

УДК 546.47

ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Zn(II) С ИОДЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОНИТРИЛАМИ: ОСОБЕННОСТИ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 2024 г. М. А. Вершинин¹, А. С. Новиков², М. Н. Соколов¹, С. А. Адонин¹. *

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

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Взаимодействием бромида цинка(II) с 3- и 4-иодбензонитрилами (3-I-BzCN и 4-I-Bz-CN) получены гетеролигандные комплексы $[L_2ZnBr_2]$ ($L = 3\text{-I-BzCN}$ (I), 4-I-BzCN (II)), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2253175 (I), № 2253176 (II)). В обеих кристаллических структурах присутствуют галогенные связи $I\cdots Br$, связывающие фрагменты $[ZnBr_2L_2]$ в супрамолекулярные слои (I) либо цепочки (II). Энергии данных нековалентных взаимодействий оценены с помощью квантово-химических расчетов.

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

DOI: 10.31857/S0132344X24010011 EDN: OSYDXU

Галогенная связь (ГС) представляет собой специфический тип нековалентных взаимодействий с участием атомов галогена, выступающих в роли электрофила [1]. Изучение данного направления привлекает большое внимание специалистов в области супрамолекулярной химии в течение последних лет [2–10].

Интересной задачей в контексте исследований ГС является поиск новых “строительных блоков”, способных к ее образованию. На сегодняшний день опубликовано большое число работ, посвященных применению для этих целей перфторированных иод- и бромаренов [11–17] Weinheim The theoretical data for the half-lantern complexes [Pt((Formula presented.); можно отметить также супрамолекулярные ансамбли с участием галогеналканов [18–20], полигалогенидов [21–25] 6-dibromo-9-selenabicyclo[3.3.1]-nonane, производные высококовалентного иода [26–29] и т.д. Описан ряд случаев, когда ГС проявлялась в нейтральных комплексах типа $[M^II L_2 X_2]$, где L – монодентатный галогензамещенный N-донорный лиганд (галогенированные пиридины, хинолины и т.д.), X – Cl, Br или I. Подобные соединения

получены для большинства d-элементов [30–33] особенно большое число примеров известно для Cu(II) [34–37].

Можно предположить, что комплексы $[M^II L_2 X_2]$ могут быть синтезированы по аналогии с использованием в качестве лигандов галогензамещенных нитрилов. Тем не менее такие примеры крайне немногочисленны. Рассматривая только хлор-, бром- и иодзамещенные бензонитрилы, можно отметить, что на сегодняшний день известно несколько их структурно охарактеризованных комплексов для Ag(I) [38–40], Pt(II) [41, 42], Ti(IV) [43], Au(I) [44] и Fe(II) [45].

В настоящей работе нами получены два новых комплекса Zn(II) с иодзамещенными бензонитрилами – $[L_2ZnBr_2]$ ($L = 3\text{-I-BzCN}$ (I), 4-I-BzCN (II)), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В обеих структурах присутствуют галогенные связи $I\cdots Br$, связывающие фрагменты $[ZnBr_2L_2]$ в слои (I) либо цепочки (II). Энергии нековалентных взаимодействий оценены с помощью квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников.

Синтез I. Смесь безводного бромида цинка (84.1 мг; 0.37 ммоль) и 3-иодбензонитрила (173 мг; 0.75 ммоль) растворяли в нитрометане (5 мл) при перемешивании. Медленное упаривание раствора приводит к образованию бесцветных кристаллов I, пригодных для PCA. Выход – 93%.

Синтез II. Смесь безводного бромида цинка (52.3 мг; 0.23 ммоль) и 4-иодбензонитрила (105.8 мг; 0.46 ммоль) растворяли в нитрометане (5 мл) при перемешивании на магнитной мешал-

ке. Медленное упаривание раствора приводит к образованию бесцветных кристаллов II, пригодных для PCA. Выход – 91%.

PCA комплексов I и II проведен на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности отражений измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [46] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017/1 [47] referred to simply as 'a CIF' в программе ShelXle [48]. Кристаллографические данные комплексов I и II приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения структур комплексов I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{I}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{I}_2\text{Zn}$
<i>M</i>	683.21	683.21
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	23.6038(5)	15.4013(3)
<i>b</i> , Å	5.5376(1)	16.2266(4)
<i>c</i> , Å	16.2083(3)	7.4660(2)
β , град	121.314(1)	90
<i>V</i> , Å ³	1809.95 (6)	865.83 (8)
<i>Z</i>	4	4
μ , mm^{-1}	9.18	8.90
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.646, 0.747	0.562, 0.746
Число рефлексов измеренных/независимых	35112/3468	20342/1819
Число рефлексов ($I > 2\sigma(I)$)	3202	1724
R_{int}	0.039	0.029
Область сканирования по θ , град	33.2–2.0	25.7–2.5
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$, Å ⁻¹	0.770	0.610
Диапазоны индексов <i>h, k, l</i>	$-36 \leq h \leq 36$, $-8 \leq k \leq 8$, $-24 \leq l \leq 24$	$-18 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 19$, $-9 \leq l \leq 8$
$R(F^2 > 2\sigma(F^2))$, $wR(F^2)$, <i>S</i>	0.015, 0.035, 1.05	0.016, 0.033, 0.95
Остаточная электронная плотность (max/min), e \AA^{-3}	0.49/–0.63	0.82/–0.75

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2253175 (I), № 2253176 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По-видимому, наибольшей проблемой в синтезе бензонитрильных комплексов является подбор растворителя. Большинство наиболее распространенных полярных растворителей, обладая более высоким донорным числом, занимают места в координационной сфере металла, делая синтез целевого соединения невозможным. Это стало причиной, по которой нами был использован нитрометан, сочетающий в себе высокую полярность и неспособность к координации. Кристаллы I и II были получены непосредственно из реакционной смеси при ее медленном упаривании.

В обоих соединениях Zn(II) демонстрирует характерную тетраэдрическую координацию (Zn – N2.035 и 2.054 Å в I и II соответственно). Длины связей Zn – Br составляют 2.344 и 2.315–2.345 Å соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными для подобных гетеролептических комплексов [49–51].

Ключевой особенностью обеих структур является наличие специфических взаимодействий $\text{I} \cdots \text{Br}$, связывающих атомы I бензонитрильных фрагментов и бромидные лиганды соседних $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$. Предположение о наличии таких контактов может быть сделано, исходя из сравнения соответствующих расстояний с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (S_w) для соответствующих атомов (3.81 Å,

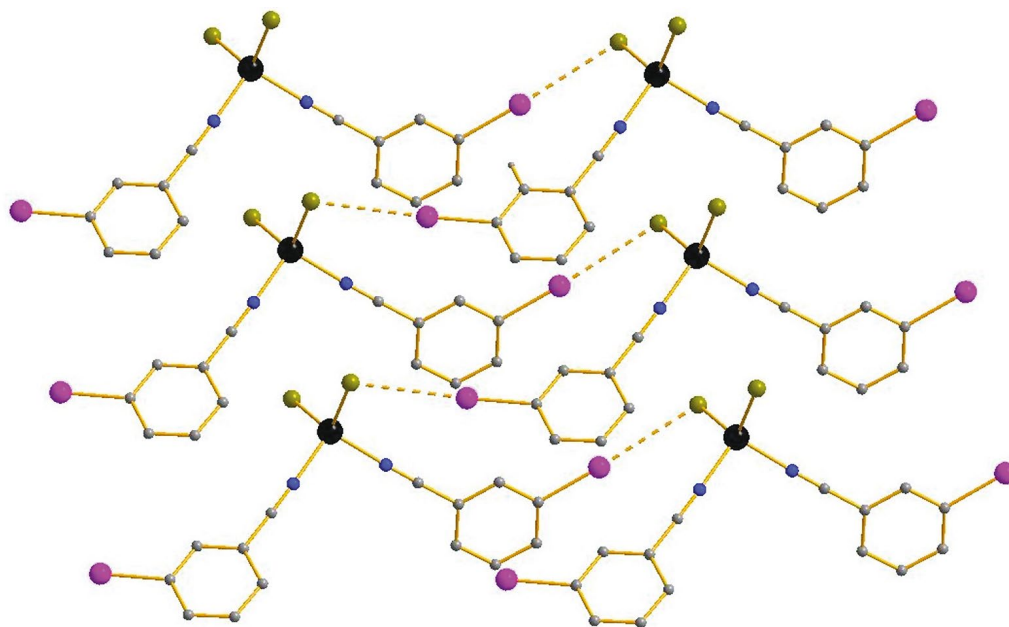


Рис. 1. Супрамолекулярные слои в структуре I. Здесь и далее: Zn – черный цвет, I – фиолетовый, Br – оливковый, N – синий, C – серый; галогенные связи показаны пунктиром; атомы H не отображены.

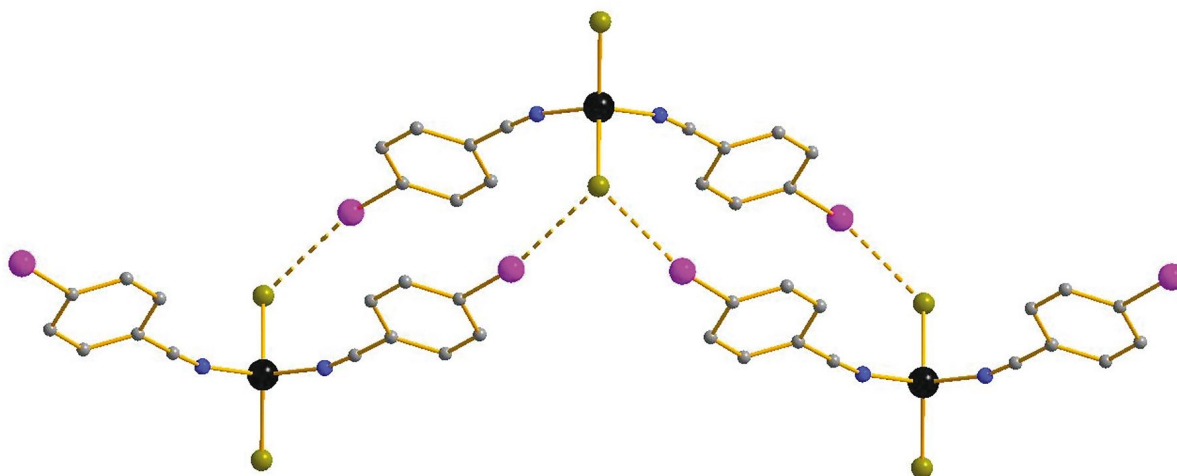


Рис. 2. Супрамолекулярные цепочки в структуре II.

Бонди [52, 53]). В случае I ($I \cdots Br$ 3.498 Å) система этих взаимодействий ведет к образованию супрамолекулярных слоев (рис. 1), в случае II ($I \cdots Br$ 3.672 Å) – цепочек (рис. 2).

Для того чтобы понять природу и оценить энергию нековалентных взаимодействий $I \cdots Br$ в кристаллах I и II (эти короткие контакты могут быть классифицированы как типичные галогенные связи [54], нами были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности ($\omega B97XD/DZP-DKH$) [55–57] с помощью программного пакета Gaussian-09 и топологический анализ распре-

деления электронной плотности по методу QTAIM [58] с помощью программы Multiwfn (версия 3.7) [59]. Данный подход успешно применялся нами ранее для изучения свойств различных нековалентных взаимодействий [60, 61] и координационных связей [62, 63] в комплексных соединениях переходных металлов. Результаты оценки параметров, соответствующих нековалентным взаимодействиям, представлены в табл. 2, диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям в кристаллах I и II, представлены на

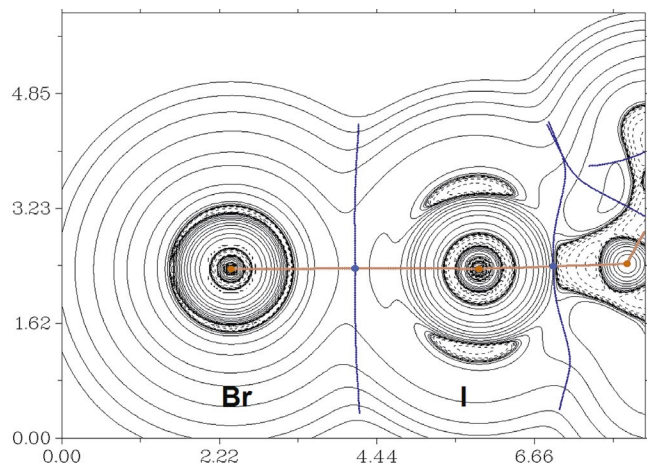


Рис. 3. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям I...Br в кристалле I. Критические точки связей (3,-1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3,-3) показаны светло-коричневым цветом. Единицы измерения длины – Å.

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 Br...Br в I и II, длины данных контактов – l (Å) и их энергии E (ккал/моль)

Контакт	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	H_b	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	l	E^*
1 I...Br	0.013	0.034	0.000	-0.008	0.008	3.498	2.9
2 I...Br	0.005	0.017	0.000	-0.003	0.003	4.011	1.1
2 I...Br	0.010	0.027	0.000	-0.006	0.006	3.672	2.1
2 Br...Br	0.007	0.018	0.000	-0.004	0.004	3.749	1.4

* $E = 0.57G(\mathbf{r})$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов брома) [64].

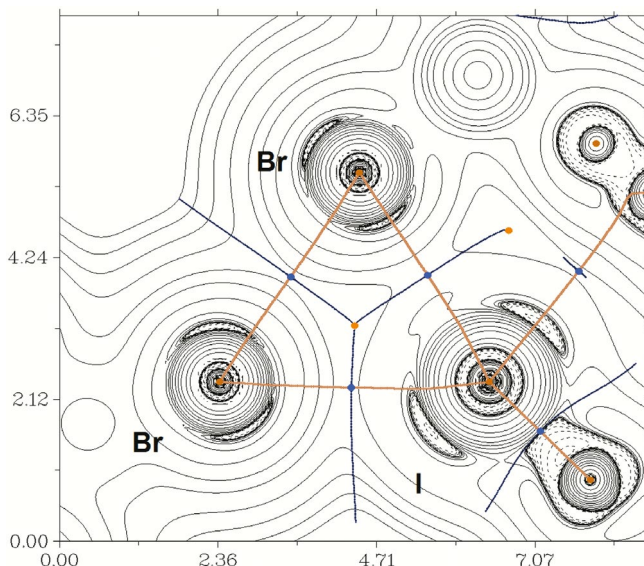


Рис. 4. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям I...Br в кристалле II. Критические точки связей (3,-1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3,-3) показаны светло-коричневым цветом. Единицы измерения длины – Å.

рис. 3 и 4 соответственно. Анализ позволяет выявить не только вышеупомянутые взаимодействия I...Br, но и Br...Br, несмотря на то что соответствующие расстояния существенно превышают S_w (3.66 Å).

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 I...Br и Br...Br

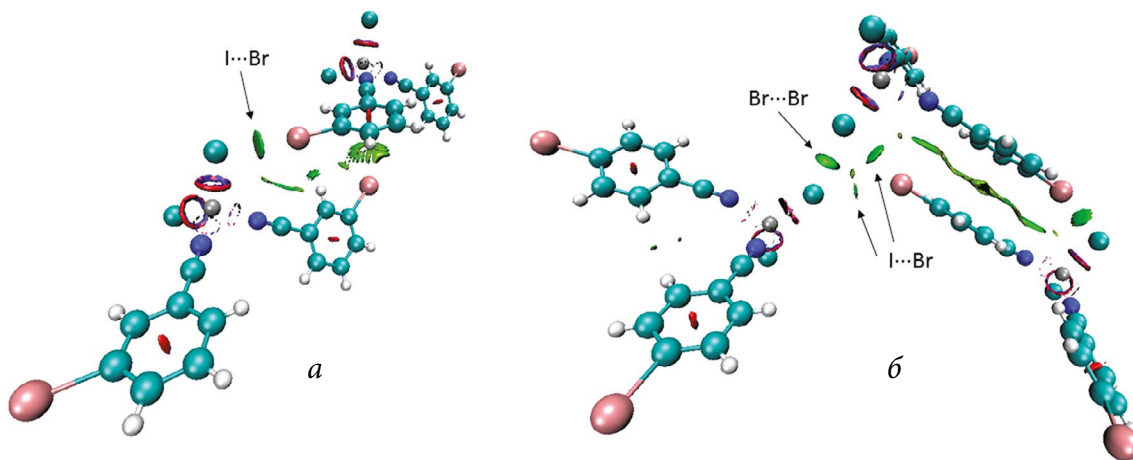


Рис. 5. Визуализация нековалентных взаимодействий I...Br и Br...Br в кристаллах I (а) и II (б) в рамках формализма анализа нековалентных взаимодействий (NCI analysis).

в кристаллах I и II, вполне типичны для такого рода супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов. Оценочные значения энергии этих контактов варьируются в диапазоне 1.1–2.9 ккал/моль. Соотношение плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3,–1) свидетельствует об отсутствии существенной доли ковалентной компоненты в данных супрамолекулярных контактах. Визуализация нековалентных взаимодействий I...Br и Br...Br в I и II в рамках формализма анализа нековалентных взаимодействий (NCI analysis [65]) представлена на рис. 5.

Таким образом, можно отметить, что галогенированные бензонитрилы способны выступать в роли строительных блоков для образования супрамолекулярных ансамблей на основе ГС. Использование нитрометана позволяет преодолеть проблемы, связанные с конкурентной координацией молекул растворителя.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (структурная характеристика образцов, № 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
2. *Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 10. P. 1607. <https://doi.org/10.1134/S0022476621100164>
3. *Novikov A.S., Gushchin A.L.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1325. <https://doi.org/10.1134/S0022476621090018>
4. *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>
5. *Bartashevich E.V., Grigoreva E.A., Yushina I.D. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 8. P. 1345. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1898-1>
6. *Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I. et al.* // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 5. P. 1729. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01584-y>
7. *Bartashevich E.V., Stash A.I., Batalov V.I. et al.* // Struct. Chem. 2016. V. 27. № 5. P. 1553. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0785-y>
8. *Bartashevich E.V., Pendás Á. M., Tsirelson V.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 31. P. 16780. <https://doi.org/10.1039/c4cp01257g>
9. *Kolář M.H., Hobza P.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 9. P. 5155. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00560>
10. *Metrangolo P., Neukirch H., Pilati T. et al.* // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 5. P. 386. <https://doi.org/10.1021/ar0400995>
11. *Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 34. P. 7692. <https://doi.org/10.1002/chem.202001196>
12. *Torubaev Y.V., Skabitsky I.V.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 40. P. 6661. <https://doi.org/10.1039/d0ce01093f>
13. *Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3626. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00408>
14. *Kryukova M.A., Sapegin A.V., Novikov A.S. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 5. <https://doi.org/10.3390/cryst10050371>
15. *Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al.* // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
16. *Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 24. P. 4180. <https://doi.org/10.1039/c6ra90077a>
17. *Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 1. № 3. P. 354. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00012>
18. *Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al.* // Z. Krist. Cryst. Mater. 2019. V. 234. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2111>
19. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 18. P. 2517. <https://doi.org/10.1039/C7CE00346C>
20. *Cheranyova A.M., Ivanov D.M.* // Crystals. 2021. V. 11. № 7. <https://doi.org/10.3390/cryst11070835>
21. *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>
22. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
23. *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>
24. *Bykov A.V., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 3. P. 2201. <https://doi.org/10.3390/ijms24032201>
25. *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>
26. *Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 9. P. 5360. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0785-y>

- doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00654
27. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3. <https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
28. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 2. P. 1136. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01463>
29. Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al. // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. № 16. P. 2230. <https://doi.org/10.1039/d0qo00678e>
30. Hu C., Li Q., Englert U. // CrystEngComm. 2003. V. 5. № 94. P. 519. <https://doi.org/10.1039/b314522k>
31. Wang A., Englert U., IUCr // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. № 10. P. 803. <https://doi.org/10.1107/S2053229617013201>
32. Hu C., Kalf I., Englert U. // CrystEngComm. 2007. V. 9. № 7. P. 603. <https://doi.org/10.1039/b701907f>
33. Zordan F., Brammer L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 6. P. 1374. <https://doi.org/10.1021/cg050670m>
34. Awwadi F.F., Alwahsh M.I., Turnbull M.M. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 12. P. 4167. <https://doi.org/10.1039/d0dt04071a>
35. Puttreddy R., von Essen C., Rissanen K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 20–21. P. 2393. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800144>
36. Puttreddy R., von Essen C., Peuronen A. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 14. P. 1954. <https://doi.org/10.1039/C8CE00209F>
37. Awwadi F.F., Turnbull M.M., Alwahsh M.I. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 13. P. 10642. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00422F>
38. Qian W., Yuan H.-K., Zhang R. et al. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 23. P. 3593. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1242727>
39. Zisti F., Tehrani A.A., Alizadeh R. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.049>
40. Tehrani A.A., Abedi S., Morsali A. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 1. P. 255. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01518>
41. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 60. P. 13671. <https://doi.org/10.1002/chem.201902264>
42. Demakova M.Y., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al. // Chempluschem. 2015. V. 80. № 11. P. 1607. <https://doi.org/10.1002/cplu.201500327>
43. Fischer M., Wolff M.C., Del Horno E. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 17. P. 3232. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00452>
44. Ramón R.S., Gaillard S., Poater A. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 4. P. 1238. <https://doi.org/10.1002/chem.201002607>
45. George A.V., Field L.D., Malouf E.Y. et al. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 538. № 1–2. P. 101. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(96\)06912-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(96)06912-4)
46. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
47. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
48. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Ditttrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281. <https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
49. Çelik Ö., Ide S., Kurt M. et al. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. № 4. P. M424. <https://doi.org/10.1107/S1600536804004908>
50. Şahin E., Ide S., Ataç A. et al. // J. Mol. Struct. 2002. V. 616. № 1–3. P. 253. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00346-0)
51. Smirnov A.S., Butukhanova E.S., Bokach N.A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 42. P. 15798. <https://doi.org/10.1039/c4dt01812e>
52. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006. <https://doi.org/10.1021/j100881a503>
53. 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>
54. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
55. Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 44. P. 6615. <https://doi.org/10.1039/b810189b>
56. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. № 15. P. 1965. <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.499377>
57. Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 6. P. 064108. <https://doi.org/10.1063/1.3072360>
58. Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 893. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
59. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
60. Bikbaeva Z.M., Novikov A.S., Suslonov V.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 30. P. 10090. <https://doi.org/10.1039/c7dt01960b>
61. Kolari K., Sahamies J., Kalenius E. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 60. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.005>
62. Melekhova A.A., Novikov A.S., Panikorovskii T.L. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 23. P. 14557. <https://doi.org/10.1039/c7nj02798b>
63. Novikov A.S., Kuznetsov M.L. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 380. № 1. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.08.016>
64. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6498. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>
65. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1181. <https://doi.org/10.1070/RCR4440>

Heteroleptic Zn(II) Halide Complexes with Iodine-Substituted Benzonitriles: Peculiarities of the Halogen Bond in the Solid State

M. A. Vershinin¹, A. S. Novikov², M. N. Sokolov¹, and S. A. Adonin^{1,*}

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia

²St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

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

The reactions of zinc(II) bromide with 3- and 4-iodobenzonitriles (3-I-BzCN and 4-I-Bz-CN) afford heteroligand complexes [L₂ZnBr₂] (L = 3-I-BzCN (I) and 4-I-Bz-CN (II)), whose structures are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2253175 (I) and 2253176 (II)). Both crystal structures contain halogen bonds I...Br linking the [ZnBr₂L₂] fragments into supramolecular layers (I) or chains (II). The energies of these noncovalent interactions are estimated by quantum-chemical calculations.

Keywords: zinc complexes, N-donor ligands, halogen bonds, crystal structure, quantum-chemical calculations

REFERENCES

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
2. Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 10. P. 1607. <https://doi.org/10.1134/S0022476621100164>
3. Novikov A.S., Gushchin A.L. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1325. <https://doi.org/10.1134/S0022476621090018>
4. 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>
5. Bartashevich E.V., Grigoreva E.A., Yushina I.D. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 8. P. 1345. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1898-1>
6. Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 5. P. 1729. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01584-y>
7. Bartashevich E.V., Stash A.I., Batalov V.I. et al. // Struct. Chem. 2016. V. 27. № 5. P. 1553. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0785-y>
8. Bartashevich E.V., Pendás Á.M., Tsirelson V.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 31. P. 16780. <https://doi.org/10.1039/c4cp01257g>
9. Kolář M.H., Hobza P. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 9. P. 5155. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00560>
10. Metrangolo P., Neukirch H., Pilati T. et al. // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 5. P. 386. <https://doi.org/10.1021/ar0400995>
11. Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 34. P. 7692. <https://doi.org/10.1002/chem.202001196>
12. Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 40. P. 6661. <https://doi.org/10.1039/d0ce01093f>
13. Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3626. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00408>
14. Kryukova M.A., Sapegin A.V., Novikov A.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 5. <https://doi.org/10.3390/cryst10050371>
15. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
16. Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 24. P. 4180. <https://doi.org/10.1039/c6ra90077a>
17. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 1. № 3. P. 354. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00012>
18. Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al. // Z. Krist. Cryst. Mater. 2019. V. 234. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2111>
19. Novikov A.S., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al. // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 18. P. 2517. <https://doi.org/10.1039/C7CE00346C>
20. Cheranyova A.M., Ivanov D.M. // Crystals. 2021. V. 11. № 7. <https://doi.org/10.3390/cryst11070835>
21. 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>
22. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
23. 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>
24. Bykov A.V., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 3. P. 2201. <https://doi.org/10.3390/ijms24032201>
25. 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>
26. Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al. //

- Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 9. P. 5360. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00654>
27. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3. <https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
28. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 2. P. 1136. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01463>
29. Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al. // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. № 16. P. 2230. <https://doi.org/10.1039/d0qo00678e>
30. Hu C., Li Q., Englert U. // CrystEngComm. 2003. V. 5. № 94. P. 519. <https://doi.org/10.1039/b314522k>
31. Wang A., Englert U. // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. № 10. P. 803. <https://doi.org/10.1107/S2053229617013201>
32. Hu C., Kalf I., Englert U. // CrystEngComm. 2007. V. 9. № 7. P. 603. <https://doi.org/10.1039/b701907f>
33. Zordan F., Brammer L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 6. P. 1374. <https://doi.org/10.1021/cg050670m>
34. Awwadi F.F., Alwahsh M.I., Turnbull M.M. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 12. P. 4167. <https://doi.org/10.1039/d0dt04071a>
35. Puttreddy R., von Essen C., Rissanen K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 20–21. P. 2393. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800144>
36. Puttreddy R., von Essen C., Peuronen A. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 14. P. 1954. <https://doi.org/10.1039/C8CE00209F>
37. Awwadi F.F., Turnbull M.M., Alwahsh M.I. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 13. P. 10642. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00422F>
38. Qian W., Yuan H.-K., Zhang R. et al. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 23. P. 3593. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1242727>
39. Zisti F., Tehrani A.A., Alizadeh R. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.049>
40. Tehrani A.A., Abedi S., Morsali A. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 1. P. 255. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01518>
41. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 60. P. 13671. <https://doi.org/10.1002/chem.201902264>
42. Demakova M.Y., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al. // Chempluschem. 2015. V. 80. № 11. P. 1607. <https://doi.org/10.1002/cplu.201500327>
43. Fischer M., Wolff M.C., Del Horno E. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 17. P. 3232. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00452>
44. Ramón R.S., Gaillard S., Poater A. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 4. P. 1238. <https://doi.org/10.1002/chem.201002607>
45. George A.V., Field L.D., Malouf E.Y. et al. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 538. № 1–2. P. 101. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(96\)06912-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(96)06912-4)
46. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
47. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
48. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281. <https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
49. Çelik Ö., Ide S., Kurt M. et al. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. № 4. P. M424. <https://doi.org/10.1107/S1600536804004908>
50. Şahin E., Ide S., Ataç A. et al. // J. Mol. Struct. 2002. V. 616. № 1–3. P. 253. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00346-0)
51. Smirnov A.S., Butukhanova E.S., Bokach N.A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 42. P. 15798. <https://doi.org/10.1039/c4dt01812e>
52. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006. <https://doi.org/10.1021/j100881a503>
53. 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>
54. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
55. Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 44. P. 6615. <https://doi.org/10.1039/b810189b>
56. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. № 15. P. 1965. <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.499377>
57. Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 6. P. 064108. <https://doi.org/10.1063/1.3072360>
58. Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 893. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
59. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
60. Bikbaeva Z.M., Novikov A.S., Suslonov V.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 30. P. 10090. <https://doi.org/10.1039/c7dt01960b>
61. Kolari K., Sahamies J., Kalenius E. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 60. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.005>
62. Melekhova A.A., Novikov A.S., Panikorovskii T.L. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 23. P. 14557. <https://doi.org/10.1039/c7nj02798b>
63. Novikov A.S., Kuznetsov M.L. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 380. № 1. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.08.016>
64. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6498. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>
65. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1181. <https://doi.org/10.1070/RCR4440>