

## ВОДОРОДНЫЕ И ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В ТРИИОДАМИНОБЕНЗОАТАХ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ

Д.А. Жеребцов<sup>1✉</sup>, В.В. Шарутин<sup>1</sup>, С.А. Найферт<sup>1</sup>, Р.Л. Регель<sup>1</sup>,  
К. Раджакумар<sup>1</sup>, С.А. Адонин<sup>1,2</sup>, М.А. Полозов<sup>1</sup>, Д.В. Спиридонова<sup>3</sup>,  
А.А. Осипов<sup>1</sup>, А.И. Луценко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

✉ zherebtcovda@susu.ru, zherebtsov\_da@yahoo.com

**Аннотация.** Описана кристаллическая структура трех органических солей трииодаминобензойной кислоты (**1–3**) и моногидрата трииодаминобензойной кислоты (**4**), особенности строения установлены методом РСА. Соединение **1**:  $C_{20}H_{19}I_6N_3O_6$ ,  $M$  1158,78; моноклинная сингония, пространственная группа –  $Cc$ ; параметры ячейки:  $a = 32,0782(10)$ ,  $b = 9,5284(3)$ ,  $c = 9,3745(3)$  Å;  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90,0(1)$ ,  $\gamma = 90$  град;  $V = 2865,35(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{расч.} = 2,684$  г/см<sup>3</sup>. Соединение **2**:  $C_{16}H_{15}I_6N_3O_4$ ,  $M$  1074,71; моноклинная сингония, пространственная группа –  $P2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 8,990(5)$ ,  $b = 28,541(11)$ ,  $c = 9,945(5)$  Å;  $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta = 91,23(2)$  град;  $V = 2551(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{расч.} = 2,798$  г/см<sup>3</sup>. Соединение **3**:  $C_{17}H_{17}I_3N_2O_4$ ,  $M$  694,03; моноклинная сингония, пространственная группа –  $I2/a$ ; параметры ячейки:  $a = 36,02(2)$ ,  $b = 7,254(5)$ ,  $c = 16,468(9)$  Å;  $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta = 105,29(2)$  град;  $V = 4150(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{расч.} = 2,222$  г/см<sup>3</sup>. Соединение **4**:  $C_7H_6I_3NO_3$ ,  $M$  532,83; ромбическая сингония, пространственная группа –  $Iba2$ ; параметры ячейки:  $a = 30,2146(4)$ ,  $b = 13,9830(2)$ ,  $c = 5,80740(10)$  Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90$  град;  $V = 2453,57(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{расч.} = 2,885$  г/см<sup>3</sup>. Кристаллическая структура двух солей и моногидрата трииодаминобензойной кислоты отличается как доминированием водородных связей, так и наличием множества галогенных связей. Однако соль 7-метилхинолина лишена галогенных связей вследствие особенностей стопочной упаковки плоских молекул. Для двух соединений (**3** и **4**) определены особенности их термолита методом синхронного термического анализа (атмосфера – аргон): на первом этапе (52 и 73 °C соответственно) происходит потеря кристаллизационной воды; при 700 °C в условиях термолита обоих соединений продуктом разложения является стеклоуглерод.

**Ключевые слова:** водородные связи, галогенные связи, трииодаминобензойная кислота, азотистые основания, термолит

**Благодарности.** Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Дифракционные исследования проведены в Научном парке СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» в рамках выполнения темы АААА-А19-119091190094 и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» ЮУрГУ.

**Для цитирования:** Водородные и галогенные связи в трииодаминобензоатах азотистых оснований / Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, С.А. Найферт и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 143–154. DOI: 10.14529/chem240111

## HYDROGEN AND HALOGEN BONDS IN TRIIDOAMINO BENZOATES OF AMINE BASES

D.A. Zhrebtsov<sup>1✉</sup>, V.V. Sharutin<sup>1</sup>, S.A. Nayfert<sup>1</sup>, R.L. Regel<sup>1</sup>, K. Rajakumar<sup>1</sup>, S.A. Adonin<sup>1,2</sup>, M.A. Polozov<sup>1</sup>, D.V. Spiridonova<sup>3</sup>, A.A. Osipov<sup>1</sup>, A.I. Lutsenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

✉ zhrebtcovda@susu.ru, zhrebtsov\_da@yahoo.com

**Abstract.** The crystalline structures of three organic salts of triiodoaminobenzoic acid (**1–3**) and triiodoaminobenzoic acid monohydrate (**4**) are described, the structural features are established by the X-ray diffraction method. Compound **1**: C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>I<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, *M* 1158.78; monoclinic syngony, space group Cc; cell parameters: *a* = 32.0782(10), *b* = 9.5284(3), *c* = 9.3745(3) Å;  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90,0(1)$ ,  $\gamma = 90$  deg.; *V* = 2865.35(16) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{calc.}}$  = 2.684 g/cm<sup>3</sup>. Compound **2**: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>I<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *M* 1074.71; monoclinic syngony, space group *P2<sub>1</sub>/c*; cell parameters: *a* = 8.990(5), *b* = 28.541(11), *c* = 9.945(5) Å;  $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta = 91.23(2)$  deg.; *V* = 2551(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{calc.}}$  = 2.798 g/cm<sup>3</sup>. Compound **3**: C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>I<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *M* 694.03; monoclinic syngony, space group *I2/a*; cell parameters: *a* = 36.02(2), *b* = 7.254(5), *c* = 16.468(9) Å;  $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta = 105.29(2)$  deg.; *V* = 4150(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{calc.}}$  = 2.222 g/cm<sup>3</sup>. Compound **4**: C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>I<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, *M* 532.83; rhombic syngony, space group *Iba2*; cell parameters: *a* = 30.2146(4), *b* = 13.9830(2), *c* = 5.80740(10) Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90$  deg.; *V* = 2453.57(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{calc.}}$  = 2,885 g/cm<sup>3</sup>. The crystalline structure of two salts and triiodoaminobenzoic acid monohydrate is distinguished both by domination of hydrogen bonds and multiple halogen bonds. However, the 7-methylquinoline salt is devoid of halogen bonds due to peculiarities of the stack packaging of flat molecules. For two compounds (**3** and **4**), the features of their thermolysis by thermal analysis (in argon atmosphere) are determined: at the first stage (52 and 73 °C, respectively), the loss of crystallization water occurs; at 700 °C under the thermolysis conditions of both compounds the decomposition product is glass carbon.

**Keywords:** hydrogen bonds, halogen bonds, triiodoaminobenzoic acid, nitrogenous bases, thermolysis

**Acknowledgments.** The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-20019). Diffraction studies were carried out in the Scientific Park of St. Petersburg State University “X-ray diffraction research methods” as part of implementation of theme AAAA-A19-119091190094 and in the scientific and educational center “Nanotechnology” SUSU.

**For citation:** Zhrebtsov D.A., Sharutin V.V., Nayfert S.A., Regel R.L., Rajakumar K., Adonin S.A., Polozov M.A., Spiridonova D.V., Osipov A.A., Lutsenko A.I. Hydrogen and halogen bonds in triiodoaminobenzoates of amine bases. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):143–154. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240111

### Введение

Исследование галогенных связей – нековалентных взаимодействий с участием атомов галогена – составляет быстро развивающуюся отрасль структурной химии [1–7]. Наиболее сильные взаимодействия обычно наблюдаются для иодированных соединений из-за высокой поляризуемости атома иода [8, 9].

3-амино-2,4,6-трийодбензойная кислота – соединение, используемое исследователями во многих областях химии: данная кислота является стандартным соединением при анализе свободных ароматических аминов в рентгенодиагностических исследованиях [10]; N,N'-адипил бис(3-амино-2,4,6-трийодбензойная кислота) – вещество, которое начали использовать в медицине с 50-х годов XX века при рентгенологических исследованиях желчных путей и желчного пузыря в качестве рентгеноконтрастного вещества [11].

Соединения трииодаминобензойной кислоты (HTriIABA) с алифатическими и ароматическими азотистыми основаниями представляют интерес с точки зрения формирования в них галогенных связей. Ранее были исследованы особенности нековалентных взаимодействий 2,4,6-трийод-3-аминобензоатов никеля, которые описаны в статье [12]. В качестве оснований удобны-

ми объектами являются  $\gamma$ -пиколин, диметиламин и 7-метилхинолин. В работе рассмотрены результаты исследования трех солей, структура которых до сих пор не была известна:  $\gamma$ -Pic(TriIABA)·(HTriIABA)·2H<sub>2</sub>O (**1**) H<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>(TriIABA)·(HTriIABA) (**2**) и 7MQuin(TriIABA)·2H<sub>2</sub>O (**3**), а также моногидрата триодаминобензойной кислоты HTriIABA·H<sub>2</sub>O (**4**).

### Экспериментальная часть

Соединения **1** и **3** были приготовлены смешением горячих растворов триодаминобензойной кислоты и соответствующего основания в соотношении 1 : 1 в растворе вода – ДМФА (70 : 30). Соединение **2** образовалось при длительной выдержке в горячем растворе HTriIABA-вода-ДМФА из-за гидролиза ДМФА с образованием диметиламина. Кристаллы **1–3** выращены при медленном охлаждении раствора от 100 °С. Кристаллы **4** выращены при медленном испарении водного раствора HTriIABA. Процессы термолита **3** и **4** исследовали с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфере аргона.

Исследование четырех структур было проведено в двух лабораториях с использованием монокристаллических дифрактометров: для **1** и **4** – Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором HyPix-6000HE, для **2** и **3** – BRUKER D8 Quest.

Первичная обработка экспериментальных данных **1** и **4** и поправка на поглощение выполнены в пакете программ CrysAlisPro (Agilent Technologies) [13]. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки для **2** и **3**, а также учет поглощения проведены с применением SMART и SAINT-Plus [14]. Структуры соединений **1–4** решены с использованием программ Olex2 [15], SHELXS [16] и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов с помощью программы SHELXL [17]. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели «наездника».

Таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (№ 2110029 для **1**, № 2048320 для **2**, № 2045165 для **3**, № 2159588 для **4**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Кристаллографические параметры структур и данные дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–4**

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Молекулярная формула	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> I <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> I <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup> , 2(H <sub>2</sub> O)	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> I <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> I <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> I <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup> , 2(H <sub>2</sub> O)	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> I <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
Брутто-формула	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> I <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> I <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> I <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>
Молекулярная масса	1158,78	1074,71	694,03	532,83
Температура, К	100,0(1)	293(2)	293(2)	99,9(5)
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	ромбическая
Пр. гр.	Cc	P2 <sub>1</sub> /c	I2/a	Iba2
a, b, c, Å	32,0782(10), 9,5284(3), 9,3745(3)	8,990(5), 28,541(11), 9,945(5)	36,02(2), 7,254(5), 16,468(9)	30,2146(4), 13,9830(2), 5,80740(10)
α, β, γ, град	90, 90,0(1), 90	90, 91,23(2), 90	90, 105,29(2), 90	90, 90, 90
Объем ячейки V, Å <sup>3</sup>	2865,35(16)	2551(2)	4150(4)	2453,57(6)
Z	4	4	8	8
ρ <sub>расч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	2,684	2,798	2,222	2,885
Коэффициент поглощения μ, мм <sup>-1</sup>	6,544	7,333	4,543	59,935
F(000)	2104,0	1928,0	2592,0	1904,0
Размер кристалла, мм	0,16 × 0,12 × 0,05	0,45 × 0,2 × 0,15	0,48 × 0,14 × 0,04	0,16 × 0,05 × 0,04
Излучение	MoK <sub>α</sub> (λ = 0,71073)	MoK <sub>α</sub> (λ = 0,71073)	MoK <sub>α</sub> (λ = 0,71073)	CuK <sub>α</sub> (λ = 1,54184)
Диапазон углов 2θ, град	6,228–59,428	5,7–57,52	5,74–58,5	5,85–139,728

Параметр	1	2	3	4
Диапазоны индексов	$-41 \leq h \leq 41$ $-12 \leq k \leq 12$ , $-11 \leq l \leq 12$	$-11 \leq h \leq 11$ , $-38 \leq k \leq 38$ , $-12 \leq l \leq 13$	$-48 \leq h \leq 49$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-22 \leq l \leq 21$	$-36 \leq h \leq 36$ , $-16 \leq k \leq 17$ , $-7 \leq l \leq 6$
Измерено отражений	15640	43818	44771	13276
Независимые рефлексы	6065 [ $R_{int} = 0,0228$ , $R_{sigma} = 0,0263$ ]	5937 [ $R_{int} = 0,0570$ , $R_{sigma} = 0,0344$ ]	5593 [ $R_{int} = 0,1228$ , $R_{sigma} = 0,0687$ ]	2288 [ $R_{int} = 0,0699$ , $R_{sigma} = 0,0421$ ]
Данные / ограничения / параметры	6065/2/326	5937/0/266	5593/0/244	2288/1/108
F <sup>2</sup>	1,022	1,226	1,101	1,044
Фактор сходимости R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0169$ , $wR_2 = 0,0358$	$R_1 = 0,0614$ , $wR_2 = 0,1634$	$R_1 = 0,0711$ , $wR_2 = 0,1812$	$R_1 = 0,0488$ , $wR_2 = 0,1235$
Фактор сходимости R [все данные]	$R_1 = 0,0177$ , $wR_2 = 0,0362$	$R_1 = 0,0719$ , $wR_2 = 0,1683$	$R_1 = 0,1110$ , $wR_2 = 0,2028$	$R_1 = 0,0491$ , $wR_2 = 0,1240$
Остаточная электронная плотность, э·Å <sup>-3</sup>	0,37/-0,78	1,21/-2,05	2,35/-1,77	2,13/-1,47

Для соединений **2** и **4** (табл. 2) была произведена оптимизация структуры кристалла с периодическими граничными условиями с помощью программного обеспечения CRYSTAL17 [18], применяя обменно-корреляционный функционал V3LYP. Был использован модифицированный базисный набор DZVP для атома иода и базисный набор TZVP для остальных атомов в молекуле. Локализация равновесной геометрии велась с сохранением параметров ячейки кристаллов. Квантово-топологический анализ электронной плотности [19] для оптимизированных структур кристаллов был произведён с помощью программы TOPOND [20].

Для характеристики галогенных связей в исследуемых структурах был применён электронный критерий [21]. Эффективный электронный критерий характеристики связи основан на анализе положения минимумов распределения электронной плотности и электростатического потенциала вдоль линии, соединяющей атомы.

Таблица 2

Результаты топологического анализа структур **2** и **4**

Нековалентная связь	Тип связи	Длина связи, эксперимент, Å	Длина связи, расчёт, Å	$\rho(\mathbf{r}_{bcp})$ , ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{bcp})$ , ат. ед.	$g(\mathbf{r}_{bcp})$ , ат. ед.	$v(\mathbf{r}_{bcp})$ , ат. ед.
<b>2</b>							
I2...N1A	(I...H-N), внутримол.	2,834	2,7826	0,0143	0,0503	0,0110	-0,0095
I2...N15	(I...H-C), межмол.	3,426	3,2705	0,0060	0,0167	0,0034	-0,0026
I2...H5	(I...H-C), межмол.	3,407	3,3959	0,0058	0,0181	0,0036	-0,0027
I1...N1B	(I...H-N), внутримол.	3,522	2,7132	0,0156	0,0498	0,0110	-0,0096
I1...O3	(I...O=), межмол.	2,990	2,9618	0,0173	0,0568	0,0126	-0,0110
I1...H9B	(I...H-CN), межмол.	3,855	3,2282	0,0061	0,0154	0,0032	-0,0025
I3...O4	(I...O-H), межмол.	3,064	3,0037	0,0169	0,0539	0,0122	-0,0109
I5...N15	(I...H-C), межмол.	3,398	3,4194	0,0052	0,0160	0,0032	-0,0024

Окончание табл. 2

Нековалентная связь	Тип связи	Длина связи, эксперимент, Å	Длина связи, расчёт, Å	$\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ , ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ , ат. ед.	$g(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ , ат. ед.	$v(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ , ат. ед.
I6...O2	(I...O=), межмол.	3,000	2,9305	0,0181	0,0608	0,0137	-0,0121
I4...H8A	(I...H-CN), межмол.	3,382	3,2737	0,0054	0,0141	0,0029	-0,0022
O2...H9C	(O...H-CN), межмол.	2,430	2,2725	0,0117	0,0476	0,0093	-0,0067
O2...H9A	(O...H-CN), межмол.	2,685	2,4547	0,0084	0,0316	0,0062	-0,0046
O3...H1	(=O...H-O), межмол.	1,760	1,4838	0,0758	0,1491	0,0607	-0,0840
O4...H3A	(H-O...H-CN), межмол.	2,266	2,1074	0,0166	0,0694	0,0140	-0,0107
O4...N3	(H-O...N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), межмол.	2,803	2,8046	0,0372	0,1238	0,0323	-0,0336
O1...H8B	(H-O...H-CN), межмол.	2,855	2,6095	0,0064	0,0229	0,0045	-0,0032
<b>4</b>							
I1...O3	(I...OH <sub>2</sub> ), межмол.	3,075	3,0736	0,0143	0,0464	0,0101	-0,0086
I2...H1A	(I...H-N), внутримол.	2,992	2,7544	0,0144	0,0495	0,0108	-0,0092
I2...H4	(I...H-C), межмол.	3,484	3,4795	0,0044	0,0135	0,0026	-0,0019
I3...I3	(I...I), межмол.	3,973	3,9228	0,0086	0,0203	0,0044	-0,0037
O2...H3A	(=O...H-OH), межмол.	1,887	1,6656	0,0478	0,1434	0,0419	-0,0480
O2...H3B	(=O...H-OH), межмол.	1,926	1,7701	0,0332	0,1231	0,0302	-0,0297
N1...H1A	(N...H-N), межмол.	2,721	2,4866	0,0098	0,0324	0,0064	-0,0048

### Обсуждение результатов

Во всех четырех структурах решающую роль играют ионные и водородные связи. В соединениях 1–3 происходит перенос протона от карбоксильной группы на неподеленную электронную пару азота органического основания с образованием ионной соли (рис. 1–3). Перенос протона происходит благодаря значительной разнице в константах диссоциации оснований и кислоты.  $pK_a$  сопряженной кислоты для  $\gamma$ -пиколина и диметиламина равны соответственно 6,05 [22] и 10,64 [23]. Для 7-метилхинолина эта величина неизвестна, но может быть равна 5,0–6,0, поскольку для хинолина она равна 4,94 [24]. По собственным измерениям  $pK_a$  триодаминобензойной кислоты равна 3,3, что существенно отличается от бензойной и м-аминобензойной кислоты (4,21 и 4,74 соответственно) благодаря электроноакцепторным свойствам атомов галогена.

Строение солей 1–3 типично для ионных структур, в них отрицательно заряженные атомы кислорода карбоксильных групп анионов ориентированы в направлении атомов азота, несущих положительный заряд в органическом катионе. Соединения 1 и 2 относятся к кислым солям, в них содержатся два эквивалента кислоты на один эквивалент основания. Две молекулы кислоты в них связаны друг с другом с помощью водородных связей, образованных непосредственно между двумя карбоксильными группами в случае соединения 2 или опосредованно через две молекулы

воды в случае **1** (рис. 1, 2). Один из протонов кислоты находится у неподеленной электронной пары атома азота  $\gamma$ -пиколина, второй сложно поддается локализации и находится, по-видимому, у неподеленных электронных пар молекул воды или у карбоксильной группы. Расстояния  $O \cdots O$  между атомами, образующими в **1** водородную связь, составляют 2,58 и 2,79 Å. Следует отметить и водородную связь длиной 1,812 Å между протоном у пиколина и молекулой воды.

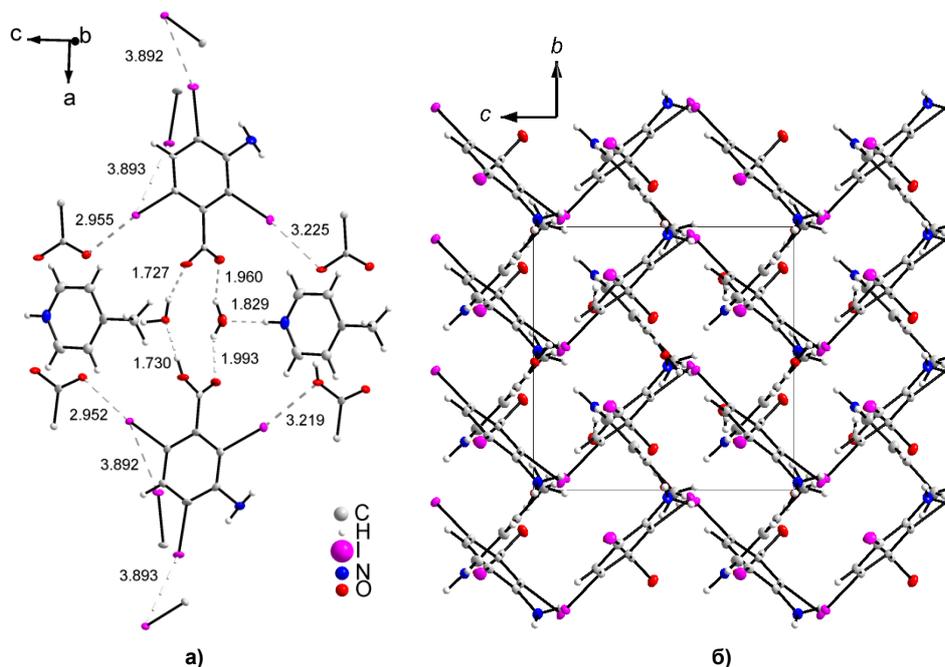


Рис. 1. Структура соединения **1**. Разорванные линии обозначают водородные связи и кратчайшие контакты  $I \cdots I$  и  $I \cdots O$ . На рисунках часть атомов соседних молекул опущена для ясности

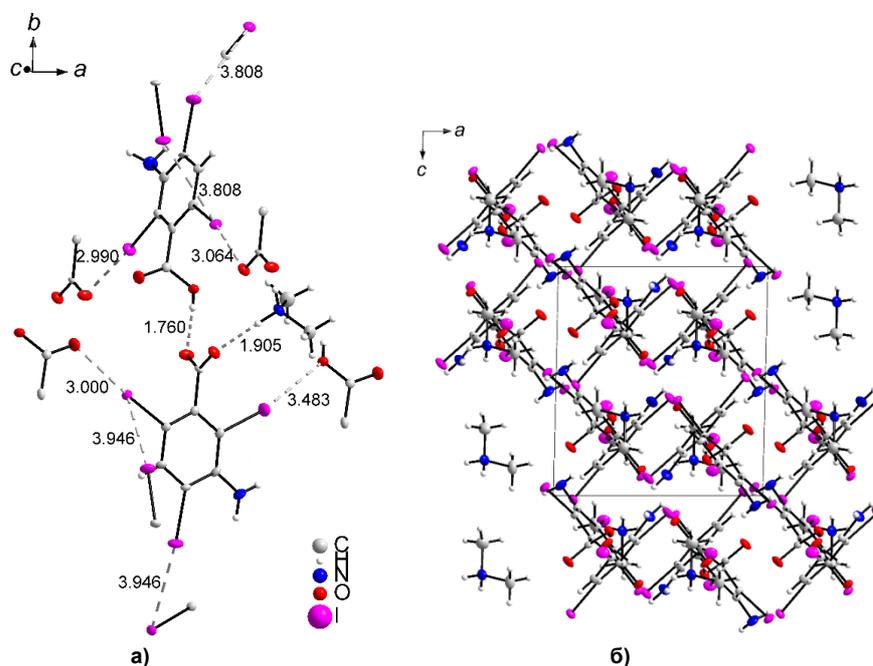


Рис. 2. Структура соединения **2**. Разорванные линии обозначают водородные связи и кратчайшие контакты  $I \cdots I$  и  $I \cdots O$ . На рисунке а часть атомов соседних молекул опущена для ясности

Следующими по прочности после ионных и водородных связей в обсуждаемых структурах являются галогенные связи. В **1** кратчайшие расстояния между атомами иода составляют 3,89 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ароматического иода, а углы между атомами, образующими галогенную связь, близки к идеальным  $90^\circ/180^\circ$  ( $76^\circ/145^\circ$ ). Кроме этого, в **1** два

атома иода участвует в образовании галогенных связей длиной 2,96 и 3,23 Å с участием атомов кислорода карбонильных групп соседних молекул (см. рис. 1). Таким образом, в **1** все три атома иода участвуют в образовании галогенных связей, а именно двух I···I и двух I···O. Плоскости молекул  $\gamma$ -пиколина и триодаминобензойной кислоты ориентированы перпендикулярно друг другу и параллельно оси *a* так, что формируют почти квадратную сетку (см. рис. 1). Вместе с тем стопочного мотива не образуется. Структура **1** ламеллярная, подобно многим солям карбоновых кислот она имеет слои анионов типа «хвост к хвосту, голова к голове», при этом карбоксильные группы, молекулы воды и пиколина образуют более полярный слой.

В **2** реализуется аналогичный с **1** ламеллярный мотив. В нем также присутствуют галогенные связи: четыре I···I и четыре I···O на две молекулы кислоты (см. рис. 2). Длина связей иод – иод составляет 3,81 и 3,95 Å при углах соответственно 80°/150° и 81°/147°. Расстояния иод – кислород равны 2,99, 3,00 и 3,48 Å. Расстояние O···O и O···N между атомами, образующими в **2** водородную связь, составляет 2,52 и 2,80 Å соответственно, близко к таковым в **1**.

В структурный мотив **3** большой вклад вносит плоская форма катиона и аниона, образующих смешанные стопки. Учитывая большой радиус атомов иода, латеральные размеры триодаминобензойной кислоты близки к размеру 7-метилхинолина (рис. 3а). Кроме того, электронная плотность на  $\pi$ -системе кислоты понижена благодаря электроноакцепторным свойствам трех атомов иода и карбоксильной группы, а на 7-метилхинолине – повышена благодаря донорным свойствам метильной группы. Это дает дополнительный энергетический выигрыш при альтернативной упаковке в общей стопке молекул кислоты и 7-метилхинолина за счет усиления  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ними (рис. 3).

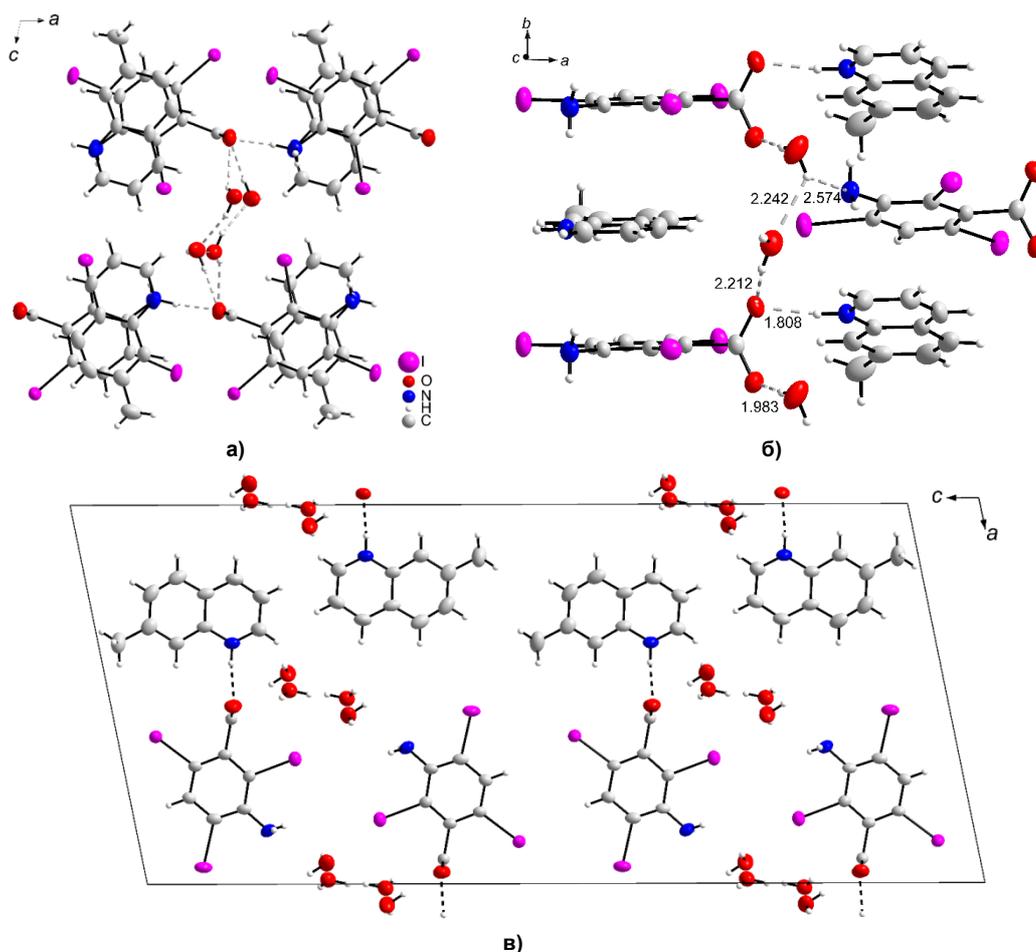


Рис. 3. Структура соединения **3**. Разорванные линии обозначают водородные связи

Стопчатая упаковка в **3** приводит к меньшей свободе в ориентации молекул кислоты (см. рис. 3). Как результат в **3** отсутствуют галогенные связи. Стопки несколько развернуты от-

носителем друг друга (рис. 3б). Расстояние между плоскостями молекул в стопке составляет 3,55 Å, что близко к межплоскостному расстоянию в графите, с учетом большого размера атомов иода. Водородные связи с участием молекул 7-метилхинолина, воды и карбоксильных групп дополнительно объединяют стопки между собой. Расстояния O...O и O...N между атомами, образующими в **3** водородную связь, составляют соответственно 2,83, 2,86, 2,88 и 2,66, 2,98 Å. Последняя величина относится к расстоянию между аминогруппой кислоты и молекулой воды.

В **4**, так же как в **1** и **3**, доминирующую роль в упаковке молекул играют водородные связи с участием молекул воды (рис. 4). В **4**, так же как в **3**, водородные связи с участием молекул воды соединяют две смежные стопки молекул в одну общую колонну (рис. 4б). При этом между соседними карбоксильными группами помещается одна молекула воды, образуя бесконечные зигзагообразные цепочки. В дополнение к двум водородным, на каждую молекулу кислоты приходится семь галогенных связей: шесть I...I и одна I...O (с участием кислорода молекулы воды) (см. рис. 4). Длина связей иод – иод составляет 3,97, 4,1 и 4,11 Å при углах соответственно 98°/151°, 80°/152° и 77°/147°. Еще один короткий контакт I...I 4,107 Å не является галогенной связью, поскольку углы между связями равны 131°/131°. Длина галогенной связи иод – кислород равна 3,07 Å. Расстояния O...O между атомами, образующими в **4** водородную связь, составляют 2,56 и 2,80 Å, близко к таковым в **1** и **2**. В целом соединения **1**, **2** и **4** имеют много общих особенностей, в том числе обилие галогенных связей. Можно отметить, что увеличение числа галогенных связей в **4**, по сравнению с **1** и **2**, ожидаемо приводит к увеличению их длины.

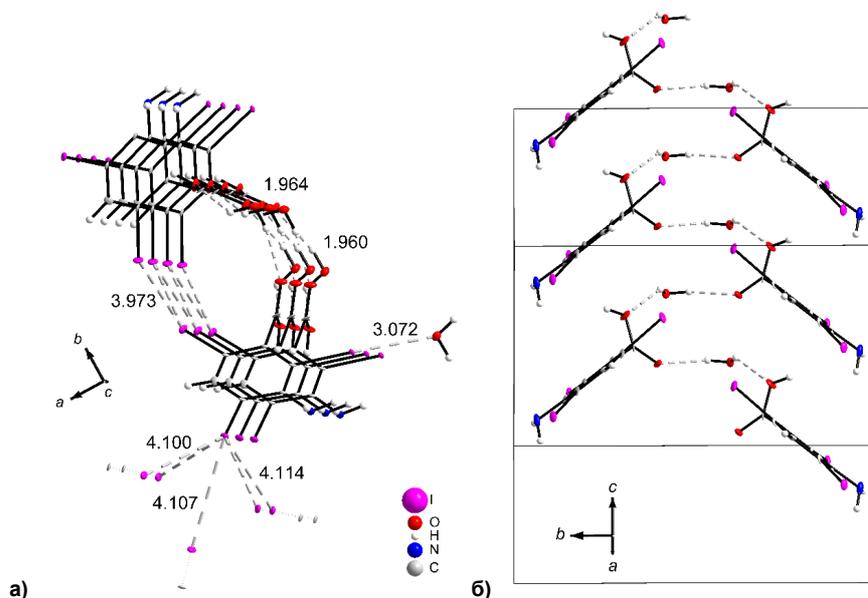


Рис. 4. Структура соединения **4**. Разорванные линии обозначают водородные или галогенные связи

Можно предположить, что на взаимное расположение молекул в кристаллической решётке повлияли галогенные и водородные связи, так как они образуют цепочку из межмолекулярных связей, что может говорить о структуроопределяющей роли галогенных и водородных связей в данных структурах кристаллов.

После оптимизации атомных позиций равновесные расстояния водородных связей сократились в среднем на 21 %, для галогенных связей – уменьшились в среднем на 4 %. Наибольшие отличия при локализации равновесной геометрии наблюдались для структуры **2**, а именно уточнилась локализация протонов для относительно сильных мостиковых водородных связей.

На образование водородных связей указывает наличие критической точки электронной плотности с сигнатурой (3, -1) и короткие расстояния O...H между атомами карбоксильных групп и молекулами воды. Анализ величин электронной плотности в критических точках связей показал (см. табл. 2), что водородные связи характеризуются наиболее высокими значениями  $\rho(r_{bcп})$ . В структуре **2** для O1–O3...H1  $\rho(r_{bcп}) = 0,0758$  ат. ед. Тем не менее, атом H1, принимающий участие в образовании самой сильной водородной связи O1–H1...O3, остаётся приближённым к ковалентно связанному с ним атому кислорода O1, не смещаясь на центр мостиковой связи между

соседними карбоксильными группами. В структуре **4** атомы кислорода соседних карбоксильных групп связаны двумя Н-связями с молекулой воды. Обе водородные связи O3–H3В…O2 и O3–H3А…O2 сохранили свою неэквивалентность в структуре, полученной в ходе квантово-химических расчетов. Для O2…H3А  $\rho(r_{\text{вср}}) = 0,0478$  ат. ед.,  $\rho(r_{\text{вср}})$  O2…H3В = 0,0332 ат. ед. При этом они выделяются на фоне других нековалентных взаимодействий, в том числе галогенных связей. Наибольшее значение  $\rho(r_{\text{вср}})$  в структуре **2** в критической точке галогенной связи I6…O2 составляет 0,0181 ат. ед., а в структуре **4** для I1…O3  $\rho(r_{\text{вср}}) = 0,0143$  ат. ед.

Наличие галогенных связей I3…I3 (структура **4**) и O3…I1 (структура **2**) подтверждается критическими точками связей, найденными в ходе квантово-топологического анализа электронной плотности.

Также обнаруженные галогенные связи характеризуются углами, соответствующими определению ИЮПАК [25] для галогенных связей (тип II: угол  $\alpha \rightarrow 180^\circ$ , угол  $\beta \rightarrow 90^\circ$ ). В оптимизированной структуре **2** валентные углы в плоскостях галогенных связей равны:  $\alpha(\text{C2–I1…O3}) = 175,59^\circ$ ,  $\beta(\text{I1…O3–C17}) = 118,81^\circ$ ;  $\alpha(\text{C6–I3…O4}) = 167,90^\circ$ ,  $\beta(\text{I3…O4–C17}) = 118,39^\circ$ ;  $\alpha(\text{C16–I6…O2}) = 175,68^\circ$ ,  $\beta(\text{I6…O2–C7}) = 124,12^\circ$ . Для структуры **4** соответствующие значения углов равны:  $\alpha(\text{C5–I3…I3}) = 150,22^\circ$ ,  $\beta(\text{I3…I3–C5}) = 96,48^\circ$ ;  $\alpha(\text{C1–I1…O3}) = 175,14^\circ$ ,  $\beta(\text{I1…O3–H3А}) = 108,59^\circ$ . В целом, величины углов, характеризующих галогенные связи, изменились не более чем на  $3^\circ$ .

Применение электронного критерия [4] показало, что нековалентные взаимодействия I3…I3 (в структуре **4**) и O2…I6 (в структуре **2**) относятся к типичным галогенным связям. Минимумы электронной плотности  $\rho(r)$  и электростатического потенциала  $\varphi(r)$  вдоль линии связей смещены относительно друг друга, следовательно, можно сделать вывод о том, что в рассмотренных случаях: атом I6 выступает как донор электрофильного сайта, а O3 является донором электронов (рис. 5а); один из атомов I3, принимающий участие в образовании галогенной связи, выступает в качестве донора электрофильного сайта, а другой атом I3 является донором электронов (рис. 5б).

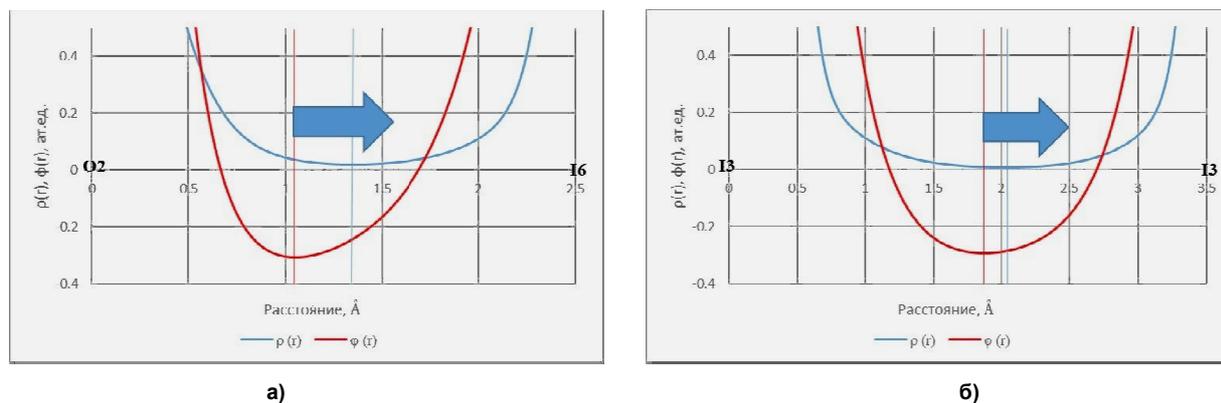


Рис. 5. Выполнение электронного критерия, подтверждающего, что а) O2…I6 (**2**), б) I3…I3 (**4**) относятся к типичным галогенным связям, так как атомы I предоставляют электрофильную область для формирования связи

Для **3** было получено достаточное количество чистой фазы для исследования его ИК-спектра и термических свойств. ИК-спектр **3** подтверждает его структуру, демонстрируя в целом суперпозицию спектров компонентов (рис. 6). Так, в **3** присутствует плечо около  $3496 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям молекул кристаллизационной воды, наблюдаемым в моногидрате триодаминобензойной кислоты **4** как широкая полоса при  $3485 \text{ см}^{-1}$ . Полосу около  $3426 \text{ см}^{-1}$  в **3** можно сопоставить полосе при  $3422 \text{ см}^{-1}$  в триодаминобензойной кислоте, относящуюся к протонам карбоксильных групп. Полоса при  $3329 \text{ см}^{-1}$  в триодаминобензойной кислоте после образования **3** разделяется на две:  $3329$  и  $3291 \text{ см}^{-1}$ , что можно отнести к колебаниям протонов аминогруппы. Валентные колебания ароматических протонов находятся в диапазоне  $3076\text{--}2911 \text{ см}^{-1}$ . В **4** это единственная полоса при  $3057 \text{ см}^{-1}$ , в 7-метилхинолине – ряд полос при  $3046, 3015, 2982, 2945$  и  $2915 \text{ см}^{-1}$ . В **3** все эти полосы выявляются как более слабые при  $3076, 3053, 3023$  и  $2911 \text{ см}^{-1}$ .

Термограммы **3** и **4** (рис. 7) показывают, что соответственно при  $52$  и  $73 \text{ }^\circ\text{C}$  они теряют кристаллизационную воду и далее при сравнительно невысоких температурах,  $118$  и  $194 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно, они плавятся с разложением. Продуктом разложения при нагревании до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  в аргоне

в обоих случаях является крупнопористый стеклоглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода и азота. Согласно рентгенофазовому анализу, продукт является аморфным.

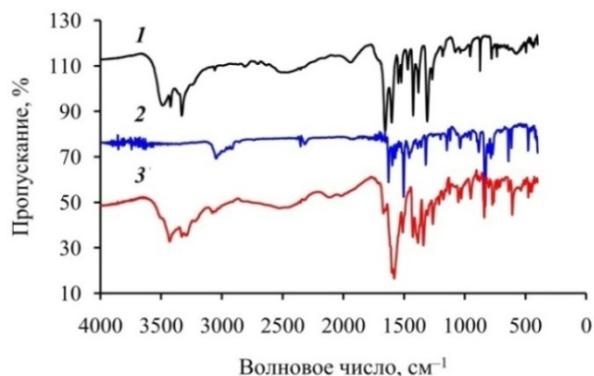


Рис. 6. ИК-спектры соединения 4 (1), 7-метилхинолина (2) и соединения 3 (3)

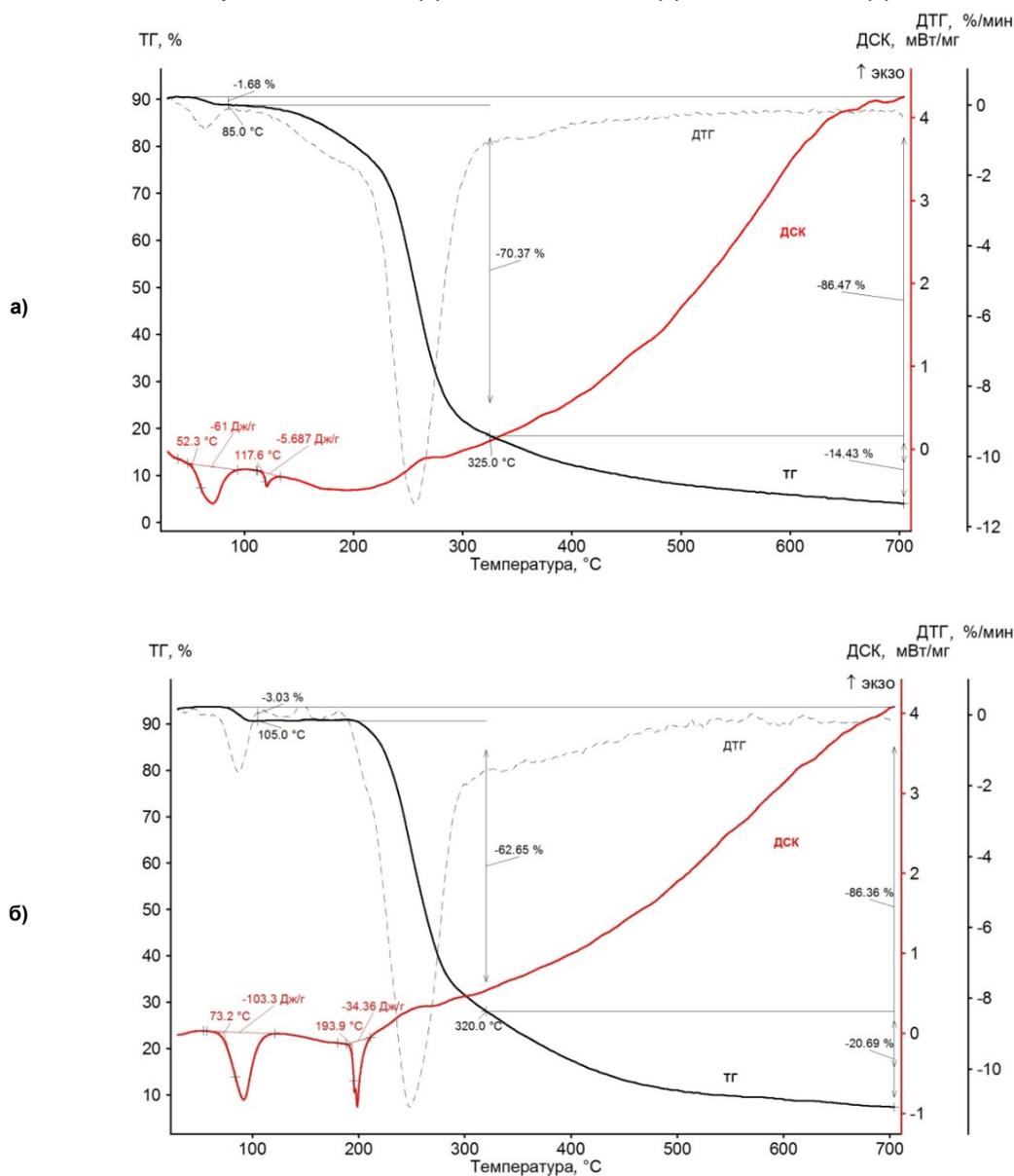


Рис. 7. Термограммы соединений 3 (а) и 4 (б)

### Заключение

Наличие множества атомов иода в соединениях **1**, **2** и **4** привело к образованию большого числа галогенных связей. В случае **3** участие крупной плоской молекулы 7-метилхинолина приводит к стопочному мотиву упаковки и отсутствию нековалентных взаимодействий с участием иода. Можно считать, что  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия в этом соединении оказываются сильнее галогенных связей.

### Список источников

1. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116, No. 4. P. 2478. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00484.
2. Mikherdov A.S., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. et al. // Nat. Commun. 2020. V. 11, No. 1. P. 1. DOI: 10.1038/s41467-020-16748-x.
3. Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 227. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.04.072.
4. Yushina I., Tarasova N., Kim D. et al. // Crystals. 2019. V. 9, No. 10. P. 506. DOI: 10.3390/cryst9100506.
5. Politzer P., Lane P., Concha M.C. et al. // J. Mol. Model. 2007. V. 13, No. 2. P. 305. DOI: 10.1007/s00894-006-0154-7.
6. Auffinger P., Hays F.A., Westhof E. // Pnas. 2004. V. 101, No. 48. P. 16789. DOI: 10.1073/pnas.0407607101.
7. Gilday L.C., Robinson S.W., Barendt T.A. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115, No. 15. P. 7118. DOI: 10.1021/cr500674c.
8. Albright E., Cann J., Decken A. // CrystEngComm. 2017. V. 19, No. 7. P. 1024. DOI: 10.1039/C6CE02339H.
9. Baykov S.V., Filimonov S.I., Rozhkov A.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 995. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01334.
10. Nemcova I., Rychlovsky P., Halirova A. et al. // Anal. Lett. 1999. V. 32, No. 5. P. 925. DOI: 10.1080/00032719908542866.
11. Hastings-James R., Glazebrook A.J. // CMAJ. 1955. V. 72, No. 8. P. 561.
12. Zhrebtsov D.A., Sharutin V.V., Polozov M.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 1850. DOI: 10.1134/S0022476622110154.
13. CrysAlisPro 1.171.41.103a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021).
14. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
15. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. App. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
16. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
17. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
18. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8, No. 4. DOI: 10.1002/wcms.1360.
19. Бэйдер П. Атомы в Молекулах: Квантовая Теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
20. TOPOND a Program for the Topological Analysis of the Electron Density (C. Gatti). URL: <https://www.crystal.unito.it/topond/topond.php> (дата обращения: 25.07.2023).
21. Bartashevich E., Mukhitdinova S., Yushina I. et al. // Acta Cryst. 2019. V. 75, No. 2. P. 117. DOI: 10.1107/S2052520618018280.
22. Химическая Энциклопедия: в 5 т.: т. 5: Триптофан-Ятрохимия / редкол.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энцикл., 1998. 782 с.
23. Hall H.K. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79, No. 20. P. 5441. DOI: 10.1021/ja01577a030
24. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 464 с.
25. Legon G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85, No. 8. P. 1711. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-05-10.

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru, zherebtsov\_da@yahoo.com.

**Шарутин Владимир Викторович** – главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru.

**Найферт Сергей Александрович** – младший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: serega\_45\_23@mail.ru.

**Регель Роман Леонидович** – лаборант исследователь УНИД, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: regelrl@susu.ru.

**Раджакумар Кантхапажам** – старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kumarkraja84@gmail.com.

**Адонин Сергей Александрович** – ведущий научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия; старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: adonin@niic.nsc.ru.

**Полозов Максим Александрович** – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: football-ball@mail.ru.

**Спиридонова Дарья Валерьевна** – специалист по рентгенофазовому анализу, Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: daria.spiridonova@spbu.ru.

**Осипов Артем Алексеевич** – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: darkforshine2015@mail.ru.

**Луценко Александр Игоревич** – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: alex07164@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 1 сентября 2023 г.  
The article was submitted 1 September 2023.*