

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ
**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
3-ИОД-1,3-ДИНИТРОАЗЕТИДИНА (IDNAZ)**

**К.М. Большаков¹, А.А. Филиппов^{1,2}, Д.Б. Виноградов¹,
И.Д. Дельцов¹, А.А. Ларин¹, Л.Л. Ферштат¹**

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

E-mail: al_larin@ioc.ac.ru

Рентгенокристаллографические данные и детали уточнения.

Кристаллографические данные двух, синтезированных в ходе работы, структур **2** и **IDNAZ**, были депонированы в Кембриджской базе кристалло-структурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) с CCDC 2545164 и 2545173, соответственно.

Данные рентгеновской дифракции были собраны при температуре 100 К на дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенном зональным детектором HyPix6000HE (каппа геометрия, ω -сканирование), с использованием монохроматизированного Мо K α -излучения. Данные об интенсивности были интегрированы и скорректированы с учетом поглощения и затухания с помощью программы CrysAlispro [1]. Структура была решена прямыми методами с использованием SHELXT [2] и уточнена по F2 с использованием SHELXL-2018 [3] в программе OLEX2 [4]. Положения всех атомов были найдены по разностной карте электронной плотности. Атомы были уточнены с помощью отдельных анизотропных (неводородные атомы) или изотропных (атомы водорода) параметров смещения.

Литература для рентгенокристаллографических данных

1. CrysAlisPro. Version 1.171.43. *Rigaku Oxford Diffraction*, 2024.
2. G. M. Sheldrick. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* **2015**, A71(1), 3-8. <http://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
3. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**, C71(1), 3-8. <http://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
4. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42(2), 339-341. <http://doi.org/10.1107/S0021889808042726>

Таблица S1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур 2 и 3.

Номер структуры	2	3
Брутто-формула	C ₇ H ₁₃ I N ₂ O ₂	C ₃ H ₄ I N ₃ O ₄
Молекулярная масса	284.09	272.99
Температура	100.00(10) К	99.99(10) К
Длина волны	0.71073 Å	0.71073 Å
Кристаллическая система	Орторомбическая	Триклинная
Пространственная группа	Pbcm	P 1
Параметры элементарной ячейки	a = 9.1239(2) Å b = 11.0644(3) Å c = 9.9012(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 8.43857(12) Å b = 9.46732(13) Å c = 9.73520(9) Å α = 105.7590(10)° β = 91.1666(10)° γ = 105.2213(13)°
Объем	999.53(5) Å ³	718.731(17) Å ³
Z	4	4
Плотность (рассчитанная)	1.888 г/см ³	2.523 г/см ³
Коэффициент поглощения	3.171 мм ⁻¹	4.428 мм ⁻¹
F(000)	552	512
Размер кристалла	0.39 x 0.09 x 0.05 мм ³	0.51 x 0.37 x 0.23 мм ³
Тета-диапазон для сбора данных	2.232 до 35.875°	2.184 до 35.144°
Диапазоны значений	-13 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 16, -14 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, - 15 ≤ l ≤ 15
Общее число отражений	8258	39877
Независимые отражения	2201 [R(int) = 0.0280]	6122 [R(int) = 0.0374]
Наблюдаемые отражения	1986	5671
Полнота до тета = 25.242°	99.8 %	100.0 %
Поправка на поглощение	Гауссиан	
Макс. и мин. пропускание	1.000 и 0.560	1.000 и 0.176
Метод уточнения	Полноматричный метод наименьших квадратов по F ²	
Данные / ограничения / параметры	2201 / 0 / 91	6122 / 0 / 231
Соответствие по F ²	1.073	1.145
Итоговые R-индексы [I > 2 сигма(I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0652	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0583
R-индексы (по всем данным)	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0665	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0593
Остаточная электронная плотность (наибольший и наименьший пик)	2.382 и -1.092 е. Å ⁻³	1.761 и -1.148 е. Å ⁻³

2. ИК-спектры полученных соединений

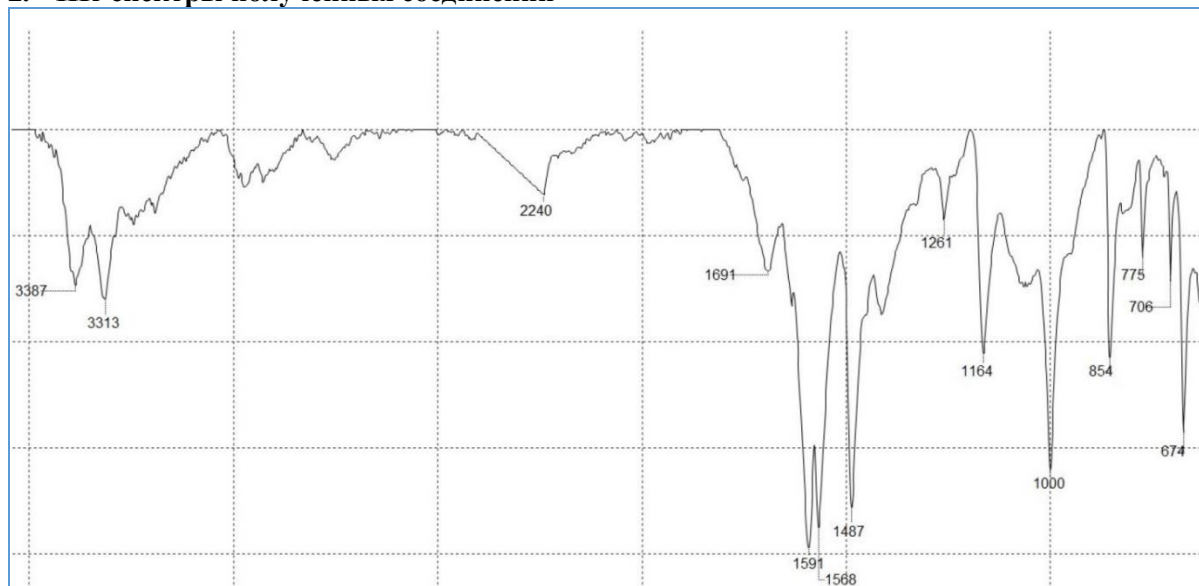


Рис. S1. ИК-спектр соединения 2

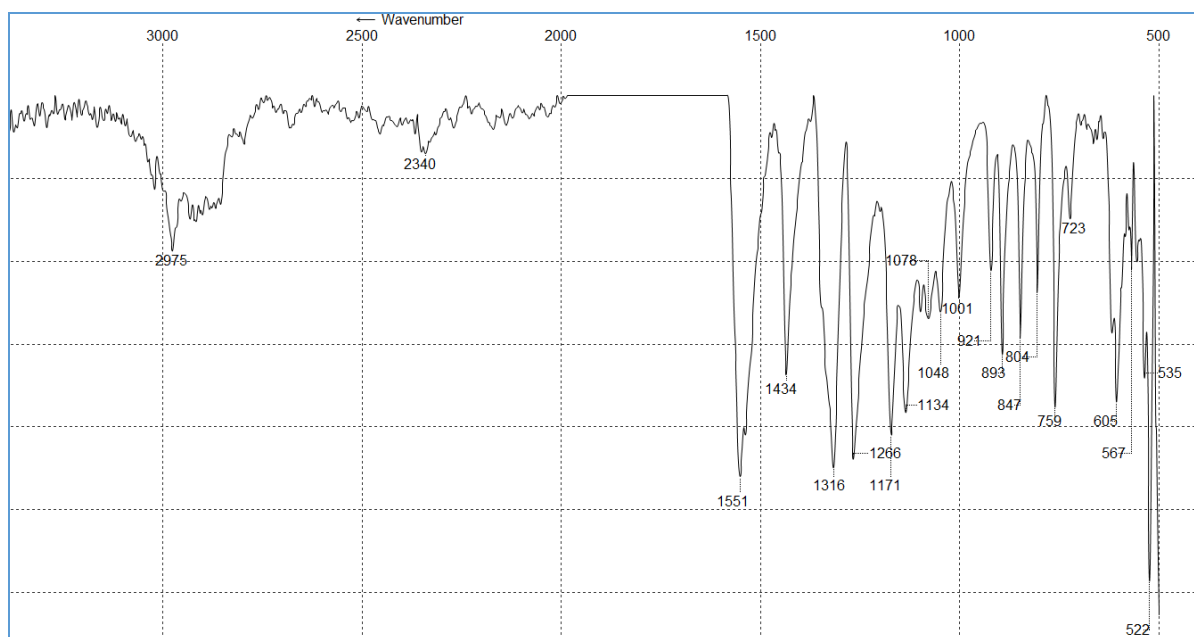


Рис. S2. ИК-спектр соединения 3 (IDNAZ)

3. Масс-спектр электронного удара (EI-MS)

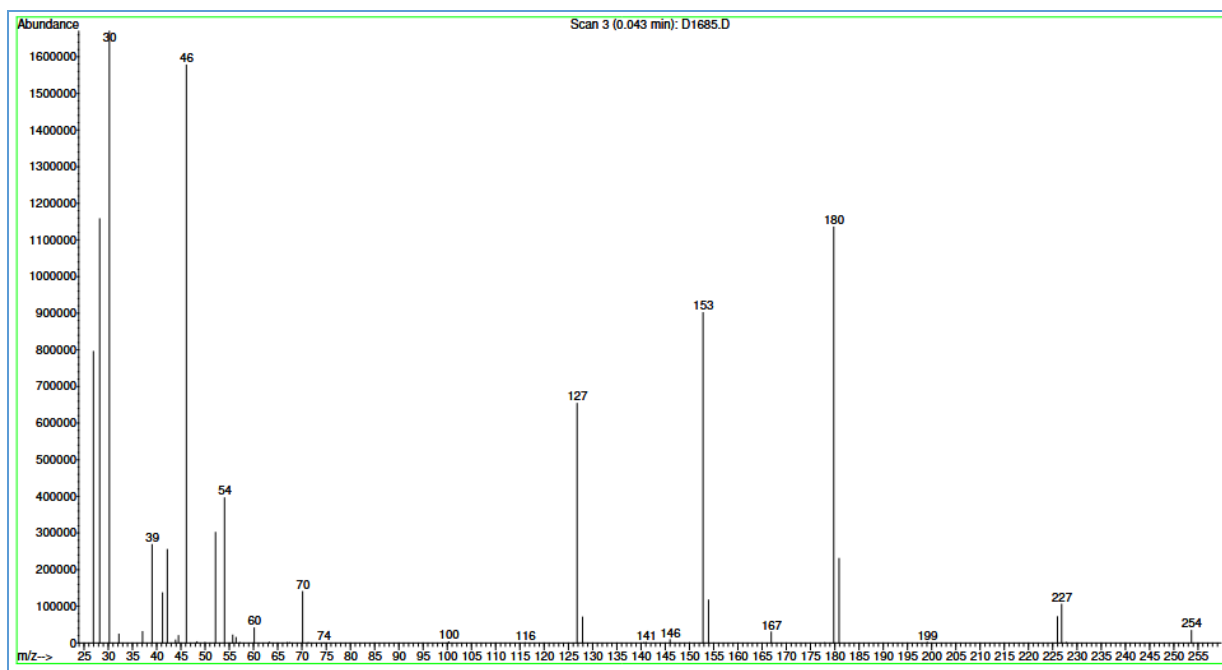


Рис. S3. Масс-спектр электронного удара (70 эВ) для соединения 3.

4. ^1H , ^{13}C , ^{14}N ЯМР-спектроскопия

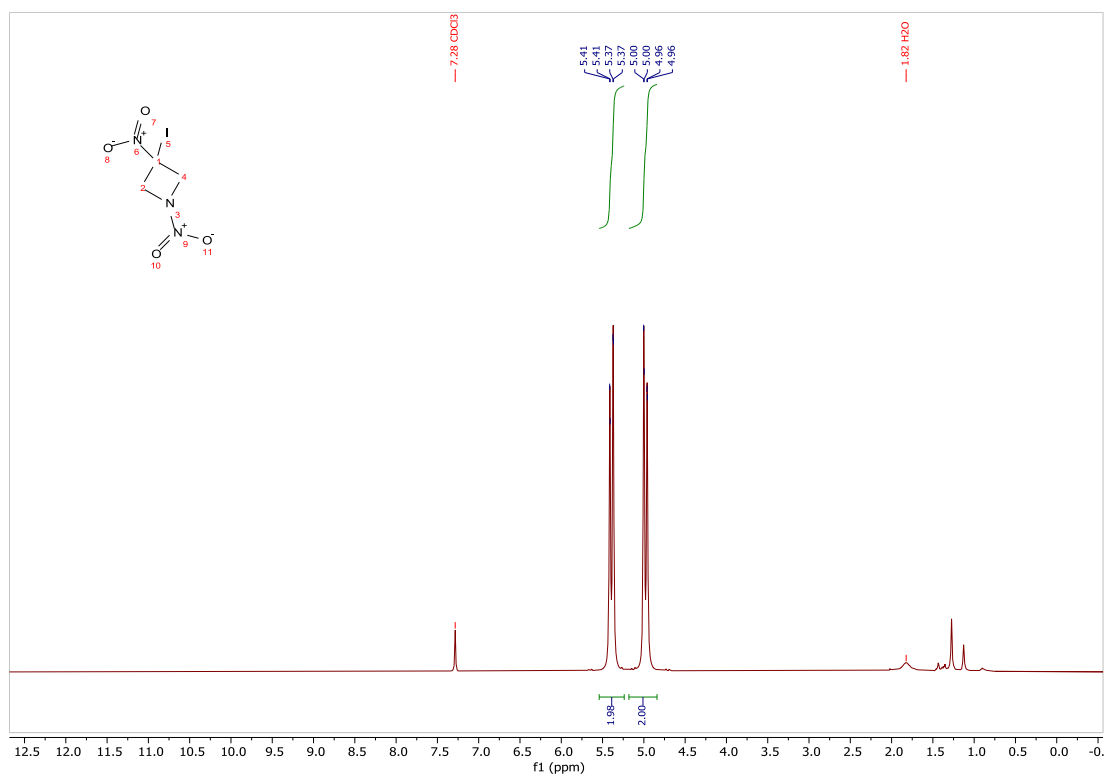


Рис. S4. ^1H ЯМР спектр для соединения 3 в CDCl_3 (300 МГц)

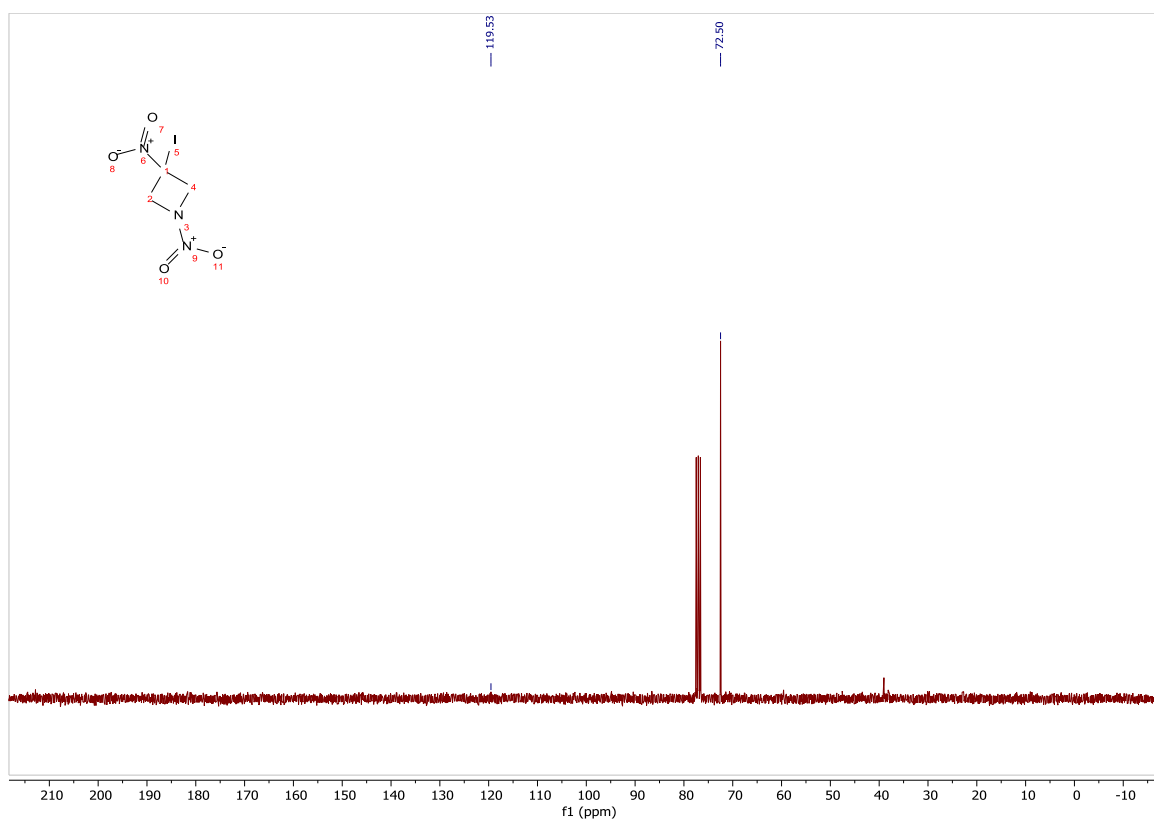


Рис. S5. ^{13}C ЯМР спектр для соединения **3** в CDCl_3 (76 МГц)

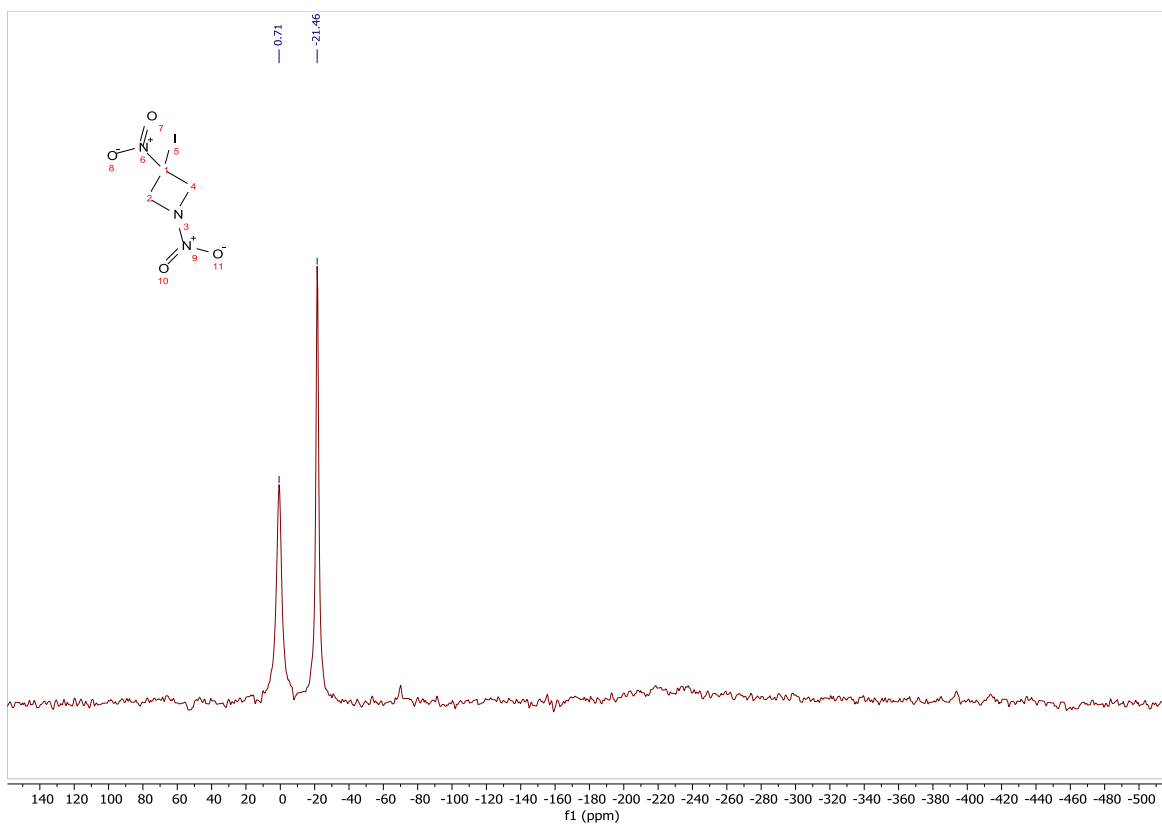


Рис. S6. ^{14}N ЯМР спектр для соединения **3** в DMSO-d_6 (22 МГц)

5. Оценка энтальпии образования

Энтальпию образования в твердой фазе ($\Delta H_{f, \text{solid}}^0$) IDNAZ оценивали с помощью эмпирической зависимости [1] энтальпии сублимации и температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) по уравнению:

$$\Delta H_{\text{обр, тв}}^0 = \Delta H_{\text{обр, газ}}^0 - 188T_{\text{пл}}$$

Расчет энтальпии проводили методом DFT с использованием программного комплекса Orca 6.0.1 [2] с использованием функционала плотности ω B97X [3], базисного набора def2-TZVP [4] и коррекции дисперсии D3BJ [5]. Энтальпию образования в газовой фазе ($\Delta H_{\text{обр, газ}}^0$) оценивали методом атомизации по уравнению:

$$\Delta H_{\text{обр, газ}}^0 = \Sigma H_{\text{атом}} - \Sigma \Delta_f H_{\text{атом}} - \Sigma D_0$$

где

$$\Delta_f H_{\text{атом}} = \Delta_f H_{0\text{K}} - \Delta \Delta H$$

$$\Sigma D_0 = \Sigma H_{\text{атом, } \omega\text{B97X/def2-TZVP}} - H_{\text{мол, } \omega\text{B97X/def2-TZVP}}$$

где $\Delta_f H_{0\text{K}}$ – эмпирическая энтальпия образования атома при 0 К; $\Delta \Delta H$ – разность энтальпии образования атома при 0 К и стандартной энтальпии образования; $H_{\text{атом, } \omega\text{B97X/def2-TZVP}}$ – рассчитанная энтальпия атома; $H_{\text{мол, } \omega\text{B97X/def2-TZVP}}$ – рассчитанная энтальпия молекулы. Величины $\Delta_f H_{0\text{K}}$, $\Delta \Delta H$ и $H_{\text{атом, } \omega\text{B97X/def2-TZVP}}$ представлены в Таблице 14.

Таблица S2.

	$\Delta_f H_{0\text{K}}$, ккал/моль	$\Delta \Delta H$, ккал/моль	$H_{\text{атом, } \omega\text{B97X/def2-TZVP}}$ <i>hartree</i>
H	51,63	1,01	-0,500991
C	169,98	0,25	-37,786156
N	112,53	1,04	-54,522462
O	58,99	1,04	-74,991202
I	47,35	0,10	-297,7653072

Рассчитанные величины $H_{\text{мол, } \omega\text{B97X/def2-TZVP}}$, $\Delta H_{\text{обр, газ}}^0$ и $\Delta H_{\text{обр, тв}}^0$ для IDNAZ представлены в Таблице 15.

Таблица S3.

$H_{\text{мол, } \omega\text{B97X/def2-TZVP}}$, <i>hartree</i>	$\Delta H_{\text{обр, газ}}^0$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{обр, тв}}^0$, ккал/моль
-879,6975536	-395,07	-415,48

Литература для расчетных данных по энтальпиям

- [1] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales, D. H. William. Empirical Correlations between Thermodynamic Properties and Intermolecular Forces. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(18), 5013–5015. <https://doi.org/10.1021/ja00123a001>.
- [2] F. Neese. Software Update: The ORCA Program System—Version 6.0 // *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2025, 15: e70019. <https://doi.org/10.1002/wcms.70019>.
- [3] J.-D. Chai, M. Head-Gordon. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals // *J. Chem. Phys.*, 2008, 128(8):084106. <https://doi.org/10.1063/1.2834918>.
- [4] F. Weigenda, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 3297-3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>.
- [5] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.*, 2011, 32, 1456-1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.