

УДК 548.737:544.142

**ТРИ- И ПОЛИИОДИДЫ КОМПЛЕКСНОГО СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ  
ИОДЦИКЛИЗАЦИИ 2-АЛЛИЛТИОХИНОЛИНА****Е.В. Барташевич<sup>1</sup>, И.Д. Юшина<sup>1</sup>, Е.А. Вершинина<sup>1</sup>, П.А. Слепухин<sup>2</sup>, Д.Г. Ким<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

E-mail: kbartash@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 27 декабря 2012 г.

Продукты иодциклизации 2-аллилтиохинолина получены в виде полииодидов различного стехиометрического состава. Проанализированы данные РСА двух разных кристаллических структур полииодидов 1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолина: трииодида  $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$  и комплексного полииодида  $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ . Проведено сравнение невалентных взаимодействий дигидротиазолохинолина с атомами трииодид-аниона и комплексного полииодида, показаны особенности кристаллического строения, вносимые участием молекулярного иода.

**Ключевые слова:** трииодиды, полииодиды, галогенциклизация, галогенная связь, невалентные взаимодействия.

**ВВЕДЕНИЕ**

Фундаментальный интерес к иодсодержащим органическим соединениям, в частности к полииодидам [ 1, 2 ], обусловлен, с одной стороны, особенностями их электронного строения и многообразием структурной организации в кристаллах. Известно, что полииодиды, включающие три и более атомов иода в своем составе, обладают возможностью образовывать цепочечные, слоевые и другие мотивы с различными вариантами упаковки и взаимной ориентацией иодных фрагментов в кристаллах.

С другой стороны, иодсодержащие гетероциклические соединения имеют немаловажное практическое значение и могут обладать биологической активностью. Например, использование комплексов производных хинолина с радиоактивным иодом (изотопы  $^{123}I$ ,  $^{125}I$ ,  $^{131}I$ ) позволяет диагностировать различные виды опухолей меланом, а нейтральные иодпроизводные хинолина могут быть успешно использованы для диагностики очагов болезни Альцгеймера [ 3, 4 ]. Биологическая активность иодсодержащих гетероциклических соединений во многом определяется их способностью к невалентным взаимодействиям [ 5 ].

Как известно, галогены, входящие в состав молекул, могут быть вовлечены в самые разнообразные по характеру взаимодействия [ 6 ]. Во-первых, это могут быть галогенные связи [ 7 ] — невалентные взаимодействия электростатического характера, в которых атом галогена выступает акцептором электронной плотности. В ряду галогенов иод обладает наибольшей поляризуемостью и, соответственно, потенциально наилучшей способностью формировать относительно прочные галогенные связи, проявляя себя как акцептор электронной плотности. Такой тип взаимодействия реализуется благодаря полюсу с электрон-дефицитной областью, называемой  $\sigma$ -дыркой, формирующейся на продолжении ковалентной связи атома иода [ 8 ]. В другом случае электронодонорные свойства иода могут реализовываться в кристаллах во взаимодейст-

виях дисперсионного характера за счет негативных значений электростатического потенциала, опоясывающих экваториальную область связанного атома. Исследования разнообразия взаимодействий с участием иода представляют определенный интерес для перспектив инженерии кристаллов с заданными свойствами [ 9 ].

Теоретическим исследованиям электронного строения полииодид-анионов, для которых характерно большое структурное разнообразие, уделено в настоящее время немало внимания [ 10, 11 ]. Однако аналитическое сравнение взаимодействий в структурах кристаллов, образованных неизменным органическим катионом и полииодид-анионами разного стехиометрического состава, встречается лишь в небольшом круге работ [ 12—14 ].

В центре внимания данной работы находятся полииодиды разного стехиометрического состава, полученные в ходе реакции иодциклизации [ 15 ], которые представляют собой две соли: ранее синтезированный [ 16 ] трииодид 1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния ( $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ ) и новый комплексный полииодид  $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ . Для выяснения того, как влияет количество атомов иода в составе комплексного аниона на особенности невалентных взаимодействий в кристаллах, привлечено рассмотрение сокращенных контактов в полииодидах разного стехиометрического состава из кристаллографической базы данных CSD v.5.33.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика синтеза. Иодирование 2-аллилтиохинолина.** К раствору 0,020 г (0,10 ммоль) 2-аллилтиохинолина в 3 мл ледяной  $CH_3COOH$  был добавлен раствор 0,051 г (0,20 ммоль) иода в 5 мл ледяной  $CH_3COOH$  (соотношение 1:2). Выпавший в течение 24 ч осадок был отфильтрован, растворен в ацетоне с последующим добавлением диэтилового эфира до помутнения раствора и выпадения кристаллов трииодида 1-иодметил-1,2-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (**1**). Через некоторое время в фильтрате обнаружилось выпадение игольчатых кристаллов комплекс-

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур

	<b>1</b>	<b>2</b>
Соединение		
Формула	$C_{12}H_{11}I_4NS$	$C_{12}H_{11}I_5NS$
Молекулярная масса	708,88	835,78
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7,3740(7), 8,5051(8), 14,833(2)	7,8769(9), 9,4099(14), 14,0669(13)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	76,454(10), 75,725(10), 89,155(8)	76,342(11), 80,532(9), 81,626(11)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	875,57(17)	993,1(2)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	2,689	2,795
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	7,222	7,924
Область сканирования $\theta$ , град.	2,85 < $\theta$ < 28,28	2,85 < $\theta$ < 30,51
Измеренных / независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5432 / 4320 (0,0160)	6788 / 5700 (0,0260)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2684	2983
Завершенность (для $\theta$ ), %	99,6 (26,00°)	96,3 (26,00°)
Число уточняемых параметров	163	172
<i>S</i>	1,011	1,000
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по $I > 2\sigma(I)$ )	0,0275 / 0,0563	0,0344 / 0,0605
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем отражениям)	0,0529 / 0,0586	0,0887 / 0,0655
$\Delta\rho_e$ , $\bar{e}/\text{Å}^{-3}$	0,598 / -0,967	1,545 / -1,416

Т а б л и ц а 2

Сравнительная таблица избранных длин связей и валентных углов соединений

1		2	
I(1)—I(2)	2,9024(6)	I(3)—I(2)	2,8630(7)
I(1)—I(3)	2,9329(6)	I(3)—I(4)	2,9377(7)
—	—	I(5)—I(5) <sup>#1</sup>	2,7646(9)
C(11)—S(1)	1,796(5)	S(1)—C(10)	1,817(6)
C(2)—S(1)	1,725(4)	S(1)—C(1)	1,720(6)
N(1)—C(12)	1,492(4)	N(1)—C(11)	1,498(6)
I(4)—C(1)	2,140(4)	I(1)—C(12)	2,147(5)
I(2)—I(1)—I(3)	178,246(14)	I(2)—I(3)—I(4)	177,672(18)
C(12)—C(1)—I(4)	113,4(3)	C(11)—C(12)—I(1)	110,3(4)
C(2)—S(1)—C(11)	90,5(2)	C(1)—S(1)—C(10)	90,8(2)

Преобразования симметрии: <sup>#1</sup>  $[-x+2, -y+1, -z+1]$ .

ного полииодида 1-иодметил-1,2-дигидропириазоло[3,2-*a*]хинолина (**2**). Взаимодействием 2-аллилтиохинолина с иодом в эфире был получен соответствующий триодид, а обработка его раствором NaI в ацетоне позволила выделить моноиодид, что было подтверждено данными элементного анализа. При использовании ледяной уксусной кислоты в качестве растворителя стало возможным получить кристаллические продукты.

**Методика PCA.** PCA соединений **1** и **2** проведен на автоматическом четырехкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, 295(2) К,  $\omega/2\theta$ -сканирование). Для анализа соединения **1** использовали обломок кристалла размером 0,099×0,066×0,025 мм, соединения **2** — обломок кристалла 0,111×0,059×0,013 мм. Поправка на поглощение введена аналитически [17] по модели многогранного кристалла. Структура решена и уточнена с использованием пакета программ SHELX97 [18]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели "наездника" с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1, избранные длины связей и валентные углы — в табл. 2. Результаты PCA в виде CIF-файлов зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 815955 и 815956. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Оба соединения **1** и **2** кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии. Кристаллические структуры иодидов **1** и **2** различаются составом, особенностями упаковки и организации иодных мотивов (рис. 1 и 2).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно несколько обзоров [1, 2], посвященных попыткам систематизировать большое структурное разнообразие полииодид-анионов. Общим для них является наблюдение того, что в кристаллах трииодидов трииодид-анионы чаще, чем другие полииодиды, могут встречаться в относительно изолированном друг от друга состоянии. Однако для них немало распространены упаковки, в которых "сосыканные" трииодид-анионы заполняют каналы или образуют слои из *T*-образных структур. Трииодид-анионы, как правило, линейны и могут быть разделены на два типа: асимметричные  $[I—I...I]^-$  и симметричные  $[I...I...I]^-$ . По приводимым в обзоре [1]

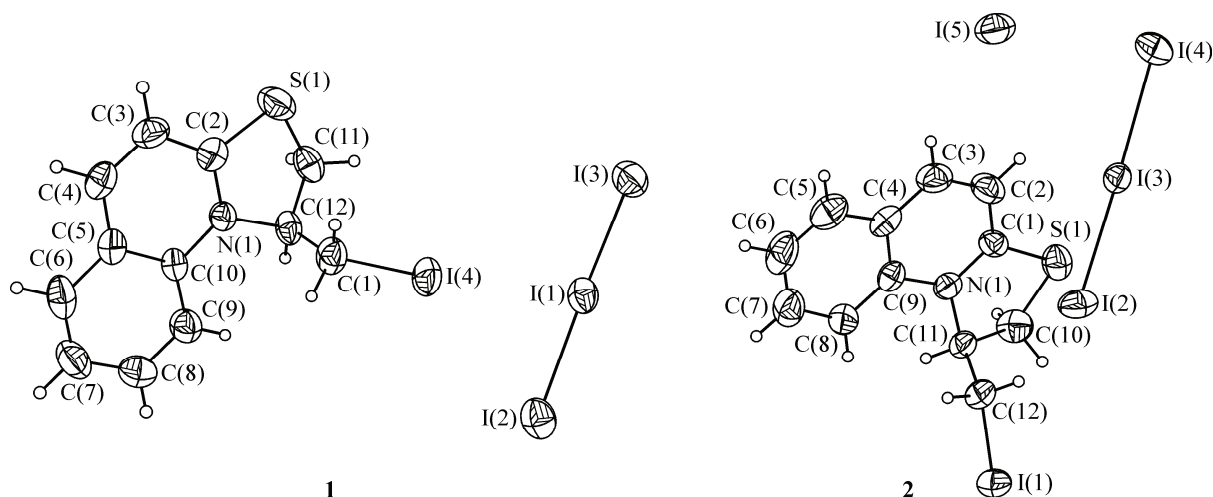


Рис. 1. Соединение 1 и 2 в тепловых эллипсоидах 50%-й вероятности

диаграммам первые могут быть охарактеризованы предельными значениями длин связей:  $d_{\min} = 2,7 \text{ \AA}$ ,  $d_{\max} = 3,2 \text{ \AA}$ . Среднее межъядерное расстояние I...I наблюдается в районе значения  $2,92 \text{ \AA}$  [1].

Структура трииодида соединения 1, рассматриваемая в данной работе, по своим характеристикам попадает во вторую группу, так как длины связей I...I в анионе близки между собой ( $2,902$  и  $2,933 \text{ \AA}$ ), а угол незначительно отклоняется от развернутого на  $1,76^\circ$ .

Полииодид-анионы комплексного строения, в которых наблюдается непосредственная стыковка трииодид-анионов с одной или несколькими молекулами иода  $[I_3^- \dots I_2]$ , довольно распространены. Если воспользоваться систематизацией, предложенной Клоо [1], то такие полииодид-анионы можно описать в виде серий, имеющих общие формулы:  $I_{2n+1}^{1-}$  и  $I_{2n+2}^{2-}$ . Представителями первой серии являются, например, пента-, гепта-, нонаиодиды. Для пентаиодид-анионов, в свою очередь, также выделяют структурные типы, различающиеся соотношением длин связей I...I. Однако пентаиодид-анионы, в которых все четыре связи являются близкими по длине, не встречаются. Представители другой серии полииодид-анионов комплексного строения зачастую образуют континуальные в кристалле мотивы  $[I_3^- \dots I - I \dots I_3^- \dots]$ , но могут встречаться в виде изолированных тетра-, гекса-, окта- и др. иодидов. Именно ориентация  $\sigma$ -дырки в молекуле иода на область локализации электронной плотности в экваториальной зоне терминального атома трииодид-аниона приводит к формированию устойчивых зигзагообразных структур с галогенными связями I...I. Для наглядного описания строения таких анионов обычно привлекают буквенные обозначения: Z — зигзагообразная, V- и L-образные структуры.

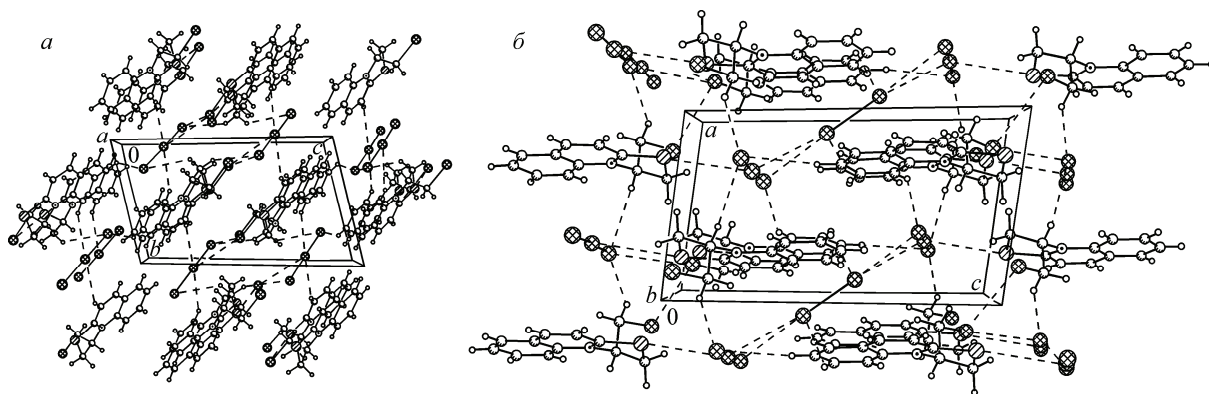


Рис. 2. Фрагмент молекулярной упаковки соединений 1 (а) и 2 (б)

При рассмотрении иодного мотива в кристалле **2** можно выделить centrosимметричные зигзаги  $\{[I(2)-I(3)-I(4)] \dots I(5)-I \dots [I-I-I]^{-}\}$  (см. рис. 1), которые можно рассматривать как комплекс двух триодид-анионов с молекулярным иодом. Атомы каждого зигзага принадлежат одной плоскости, зигзаги симметричны относительно центра связи в молекуле иода. Расстояние  $I(4) \dots I(5)$  намного больше ( $3,444 \text{ \AA}$ ), чем в среднем характерно для изолированных пентаиодид-анионов ( $3,147 \text{ \AA}$ ) [ 1 ], однако оно намного меньше, чем наблюдаемые контакты между стыкующимися триодид-анионами. Угол в зигзаге  $I(3)-I(4)-I(5)$  составляет  $80,44^\circ$ . Таким образом, молекула иода участвует в галогенной связи, где донором электронной плотности выступает терминальный атом триодид-аниона. Наблюдаются сокращенные контакты между терминальными атомами триодид-анионов, которые принадлежат соседним зигзагам. Таким образом, еще один иодный мотив в данном кристалле может быть описан как континуальная стыковка триодид-анионов, при которой наблюдаются сокращенные контакты  $I \dots I$  длиной  $3,864 \text{ \AA}$  между терминальными атомами триодид-анионов. В случае структуры **2** наблюдается более выраженное различие между длинами связей  $I(2)-I(3)$  и  $I(3)-I(4)$  в триодид-анионе. Разность в длинах связей составляет  $0,075 \text{ \AA}$ , в то время как для структуры **1** —  $0,031 \text{ \AA}$ .

В органических кристаллах полииодидов из серии  $I_{2n+2}^{2-}$  в роли катиона могут выступать либо одна, либо две частицы. В первом случае сравнительно распространены алкил-диаммониевые соли, описанные в работах [ 14, 19 ]. В исследуемых кристаллах **1** и **2** катионами являются энантиомеры 1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния.

Для получения представлений о том, какие взаимодействия в кристаллах характерны для полииодидов, имеющих в своем составе при неизменном органическом катионе анионы различной стехиометрии, были проанализированы выборки C,H,N,S,I-содержащих структур из кристаллографической базы данных CSD v.5.33 [ 20, 21 ]. Условия формирования выборок исключали присутствие в кристаллах иных молекул, кроме органического катиона и три- или полииодид-аниона. Исключалось рассмотрение металлоорганических соединений и нейтральных комплексов с молекулярным иодом. Таким образом, достигались условия поиска, ведущие к наибольшему сходству выбираемых соединений сравнения с исследуемыми соединениями **1** и **2**.

Мы предположили, что наиболее близкими к соединениям **1** и **2** по своей возможности образовывать разные упаковки с разными полииодид-анионами могут оказаться гетероциклические катионы, содержащие в своем составе только атомы C, H, N, S. Однако обнаружено, что в кристаллографической базе данных имеются сведения только о трех органических катионах такого состава, каждый из которых может образовывать как триодид, так и полииодид с большим содержанием атомов иода в своем составе. Среди органических катионов, содержащих только атомы C, H, S, такие полииодиды встречаются только для производных тетратиофульвалена. Наибольшее количество — 14 поливариантных упаковок с три- и полииодидами разной стехиометрии обнаруживается для только C,H,N-содержащих катионов. Среди них распространены соли алкил- и ариламмония и алкилзамещенных уротропиния. Данные о соединениях сравнения, их брутто-формулы и ссылки на первоисточники занесены в табл. 3.

Из анализа данных табл. 3 следует, что алкил- и ариламмониевые полииодиды чаще других встречаются в виде или триодидов, или пентаиодидов. В отличие от них, для C,H,N,S-содержащих катионов чаще наблюдается возможность встретить их как в виде триодида, так и в виде соли комплексного иона, включающего в своем составе молекулярный иод, например в виде окта- или гептаиодида.

Для триодида 1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния **1** не обнаруживается сокращенных контактов между атомами катионов, также не взаимодействуют между собой соседние триодид-анионы (минимальное расстояние  $I \dots I$   $4,900 \text{ \AA}$ ). Между атомом ковалентно связанного иода в гетероциклическом катионе и атомами триодид-аниона также наблюдаются сравнительно длинные межъядерные расстояния  $I \dots I-C$  ( $4,045$  и  $4,182 \text{ \AA}$ ). Таким образом, взаимодействия между триодид-анионом и катионом дигидротиазолохинолиния реализуются в основном за счет контактов  $I \dots N$ . Только один из таких контактов  $I \dots N-C_{Ar}$  имеет длину, меньшую суммы ван-дер-ваальсовых радиусов  $3,175 \text{ \AA}$ . Он сформировался между центральным атомом иода в триодид-анионе и атомом водорода хинолинового кольца.

Структуры, образующие упаковки с полииодидами различного строения

№ п/п	Обозначение	Формула	Список лит-ры	№ п/п	Обозначение	Формула	Список лит-ры
1	AZADPI01*	$2(C_7H_{15}N_4^+), I_8^{2-}$	[ 22 ]	11	ZIVXEH	$C_{14}H_{16}N^+, I_3^-$	[ 33 ]
	BIWLEY01	$C_7H_{15}N_4^+, I_3^-$	[ 23 ]		ZIVXIL	$3(C_{14}H_{16}N^+), 2(I_5^-), \Gamma, I_2$	[ 33 ]
2	DOVJOO	$2(C_{14}H_{18}N_{22}^+), 2(I_5^-), 2(I_3^-)$	[ 24 ]		ZIVXOR	$2(C_{14}H_{16}N^+), 2(I_5^-), I_2$	[ 33 ]
	DOVJUU	$C_{14}H_{18}N_{22}^+, 2(I_3^-)$	[ 24 ]		ZIVXUX	$2(C_{14}H_{16}N^+), 2(I_7^-), I_2$	[ 33 ]
3	DULZIT01	$C_4H_{12}N^+, I_3^-$	[ 25 ]	12	LOQMEK	$C_{38}H_{82}N_{22}^+, 2(I_3^-)$	[ 34 ]
	DULZIT03	$C_4H_{12}N^+, I_3^-$	[ 26 ]		LOQMIO	$C_{38}H_{82}N_{22}^+, 2(I_5^-)$	[ 34 ]
	DULZOZ01	$C_4H_{12}N^+, I_5^-$	[ 27 ]	13	NUTSOL	$C_{12}H_{30}N_{22}^+, 2(\Gamma), I_2$	[ 14 ]
4	FIQKUL	$(C_{15}H_{18}N^+)2n, n(I_3^-), n(I_5^-)$	[ 28 ]		NURSUR	$C_{12}H_{30}N_{22}^+, 2(I_5^-)$	[ 14 ]
	FIQLAS	$C_{15}H_{18}N^+, I_5^-$	[ 28 ]		NUTTAY	$C_{12}H_{30}N_{22}^+, 2(I_3^-)$	[ 14 ]
5	HILLET	$2(C_8H_{17}N_4^+), I_3^-, I_5^-$	[ 22 ]	14	RECKAL	$C_{12}H_{26}N_3^+, I_3^-$	[ 13 ]
	ZOYBEU	$C_8H_{17}N_4^+, I_3^-$	[ 29 ]		RECKEP	$C_{12}H_{26}N_3^+, I_5^-$	[ 13 ]
6	NAGNOY	$C_{12}H_{28}N^+, I_3^-$	[ 12 ]	15	CILHIO06	$C_{10}H_8S_8^+, C_{10}H_8S_8, I_3^-$	[ 35 ]
	NAGPAM	$C_{12}H_{28}N^+, I_3^-, 2(I_2)$	[ 12 ]		CILHIO35	$C_{10}H_8S_8^+, C_{10}H_8S_8, I_3^-$	[ 36 ]
7	NALGOW	$C_9H_{19}N_4^+, I_5^-$	[ 30 ]		DATREV01	$C_{10}H_8S_8^+, I_3^-, C_{10}H_8S_8$	[ 37 ]
	NALGUC	$C_9H_{19}N_4^+, I_7^-$	[ 30 ]		DATREV02	$C_{10}H_8S_8^+, I_3^-$	[ 38 ]
	ZOYBIY	$C_9H_{19}N_4^+, I_3^-$	[ 29 ]		DATRIZ01	$2(C_{10}H_8S_8^+), 2(I_3^-), 0.5(I_2)$	[ 39 ]
8	PAZPIP	$C_{11}H_{18}N^+, I_3^-$	[ 31 ]		DATRIZ02	$2(C_{10}H_8S_8^+), I_3^-, 0.5(I_8^{2-})$	[ 40 ]
	PAZPOV	$C_{11}H_{18}N^+, I_3^-, I_2$	[ 31 ]		FENTEX	$2(C_{10}H_8S_8^+), 2(I_3^-), 2(I_2)$	[ 41 ]
	PAZPUB	$C_{11}H_{18}N^+, I_3^-, 2(I_2)$	[ 31 ]	16	XIVBEJ	$2(C_8H_{11}N_4S_2^+), I_5^-, I_3^-$	[ 42 ]
	PAZQAI	$2(C_{11}H_{18}N^+), 2(I_5^-), 3(I_2)$	[ 31 ]		XIVBAF	$C_8H_{12}N_4S_2^{2+}, 2(I_3^-), I_2$	[ 42 ]
	PAZQEM	$C_{11}H_{18}N^+, I_5^-, 2(I_2)$	[ 31 ]	17	DUJGEU	$C_{26}H_{30}N_4S_{22}^+, 2(I_3^-)$	[ 43 ]
10	YIPYEB	$C_{10}H_9N_2^+, I_3^-$	[ 32 ]		DUJGIY	$C_{26}H_{30}N_4S_{22}^+, 2(\Gamma), 5(I_2)$	[ 23 ]
	YIPYOL	$(C_{10}H_9N_2^+)n, n(I_7^-)$	[ 32 ]	18	IGEDUT	$C_{11}H_{11}N_2S_2^+, I_3^-$	[ 44 ]
					NAKMET	$C_{11}H_{11}N_2S_2^+, I_3^-, 0.5(I_2)$	[ 45 ]

\* В случае, когда структура представлена в CSD виде одноименных записей с разными индексами, предпочтение отдавалось структуре с меньшим R-фактором.

В отличие от рассмотренной выше упаковки трииодида **1**, в структуре соединения **2** наблюдаются контакты I...H 3,055 Å с атомом водорода хинолинового цикла, с атомами водорода дигидроптиазолиевого цикла с расстояниями 3,073 и 3,174 Å. Все три контакта образованы одним из терминальных атомов иода в трииодид-анионе. Этот же атом иода участвует во взаимодействиях с ковалентно связанным иодом в катионе (3,886 Å) и с терминальным атомом соседнего трииодид-иона (3,864 Å). В итоге, в кристалле оказываются сформированными так называемые NaI<sub>3</sub>-взаимодействия [ 46 ], когда три атома галогена образуют практически равнобедренный треугольник. Кроме того, центральный атом трииодид-аниона в соединении **2** имеет сокращенные контакты I(3)...S. Такие взаимодействия, как и единственный в структуре **1** сокращенный контакт I(1)...H, реализуются за счет электрон-избыточной области в экваториаль-

ной зоне центрального атома триодид-аниона. Такие взаимодействия иода не относятся к галогенным связям [7], так как в данной ситуации не соблюдается условие ориентации  $\sigma$ -дырки иода на область локализации электронных пар или пониженных значений электростатического потенциала электрон-донорных фрагментов. Среди рассматриваемых нами соединений из табл. 3, в которых встречается Z — зигзагообразный комплексный анион  $[I_3^- \dots I - I \dots I_3^-]$ , именно центральный атом триодид-аниона часто имеет сокращенные контакты I...S и I...H с органическим катионом.

### ВЫВОДЫ

Выполнено сравнение новых кристаллических структур, в которых катион 1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния проявляет способность образовывать соли как с триодид-анионом, так и с полииодид-анионом комплексного строения.

Присутствие молекулярного иода в структуре комплексного аниона  $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$  увеличивает количество сокращенных контактов между триодид-анионом и атомами дигидротиазолохинолиния. Молекулярный иод, приняв участие в формировании Z-образного комплексного аниона, не образует сокращенных контактов с гетероциклом.

На фоне огромного структурного разнообразия органических полииодидов в кристаллографической базе данных CSD v.5.33 среди C,H,N,S,I-содержащих соединений встречается сравнительно небольшое число записей, характеризующих структуры, когда один и тот же катион образует разные полииодиды за счет включения молекулы иода в свой состав.

В отличие от C,H,N-содержащих катионов, чаще встречающихся в виде три- и пентаиодидов, C,H,N,S-содержащие катионы проявляют способность кристаллизоваться как в виде трииодида, так и в виде комплексного полииодида, содержащего в своем составе молекулярный иод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Svensson Per H., Kloo L. // Chem. Rev. – 2003. – **103**, N 5. – P. 1649 – 1684.
2. Черновянц М.С., Бурькин И.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – № 9. – С. 1716 – 1727.
3. Lambrecht L.M., Packer S. et al. // J. Nuclear Medicine. – 1984. – **25**, N 7. – P. 800 – 804.
4. Kulkarni P.V., Arora V., Rooney A.S. et al. // Nuclear instruments and methods in physical research. – 2005. – **B241**. – P. 676 – 680.
5. Auffinger P., Hays F.A., Westhof E., Ho P.S. // PNAS. – 2004. – **101**, N 48. – P. 16789 – 16794.
6. Politzer P., Murraya J.S., Clark T. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – **12**. – P. 7748 – 7757.
7. Metrangolo P., Pilati T., Resnati G. // CrystEngComm. – 2006. – **8**. – P. 946 – 947.
8. Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P. // J. Mol. Model. – 2007. – **13**. – P. 291.
9. Metrangolo P., Meyer F., Pilati T., Resnati G., Terraneo G. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – **47**. – P. 6114 – 6127.
10. Otsuka M., Mori H., Kikuchi H., Takano K. // Comput. Theoret. Chem. – 2011. – **973**, N 1-3, 15. – P. 69 – 75.
11. Karpfen A. Theoretical Characterization of the Trends in Halogen Bonding Structure. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – P. 2 – 15.
12. Tebbe K.-F., Gilles T. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – **622**. – S. 1587.
13. Stegemann H., Oprea A., Nagel K., Tebbe K.-F. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1997. – **623**. – S. 89.
14. Abate A., Brischetto M., Cavallo G., Lahtinen M., Metrangolo P., Pilati T., Radice S., Resnati G., Rissanen K., Terraneo G. // Chem. Commun. – 2010. – **46**. – P. 2724 – 2726.
15. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефирова Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. – Киев: Наукова Думка, 1990.
16. Ким Д.Г. // Химия гетероцикл. соед. – 2008. – № 11. – С. 1664 – 1668.
17. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Crystallogr. – 1995. – **A51**. – P. 887 – 897.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. – 2008. – **64**. – P. 112.
19. Metrangolo P., Carcenac Y., Lahtinen M., Pilati T., Rissanen K., Vij A., Resnati G. // Science. – 2009. – **323**. – P. 1461 – 1464.
20. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.

21. *Cambridge Structural Database. Version 5.33. Universty of Cambridge, UK.*
22. *Grafe-Kavoosian A., Nafepour S., Nagel K., Tebbe K.-F. // Z. Naturforsch B: Chem. Sci. – 1998. – 53. – S. 641.*
23. *Hon P.K., Mak T.C.W., Trotter J. // Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. – 1982. – 158. – S. 213.*
24. *Privalov T., Boschloo G., Hagfeldt A., Svensson P.H., Kloo L. // J. Phys. Chem. C. – 2009. – 113. – P. 783.*
25. *Bakshi P.K., James M.A., Cameron T.S., Knop O. // Canad. J. Chem. – 1996. – 74. – P. 559.*
26. *Ishigami H., Sumita M., Tsunashima Y., Hori T., Sato S., Shiro M. // J. Korean Phys. Soc. – 2003. – 42. – P. 1237.*
27. *Filguieras C.A.L., Horn Junior A., Skakle J.M.S., Wardell J.L. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2001. – 57. – P. o338.*
28. *Tebbe K.-F., Loukili R. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1999. – 625. – S. 820.*
29. *Tebbe K.-F., Farida T., Stegemann H., Fullbier H. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – 622. – S. 525.*
30. *Tebbe K.-F., Nagel K. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – 622. – S. 1323.*
31. *Tebbe K.-F., Loukili R. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1998. – 624. – S. 1175.*
32. *Tebbe K.-F., Bittner M. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1995. – 621. – S. 218.*
33. *Tebbe K.-F., Gilles T. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – 622. – S. 138.*
34. *Svensson P.H., Gorlov M., Kloo L. // Inorg. Chem. – 2008. – 47. – P. 11464.*
35. *Leung P.C.W., Emge T.J., Beno M.A., Wang H.H., Williams J.M., Petricek V., Coppens P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – 107. – P. 6184 – 6191.*
36. *Kobayashi H., Kawano K., Naito T., Kobayashi A. // J. Mater. Chem. – 1995. – 5. – P. 1681.*
37. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ.) (Proc. Nat. Acad. Sci. USSR) – 1986. – 286. – P. 637.*
38. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.). – 1987. – 32. – P. 901.*
39. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.). – 1986. – 31. – P. 455.*
40. *Beno M.A., Geiser U., Kostka K.L., Wang H.H., Webb K.S., Firestone M.A., Cadson K.D., Nuiiez L., Whangbo M.-H., Williamst J.M. // Inorg. Chem. – 1987. – 26. – P. 1912.*
41. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.). – 1986. – 31. – P. 1110.*
42. *Aragoni M.C., Arca M., Demartin F., Devillanova F.A., Garau A., Isaia F., Lippolis V., Verani G. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – 124. – P. 4538 – 4539.*
43. *Brooker S., Caygill G.B., Croucher P.D., Davidson T.C., Clive D.L.J., Magnuson S.R., Cramer S.P., Ralston C.Y. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3113 – 3121*
44. *Amoedo-Portela A., Carballo R., Casas J.S., Garcia-Martinez E., Gomez-Alonso C., Sanchez-Gonzalez A., Sordo J., Vazquez-Lopez E.M. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – 628. – S. 939 – 950.*
45. *Lago B., Amoedo A., Carballo R., Garcia-Martinez E., Vazquez-Lopez E.M. // Dalton Trans. – 2010. – 39. – P. 10076 – 10087.*
46. *Brezgunova M.E., Aubert E., Dahaoui S., Fertey P., Lebegue S., Jelsch C., Angyan J.G., Espinosa E. // Cryst. Growth Des. – 2012. – 12 (11). – P. 5373 – 5386.*