

ИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cd(II) С 2-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ПИРИДИНАМИ: СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 2024 г. С. А. Адонин^{a, b, *}, А. С. Новиков^c

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

^bИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

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

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

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

Взаимодействием иодида кадмия(II) с 2-хлор- (2-ClPy), 2-бром- (2-BrPy), 2-иод- (2-IPy) и 2-бром-5-метилпиридином (2-Br-5-MePy) получены гетеролептические нейтральные комплексы $\{[LCdI_2]\}_n$, где L = 2-ClPy (1), 2-BrPy (2), и $[L_2CdI_2]$, где L = 2-IPy (3), 2-Br-5-MePy (4), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. В структурах 3 и 4 присутствуют галогенные связи, природа которых изучена с использованием квантово-химических расчетов.

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

DOI: 10.31857/S0044457X24070104, EDN: XNKQZL

ВВЕДЕНИЕ

Галогенная связь (ГС) — это особый тип нековалентных взаимодействий, в которых атомы галогена, как правило иода, выступают в необычной для них роли электрофила [1]. На протяжении последнего десятилетия это направление супрамолекулярной химии привлекает большое внимание исследователей [2–8], что связано как с фундаментальными аспектами, так и с возможностью использования данного феномена в материаловедении.

Одной из общих задач в исследовании ГС является поиск новых “строительных блоков”, способных к ее образованию. За последнее время появилось множество работ, в которых было показано, что в этой роли могут выступать перфторированные иод- и бромарены [9–14], производные высококовалентного иода [15–18], ди- и полигалогениды [19–23] и т.д. Можно указать большую серию статей, в которых ГС подробно рассмотрена в 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 [24–27]. Следует отметить, что в данном контексте комплексы Cd(II) оставались довольно плохо изученными. Кроме работы [24], в которой была описана серия более чем из 10 соединений, в том числе с 3-галогенпиридинами, данная тематика практически не освещалась. Иодидные комплексы Cd(II) с 2-галогенпиридинами ранее описаны не были, что удивительно, учитывая высокую доступность реагентов и общий интерес к комплексам Cd(II) с N-донорными лигандами [28–37].

В настоящей работе нами получена серия комплексов $[L_2CdI_2]$ (L = 2-ClPy (1), 2-BrPy (2), 2-IPy (3), 2-Br-5-MePy (4)), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Во всех случаях в структурах присутствуют галогенные связи, природа которых изучена с помощью квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Синтез 1–4. Смесь CdI₂ (50 мг; 0.136 ммоль) и двух эквивалентов лиганда (26 мкл 2-ClPy (**1**), 26 мкл 2-BrPy (**2**), 29 мкл 2-IPy (**3**) либо 47 мг 2-Br-5-MePy (**4**) растворяли в 5 мл этанола. Медленное упаривание раствора приводило к образованию бесцветных кристаллов **1–4**, пригодных для PCA. Выход: 89% (**1**), 85% (**2**), 93% (**3**), 95% (**4**).

Рентгеноструктурное исследование. Строение комплексов **1–4** установлено по стандартной методике на дифрактометре Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения и определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [38] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017/1 [39] в программе ShelXle [40]. Детали приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2328977–2328980; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методика получения комплексов **1–4** отличается простотой, характерной для подобных соединений (реакция соответствующего дигалогенида с двумя эквивалентами N-донорного лиганда с последующим медленным упариванием растворителя, позволяющим получить кристаллы, пригодные для PCA). Несмотря на использование во всех изначальных экспериментах соотношения L : CdI₂ = 2 : 1, в случае **1** и **2** наблюдалось образование продукта с иной стехиометрией. Попытки получить комплексы [L₂CdI₂] с использованием избытка 2-ClPy либо 2-BrPy оказались безуспешными. Подобные наблюдения ранее были сделаны в [24]: по-видимому, движущей силой, предопределяющей образование комплекса с тем или иным соотношением Py/M, является энергия кристаллизации.

Комплексы **1** и **2** изоструктурны. В обоих случаях Cd(II) имеет КЧ = 5; окружение состоит из

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа комплексов **1–4**

Параметр	Соединение			
	1	2	3	4
Формула	C ₅ H ₄ CdClI ₂ N	C ₅ H ₄ BrCdI ₂ N	C ₁₀ H ₈ CdI ₄ N ₂	C ₁₂ H ₁₂ Br ₂ CdI ₂ N ₂
<i>M_r</i>	479.74	524.20	776.18	710.26
Сингония, пр. гр.	Триклинная, <i>P</i> $\bar{1}$	Триклинная, <i>P</i> $\bar{1}$	Моноклинная, <i>P</i> ₂ /n	Моноклинная, <i>P</i> ₂ /n
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.5338 (5), 7.8907 (6), 8.9061 (5)	7.6124 (6), 7.8850 (4), 9.1047 (8)	8.8878 (4), 15.3953 (7), 11.9332 (5)	9.0032 (4), 15.2835 (6), 13.2933 (5)
α , β , γ , град	86.603 (5), 72.397 (6), 81.934 (6)	85.084 (6), 71.743 (7), 80.944 (5)	90, 92.404 (4), 90	90, 98.858 (4), 90
<i>V</i> , Å ³	499.58 (6)	512.13 (7)	1631.39 (12)	1807.35 (13)
<i>Z</i>	2	2	4	4
μ , мм ^{–1}	8.57	12.00	8.89	9.04
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.349, 1.000	0.269, 1.000	0.477, 1.000	0.646, 1.000
Число рефлексов измеренных, независимых и с [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3588, 2141, 1905	3766, 2226, 1862	7524, 3611, 3044	8982, 3963, 3362
<i>R_{int}</i>	0.033	0.031	0.033	0.029
($\sin \theta/\lambda$) _{max} (Å ^{–1})	0.681	0.679	0.682	0.680
Диапазоны индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	<i>h</i> = –9 → 9, <i>k</i> = –10 → 9, <i>l</i> = –11 → 11	<i>h</i> = –10 → 9, <i>k</i> = –10 → 10, <i>l</i> = –8 → 12	<i>h</i> = –11 → 8, <i>k</i> = –19 → 20, <i>l</i> = –14 → 16	<i>h</i> = –9 → 11, <i>k</i> = –15 → 20, <i>l</i> = –16 → 17
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.033, 0.074, 0.93	0.035, 0.070, 0.97	0.037, 0.088, 1.04	0.028, 0.053, 0.98
Остаточная электронная плотность, <i>e</i> Å ^{–3}	0.98, –1.39	1.28, –1.17	3.07, –1.63	0.74, –0.87

четырёх атомов иода (Cd—I 2.765–3.091 и 2.775–3.095 Å соответственно) и одного атома азота 2-ClPy либо 2-BrPy (Cd—N 2.302 и 2.315 Å соответственно). Все иодидные лиганды являются μ_2 -мостиковыми, соединяя атомы Cd в бесконечные одномерные цепочки (рис. 1).

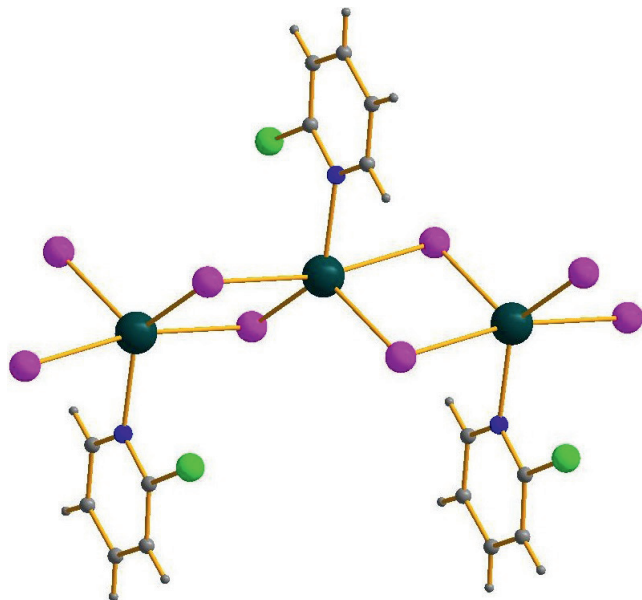


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки $\{[(2\text{-ClPy})\text{CdI}_2]\}_n$ в структуре 1. Здесь и на рис. 2, 3 Cd показан черным цветом, C и H – серым, I – фиолетовым, N – синим, Cl – светло-зеленым.

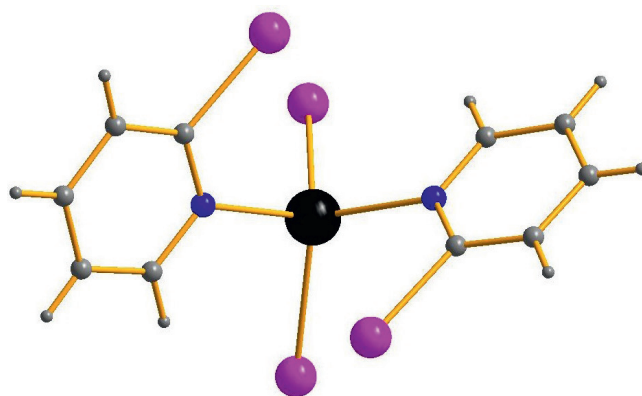


Рис. 2. Структура соединения 3.

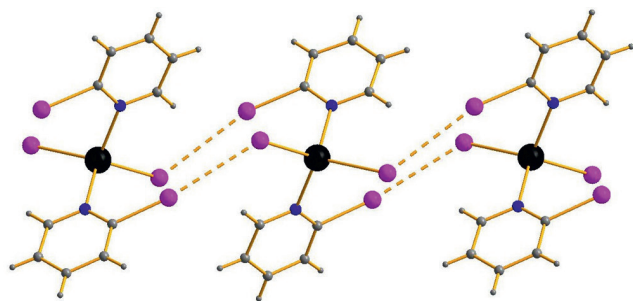


Рис. 3. Галогенные связи в структуре 3.

Строение 3 и 4 аналогично таковому для описанной нами ранее серии комплексов Zn(II) типа $[\text{L}_2\text{ZnX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [41] (соединение 3 изоструктурно $[(2\text{-IPy})_2\text{ZnI}_2]$). Атом Cd(II) имеет слегка искаженное тетраэдрическое окружение (рис. 2); длины связей Cd—I в 3 и 4 составляют 2.734–2.744 и 2.716–2.729 Å, Cd—N – 2.283–2.294 и 2.302–2.314 Å соответственно.

Анализ расстояний галоген...I и их сопоставление с суммами соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (S_w) [42] позволяет сделать однозначный вывод об отсутствии взаимодействий типа ГС в структурах 1 и 2 (наименьшие величины составляют 3.999 Å для $\text{I}\cdots\text{Cl}$ и 4.092 Å для $\text{I}\cdots\text{Br}$, что превышает S_w на 7.0 и 7.4% соответственно). Однако такие контакты есть в 3 и 4. В обоих случаях они соединяют фрагменты $[\text{L}_2\text{CdI}_2]$ в одномерные супрамолекулярные цепочки с одинаковым мотивом для 3 и 4 (рис. 3); расстояния $\text{I}\cdots\text{I}$ в 3 и $\text{I}\cdots\text{Br}$ в 4 составляют 3.631–3.691 и 3.585–3.636 Å соответственно (средн. с $S_w = 3.98$ и 3.81 Å). Подобный мотив ранее наблюдался в структурно схожих комплексах Zn(II) [41].

Для понимания природы и оценки энергии нековалентных взаимодействий $\text{I}\cdots\text{I}$ и $\text{Br}\cdots\text{I}$ в 3 и 4 (эти короткие контакты могут быть классифицированы как типичные галогенные связи [43]) нами были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности ($\omega\text{B97XD/DZP-DKH}$) [44, 45] с помощью программного пакета Gaussian 09 и топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM (квантовая теория атомов в молекулах, предложенная Р. Бейдером) [46] с помощью программы Multiwfn (версия 3.7) [47]. Этот подход успешно применялся нами ранее для изучения свойств различных нековалентных взаимодействий [48, 49] и координационных связей [50] в комплексных соединениях переходных металлов: использовали атомные координаты, полученные методом РСА, без оптимизации геометрии. Результаты данного теоретического исследования представлены в табл. 2, диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, изображения распределения функции локализации электронов (ELF – electron localization function) и приведенного градиента электронной плотности (RDG – reduced density gradient), соответствующие нековалентным взаимодействиям $\text{I}\cdots\text{I}$ и $\text{Br}\cdots\text{I}$ в 3 и 4, представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

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...I и Br...I в комплексах **3** и **4**, 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^{**}
3							
I...I	0.013	0.040	0.001	-0.008	0.009	3.631	3.8
I...I	0.011	0.037	0.001	-0.007	0.008	3.691	3.4
4							
Br...I	0.010	0.033	0.001	-0.006	0.007	3.585	2.9
Br...I	0.009	0.030	0.001	-0.005	0.006	3.636	2.5

* Наименьшие ван-дер-ваальсовы радиусы (по Бонди) для атомов брома и иода 1.83 и 1.98 Å соответственно [42].

** $E = 0.67 G(\mathbf{r})$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [52].

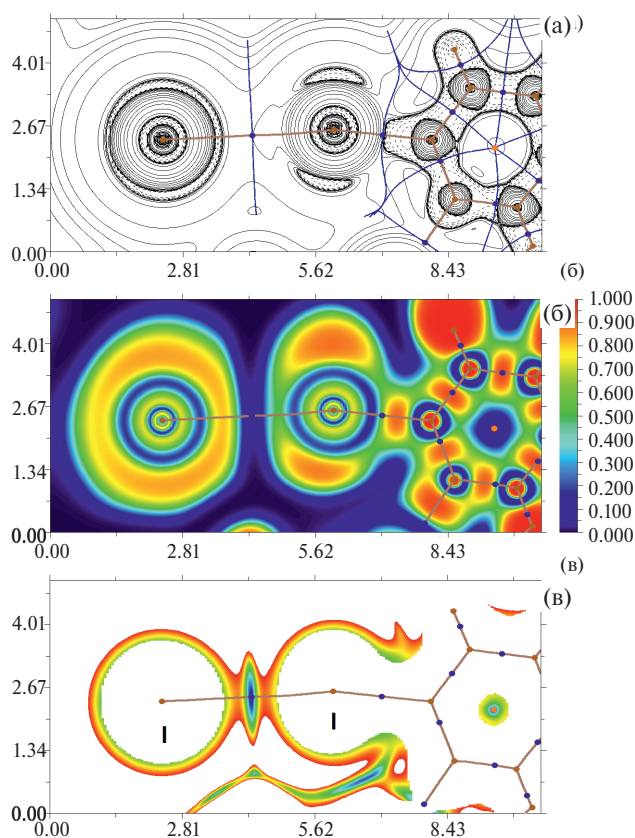


Рис. 4. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока (а), изображения распределения функции локализации электронов (ELF, б) и приведенного градиента электронной плотности (RDG, в), соответствующие нековалентным взаимодействиям I...I в соединении **3**. Критические точки связей (3, -1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3, -3) – светло-коричневым цветом, критические точки цикла (3, +1) – оранжевым цветом. Единицы измерения длины – Å, шкала значений ELF и RDG представлена в атомных единицах.

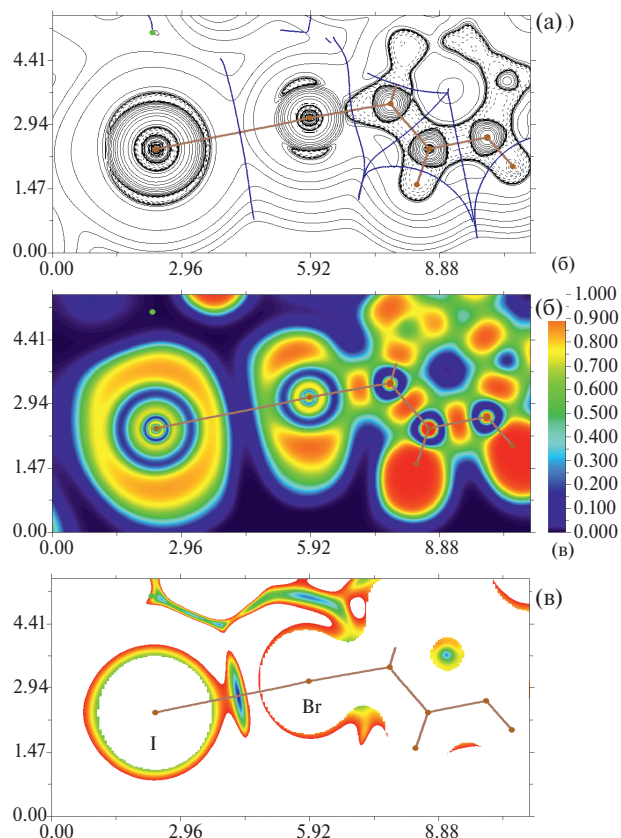


Рис. 5. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока (а), изображения распределения функции локализации электронов (ELF, б) и приведенного градиента электронной плотности (RDG, в), соответствующие нековалентным взаимодействиям I...I в соединении **4**. Критические точки связей (3, -1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3, -3) – светло-коричневым цветом, критические точки цикла (3, +1) – оранжевым цветом. Единицы измерения длины – Å, шкала значений ELF и RDG представлена в атомных единицах.

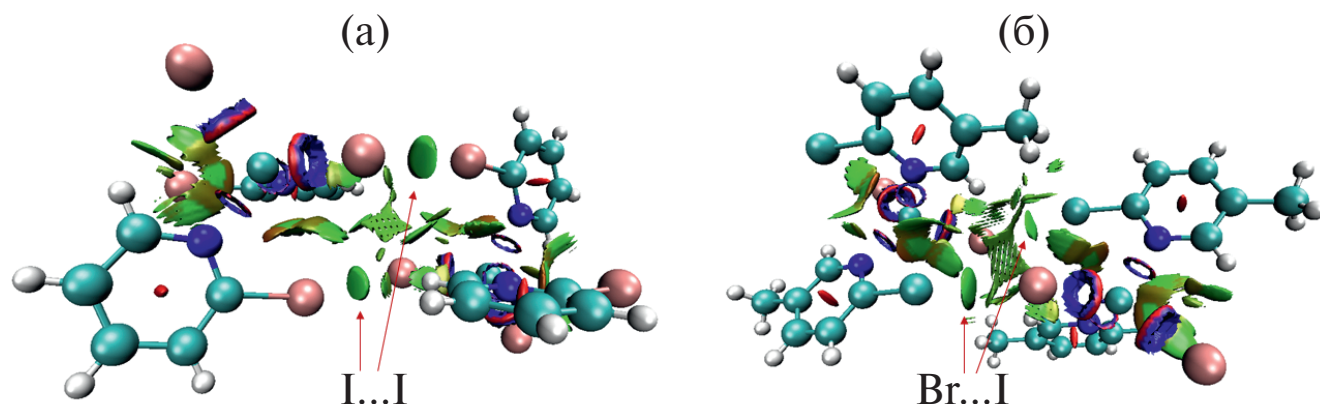


Рис. 6. Визуализация галогенных связей I...I и Br...I в кристаллах **3** (а) и **4** (б) в рамках формализма анализа нековалентных взаимодействий в модельных супрамолекулярных ассоциатах (NCI analysis).

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...I и Br...I в кристаллах **3** и **4**, вполне типичны для такого рода супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов. Оценочные значения энергии нековалентных взаимодействий I...I и Br...I в кристаллах **3** и **4** варьируются в диапазоне 2.5–3.8 ккал/моль. Соотношение плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям I...I и Br...I в кристаллах **3** и **4**, свидетельствует об отсутствии существенной доли ковалентной компоненты в данных супрамолекулярных контактах. Визуализация галогенных связей I...I и Br...I в кристаллах **3** и **4** в рамках формализма анализа нековалентных взаимодействий в модельных супрамолекулярных ассоциатах (NCI analysis [51]) представлена на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые представители комплексов с галогенированными пиридинами, способные к образованию ГС. Можно предположить, что такие соединения могут быть использованы как строительные блоки для создания более сложных супрамолекулярных ассоциатов на основе ГС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711.
2. Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 10. P. 1607.
3. Novikov A.S., Gushchin A.L. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1325.
4. Bartashevich E.V., Grigoreva E.A., Yushina I.D. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 8. P. 1345.
5. Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 5. P. 1729.
6. Đunović A.B., Veljković D.Ž. // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 39. P. 6915.
7. Lazić A., Trišović N., Radovanović L. et al. // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 3. P. 469.
8. Moradkhani M., Naghipour A., Abbasi Tyula Y. // Comput. Theor. Chem. 2023. V. 1223.
9. Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V. et al. // Chem. A Eur. J. 2020. V. 26. № 34. P. 7692.
10. Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3626.

11. Kryukova M.A., Sapegin A.V., Novikov A.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 5.
12. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616.
13. Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 24. P. 4180.
14. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V. et al. // JACS Au. 2021. V. 1. № 3. P. 354.
15. Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 9. P. 5360.
16. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3.
17. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 2. P. 1136.
18. Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al. // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. № 16. P. 2230.
19. Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 9. P. 3606.
20. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077.
21. Eich A., Köppe R., Roesky P.W. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 9. P. 1292.
22. Bykov A.V., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 3. P. 2201.
23. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572.
24. Hu C., Li Q., Englert U. // CrystEngComm. 2003. V. 5. № 94. P. 519.
25. Wang A., Englert U. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2017. V. 73. № 10. P. 803.
26. Hu C., Kalf I., Englert U. // CrystEngComm. 2007. V. 9. № 7. P. 603.
27. Zordan F., Brammer L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 6. P. 1374.
28. Kokina T.E., Agafontsev A.M., Sizintseva K.D. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 12. P. 2311.
29. Dege N. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 4. P. 563.
30. Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Org. Chem. 2023. V. 59. № 4. P. 597.
31. Keypour H., Abdollahi-Moghadam M., Zeynali H. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1295.
32. Hajari S., Keypour H., Rezaei M.T. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1251.
33. Rezaei M.T., Keypour H., Bayat M. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1224. № 129119.
34. Keypour H., Azizi E., Mahmoudabadi M. et al. // Transition Met. Chem. 2020. V. 45. № 4. P. 227.
35. Aidi M., Keypour H., Shooshtari A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 294.
36. Burlak P.V., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 8. P. 504.
37. Nikiforova S.E., Kubasov A.S., Son A.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 557. № 121654.
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
39. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
40. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
41. Vershinin M.A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 11.
42. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
43. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478.
44. Chai J. Da, Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 44. P. 6615.
45. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. № 15. P. 1965.
46. Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 893.
47. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580.
48. Anisimova T.B., Kinzhalov M.A., Guedes Da Silva M.F.C. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 9. P. 3246.
49. Rozhkov A.V., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 3. P. 554.
50. Melekhova A.A., Novikov A.S., Panikorovskii T. L. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 23. P. 14557.
51. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6498.
52. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1181.

IODIDE COMPLEXES OF Cd(II) WITH 2-HALOGEN-SUBSTITUTED PYRIDINES: STRUCTURES AND FEATURES OF HALOGEN BOND IN SOLID

S. A. Adonin^{a, b, *}, A. S. Novikov^c

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia*

^c*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

^{*}*e-mail: adonin@niic.nsc.ru*

Reactions of CdI₂ with 2-chloro (2-ClPy), 2-bromo (2-BrPy), 2-iodo (2-IPy) and 2-bromo-5-methylpyridine (2-Br-5-MePy) led to heteroleptic neutral complexes {[LCdI₂]}_n (L = 2-ClPy (1), 2-BrPy (2)) and [L₂CdI₂] (2-IPy (3), 2-Br-5-MePy (4)); their structures were determined by single crystal X-ray diffractometry. In the structures of 3 and 4, there were found halogen bonds which were examined by DFT calculations.

Keywords: cadmium complexes, N-donor ligands, halogen bond, crystal structure, quantum chemical calculations