.
13. *Utochnikova V.V., Abramovich M.S., Latipov E.V. et al.* // J. Lumin. 2019. V. 205. P. 429.
14. *Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Sopianik A.A. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 144. P. 219.
15. *Sopianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1599.
16. *Sopianik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 147.
17. *Kalaj M., Carter K.P., Savchenkov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 9156.
18. *Aydın Ö., Çaylak Delibaş N., Necefoğlu H. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online. 2012. V. 68. P. 409.
19. *Carter K.P., Kalaj M., Kerridge A. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 4916.
20. *Kumar S., Sharma R.P., Saini A. et al.* // J. Mol. Struct. 2015. V. 1083. P. 398.

21. *Metrangolo P., Meyer F., Pilati T. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 6114.
22. *Chernysheva M.V., Bulatova M., Ding X. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. P. 7197.
23. *Bondarenko M.A., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E. et al.* // *Polyhedron.* 2020. Art. 114895. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114895>
24. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3.
25. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 5806.
26. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 3006.
27. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 2478.
28. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 12785.
29. *Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Chernyshev A.N. et al.* // *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* 2017. V. 232. P. 299.
30. *Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 13671.
31. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 838.
32. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Bikbaeva Z.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. P. 7641.
33. *Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 13562.
34. *Kolari K., Sahamies J., Kalenius E. et al.* // *Solid State Sci.* 2016. V. 60. P. 92.
35. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 8693.
36. *Da Chai J., Head-Gordon M.* // *Phys. Chem.* 2008. V. 10. P. 6615.
37. *Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. Art. 064108.
38. *Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al.* // *Mol. Phys.* 2010. V. 108. P. 1965.
39. *Bader R.F.W.* // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. P. 893.
40. *Lu T., Chen F.* // *J. Comput. Chem.* 2012. V. 33. P. 580.
41. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. P. 1181.