

**D. Bakytov^{1,2*}, A.S. Kurmanbekov², R.A. Islamov², N.A. Paretskaya²,
R.A. Tamazyan³, S.Zh. Tokmoldin¹, K.S. Martirosyan⁴, A.I. Ilin²**

¹K.I. Satpayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan;

²Scientific Center for Anti-Infectious Drugs, Almaty, Kazakhstan;

³The foundation “Research Center for Advanced Technologies”, Yerevan, Armenia;

⁴The University of Texas Rio Grande Valley, Texas, USA

*E-mail: bakytovdaulet@gmail.com

POTASSIUM COMPLEXATION WITH IODINE AND CERTAIN ORGANIC LIGANDS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF GENERATED COMPOUNDS

Abstract. Potassium cations are coordinated predominantly by oxygen atoms of carbonyl, hydroxyl, and ether groups. Complexes with cyclodextrins and crown ethers can serve as an example. The halogens are equally interesting, and iodine in particular. Triiodide $[K]^+[I_3]$ is the well-known and simple complex between potassium and iodine. The uniqueness of iodine lies in the ability to form long, almost infinite polyiodide chains (I ... I-I). Their electronic structure allows us to consider them as molecular conductors and semiconductors of electric current. The thermoelectric voltage potential is higher for the cyclodextrin-triiodide compound than that of for semiconductors. Potassium iodide in combination with organic molecules forms a new class - semi-organic substances. The presence of a chiral organic molecule determines their optical activity. The inclusion of potassium iodide enhances the nonlinear optical properties of crystal structures.

Keywords: Potassium iodide, triiodide, polyiodide, coordination compound, ligand.

Cations of alkali metals of sodium and potassium are expanded in all living organisms being components of nonspecific buffer systems. These cations fulfill the function of cofactors in enzymes, provide electrical potential of cells and transport of substances. Sodium and potassium cations are more often coordinated by oxygen atoms, which are part of the carbonyl, ether and hydroxyl groups of different ligands [1]. Of considerable interest are compounds in which metals can also be coordinated by other electronegative elements, for example iodine. Due to the large ionic radius and the removal of the electron shells from the nucleus, the iodine anion is easily polarized and is able to form one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional polyiodides [2]. Thus, as a result of the interaction of potassium iodide and iodine, the simple complex KI_3 ($I_2+KI \rightarrow [K]^+[I_3]$) is formed. This complex is the basis of many pharmaceuticals. Therefore, coordination compounds, including potassium atoms and different organic molecules, are of great interest from the point of view of the diversity of their physical and pharmaceutical properties. In particular, interesting properties are revealed if biologically active ligands: amino acids, peptides and carbohydrates participate in the coordination compound as organic molecules. In connection with the great scientific interest in such compounds, the aim of this article was to analyze the existing data on the coordination compounds of potassium, iodine and some organic ligands.

Among the coordination compounds of potassium, a special class of substances with the participation in the formation of halide or polyhalide structures is allocated [2]. The variety of pharmaceutical and physical properties of these compounds can be initiated, on the one hand, with the peculiarities of

interactions of potassium cations with special atoms of organic molecules and halogen polyanions, and, on the other hand, with a variety of crystal structures of these compounds.

In recent years, the coordination compounds with the formation of multi-nuclear structures, especially with heterometallic clusters, have acquired special significance in connection with their intriguing molecular architecture and biological properties [3-5]. Integration of alkali metal ions into heterometallic clusters can lead to new materials with possible application in magnetic ordering, catalytic and biological recognition [6-7]. Cations of alkali metals deserve great attention of researchers because of their low polarizability and variable coordination numbers, which makes it possible to construct polymer stable structures with a predominant ability of selective ion transport [8]. Analysis of literature data shows that chelating ligands containing O- and N- donors tend to coordinate between transition metals and alkali metals, along with other linking groups [9-12]. Complexes of transition and alkaline metals are of paramount importance for the development of chemotherapeutic drugs and the creation of tools for molecular biology for the chemical modification of proteins and nucleic acids [13-16]. A vivid example of a multi-nuclear structure is the complex of Ni₃-K and ligands of L-proline (figure 1), showing antimicrobial activity. The most interesting feature of this stellar complex is that it is the first example of a heterometallic cluster in which alkali metal cations are connected by three water molecules with six transition metal ions [3].

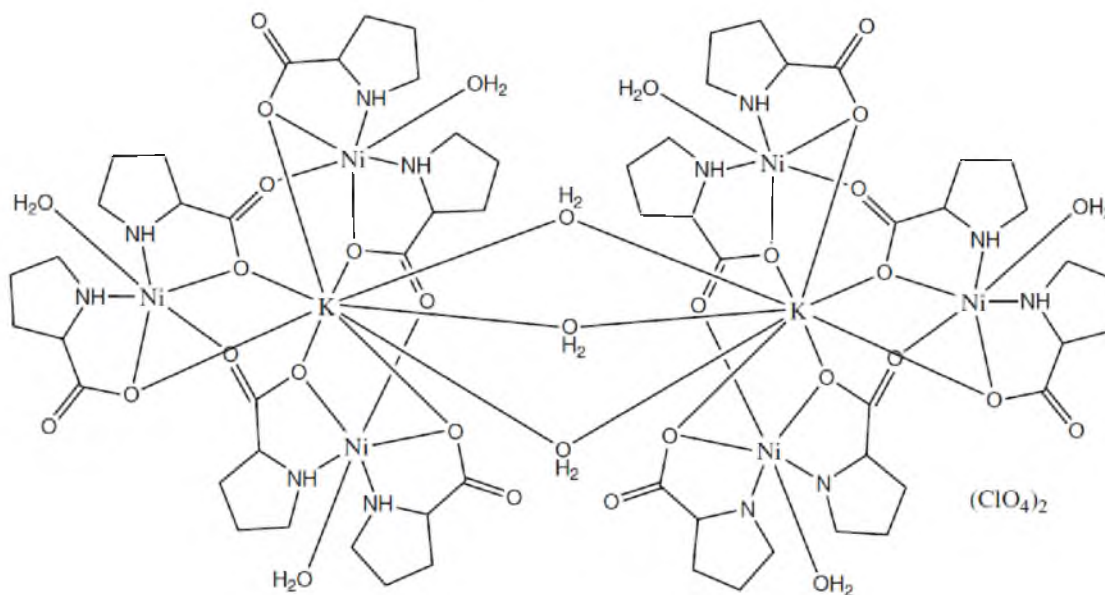


Figure 1 - The heterometallic complex Ni₃-K [3]

The ionic potassium radius provides a variety of coordinations, from octahedral to decahedral or more. For example, in the structure of betaine potassium bromide dihydrate (C₅H₁₁NO₂)•KBr•2H₂O, potassium cations are coordinated by octahedral O atoms and two water molecules [17]. Depending on the temperature near 150 K, a structural phase transition occurs, but no pyroelectric effect was observed in the temperature range 10-300 K, and this compound belongs to the family of dielectrics with the general formula Bet•KX (where, X = Cl, Br, I) [17,18].

In the structures (xanthotoxin)₂•KI₃ and (glycine)₄•KI₃ the crystal structure in addition to organic molecules contains potassium cations and triiodide anions. In both structures, the potassium cations are coordinated only by the oxygen atoms of the ligands, and the anions of the triiodide are located in the cavities of the structures, providing compensation for the positive charge of the cations. In the structure (xanthotoxin)₂•KI₃, the potassium cations are coordinated by the octahedral six oxygen atoms of the xanthotoxin molecules, and in the (glycine)₄•KI₃ structure, potassium ions are encapsulated in a distorted Archimedean antiprism of eight oxygens of glycine molecules [19]. The KI₃/KI₅ complex of the valinomycin antibiotic is another example of a potassium polyhalide compound with a peptide organic

ligand, where the cation K is coordinated by the octahedrally six oxygen atoms of the ligand molecules. Six hydrogen bonds involving amide nitrogen atoms and carbonyl oxygen atoms form a belt around the molecule [20]. Therefore, valinomycin affects the highly specific transport of potassium ions through the cell membrane, which is used in scientific research [21].

Macrocyclic compounds - crown-ethers form stable complexes with alkali metals (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}). In simple ethers, which are weak Lewis bases, sodium and potassium cations are poorly coordinated by oxygen, whereas during the formation of a cycle, metal ions bind more strongly (figure 2).

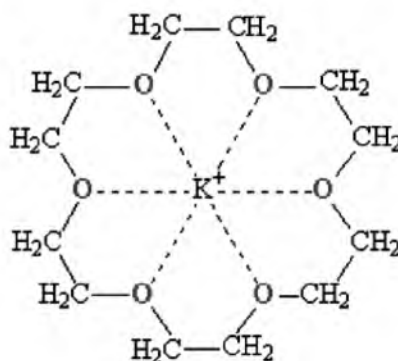


Figure 2 - 18-Crown-6 with coordinated potassium ion

This structure models some antibiotics - ionophores (valinomycin, nigerichin, monensin, salinomycin, gramicidin), which bind the alkali metal cation by the same principle and transport through the cell membrane [21-23].

Chiral crown-ethers are also interesting objects for researchers because of their selective complexation with optically active amino acids or glycosides. The molecular structure of the crown-ether complex containing alpha-beta-glucopyranoside as a chiral moiety with an iodide, is described in [22-24].

The potassium salts of the para-tert-butylcalix[6]arene derivatives of p-bromophenylalanine, in solid form sufficiently large octameric voids, which were detected by X-ray diffraction analysis [25]. The study of self-organizing molecular capsules and molecular cells is an attractive part of supramolecular chemistry [26-28]. These compounds can serve as molecular containers for the inclusion of guest molecules, are used to isolate unstable intermediates [29-31], selective recognition of guest molecules [32-33], and the activation of chemical reactions [34-35]. In the process of self-assembly, the formation of hydrogen bonds and metal coordination play an important role in the creation of unique capsular structures that are large in size. The potassium salt derivatives of p-t-butylcalix[6]-arene and p-bromophenylalanine in the solid state form a new design of octameric capsular structures. In a crystal rich in potassium ions, the driving force of self-organization is coordination and ionic bonds between amino acid residues and potassium ions [25].

Coordination compounds of halides or potassium polyhalides with the participation of saccharides or cyclic polysaccharides as ligands are another interesting name for the semi-organic compounds. Cyclodextrins (CD) are truncated cone-shaped cyclic oligosaccharides, composed of six, seven, eight alpha-1,4-linked D-glucose. They have hydrophobic cavities and primary hydroxyl groups on the narrow sides of macrocycles (heads), as well as secondary hydroxyl groups on the other sides (tail). This deserves special attention, since CDs are able to form stable inclusion complexes with various organic compounds as guest molecules [36,37]. In the crystalline structures, CD molecules often form channels, bonding to each other by weak hydrogen bonds [38]. The size of the channels is determined by the modification of cyclodextrin molecules (alpha, beta or gamma). For example, in the structure $(\beta\text{-CD})_2 \cdot \text{KI}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a sufficiently wide channel allows the zigzags of polyiodide I_7^- to adapt to the conformation of the channel and to merge in it [39]. The crystal structures of the inclusion complex gamma-cyclodextrin•12-crown-4•LiSCN ($\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40} \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot 1/3(\text{LiSCN}) \cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$) and the inclusion complex gamma-cyclodextrin•12-crown-4•KCl ($\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40} \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot 1/3(\text{KCl}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) are described in [40]. Three molecules of gamma-cyclodextrin are folded along the fourth-order rotation axis and form a channel-type structure. The impressive size of gamma cyclodextrins allows them to include a sufficiently voluminous 12-crown-4

molecule with a suitable orientation. These inclusion complexes exhibit a selective inclusion of ions due to the interactions of cations, crown-ethers and cyclodextrins. For example, due to unusually long distances of $\text{Li}^+\text{-O}$ and short contacts between 12-crown-4 and gamma-CD molecules in $(\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40}\cdot\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\cdot 1/3(\text{LiSCN})\cdot 7,7\text{H}_2\text{O})$, normal $\text{K}^+\text{-O}$ distances and short gamma-CD contacts in $(\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40}\cdot\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\cdot 1/3(\text{KCl})\cdot 9\text{H}_2\text{O})$, it can be assumed that the compound with lithium is less stable than with the potassium [40].

Thermoelectrochemical elements (TEC) convert thermal energy into electrical potential with an applied temperature difference between two electrodes [41]. It has been shown experimentally that the coordination compound of potassium triiodide and cyclodextrins can be a component of thermoelectrochemical elements [41, 42], having a potential for creating a thermoelectric voltage an order of magnitude higher than semiconductor materials. In the capacity of a redox-active guest molecule, triiodide is used, since α -CD exhibits an effective host-guest inclusion with this moderately hydrophobic anion of I_3^- [43,44]. The supramolecular thermoelectrochemical phenomenon is based on the inclusion-dependent and potential of the oxidation-reduction pair I_3^- in the host molecule (cyclodextrin).

Potassium iodide in combination with organic substances also forms new semi-organic materials with nonlinear optical properties. For example, thiourea with potassium iodide forms heat-stable $\text{K}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4\text{I}$ crystals with a second harmonic generation (SHG) efficiency higher than that of KDP [45].

Inclusion of iodine and triiodide in polymers increases the electrical conductivity of complexes of monosubstituted polyacetylenes (up to $0^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [46]. Polyiodides have a weak photoactivity, however, polarization can be enhanced by interaction with 3-thiophenemethylamine. As a result, a long chain of polyiodide is formed: $(-\text{NH}_3\cdot\text{I}\dots\text{I}\text{-I}; -\text{H}\dots\text{I}\text{-I})$. When the quantum of light is absorbed by iodine, excitons are formed which are ionized in an electric field. Electrons can be transmitted along the polyiodide chain, since the distance between ions becomes shorter than the van der Waals radius [47,48]. This makes it possible to obtain new materials in which molecules of the polyiodide act as electrical current conductors.

Analysis of literature data on coordination compounds of potassium polyiodide shows that, despite the existing interest in the physical and biological properties of these compounds, they still remain a poorly studied class of substances. One expects that a suitable choice of components will allow to obtain new materials with properties of interest to us.

REFERENCES

- [1] Vařák M, Schnabl J. (2016) Sodium and potassium ions in proteins and enzyme catalysis, *Met Ions Life Sci*, 16:259-290. DOI: 10.1007/978-3-319-21756-7_8
- [2] Svensson PH, Kloo L. (2003) Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems, *Chem Rev*, 103:1649-1684. DOI: 10.1021/cr0204101
- [3] Nagasubramanian S, Jayamani A, Thamilarasan V, Aravindan G, Ganysan V, Sengottuevelan N. (2014) Heterometallic trigonal cage-shaped dimeric Ni_3K core complex of L-proline ligand: Synthesis, structural, electrochemical and DNA binding and cleavage activities *J Chem Sci*, 126:771-781. DOI: 10.1007/s12039-014-0617-9
- [4] Zhang Y-Y, Liu S-X, Du K-K, Xue M-X. (2010) A 3D-diamond-like coordination network of lead(II) complex: Synthesis, structure and luminescent property, *Inorg Chem Commun*, 13:641-644. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.03.008
- [5] Guo Y-N, Xu G-F, Gamez P, Zhao L, Lin S-Y, Deng R-P, Tang J-K, Zhang H-J. (2010) Two-step relaxation in a linear tetranuclear dysprosium(III) aggregate showing single-molecule magnet behavior, *J Am Chem Soc* 132:8538- 8539. DOI: 10.1021/ja103018m
- [6] Koizumi S, Nihei M, Nakano M, Oshio H. (2005) Antiferromagnetic Fe^{III}_6 ring and single-molecule magnet $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_4$, *Wheel Inorg Chem*, 44:1208- 1210. DOI: 10.1021/ic0484203
- [7] Corazza F, Floriani C, Zehnder M. (1986) A non-symmetric di(benzenethiolato)cuprate(I) from the demetallation of N,N'-ethylenebis(acetylacetoniminato)copper(II), *J Chem Soc Chem Commun*:1270-1272. DOI: 10.1039/C39860001270
- [8] Lu J, Li F, Yuan D Q, Cao R. (2007) Assembly of two novel three-dimensional networks driven by Alkali metals with an irreversible structural conversion, *Polyhedron*, 26:2979-2986. DOI: 10.1016/j.poly.2007.01.057
- [9] Ray A, Rosair GM, Kadam R, Mitra S. (2009) Three new mono-di-trinuclear cobalt complexes of selectively and non-selectively condensed Schiff bases with N2O and N2O2 donor sets: Syntheses, structural variations, EPR and DNA binding studies, *Polyhedron*, 28:796-806. DOI: 10.1016/j.poly.2008.12.040

- [10] Metcalfe C, Thomas JA. (2003) Kinetically inert transition metal complexes that reversibly bind to DNA, *Chem Soc Rev* 32:215-224.
- [11] Yan A, Tong ML, Ji LN, Mao ZW. (2006) Double-strand DNA cleavage by copper complexes of 2,2'-dipyridyl with electropositive pendants, *Dalton Trans*, 17:2066- 2071. DOI: 10.1039/B516132K
- [12] Cheng-Yong Z, Jing Z, Yan B W, Cai XY, Pin Y. (2007) Synthesis, characterization and studies on DNA-binding of a new Cu(II) complex with N1,N8-bis(1-methyl-4-nitropyrrole-2-carbonyl)triethylenetetramine, *J Inorg Biochem*, 101:10-18. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2006.07.011
- [13] Leigh JKB, Jeffrey MZ. (2005) Metal complex–DNA interactions: from transcription inhibition to photoactivated cleavage, *Curr Opin Chem Biol* 9: 135-144. DOI: 10.1016/j.cbpa.2005.02.010
- [14] Shanta D, Pattubala ANR, Chakravarty AR. (2004) Intramolecular nucleophilic activation promoting efficient hydrolytic cleavage of DNA by (aqua)bis(dipyridoquinoline)copper(II) complex, *Dalton Trans*:697-698. DOI: 10.1039/B401383B
- [15] Raja A, Rajendiran V, Uma M P, Balamurugan R, Kilner C.A, Halcrow MA, Palanaidavar M. (2005) Copper(II) complexes of tridentate pyridylmethylethylenediamines: Role of ligand steric hindrance on DNA binding and cleavage, *J Inorg Biochem*, 99:1717-1732. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2005.05.014
- [16] Lei L, Murthy NN, Joshua T, Zakharov L, Glenn P, Arnold LR, Kenneth DK, Rokita SE. (2006) Targeted guanine oxidation by a dinuclear copper(II) Complex at single stranded/double stranded DNA junctions, *Inorg Chem*, 45:7144-7159. DOI: 10.1021/ic0605930
- [17] Andrade LCR, Costa MMR, Pinto F, Paixão JA, Almeida A, Chaves MR, Klöpperpieper A, Kristallogr Z. (2000) Crystal structure of betaine potassium bromide dihydrate, C₅H₁₁NO₂•KBr•2H₂O, *NCS* 215:537-538
- [18] Almeida A, Chaves MR, Agostinho Moreira J, Pinto F, Klöpperpieper A. (1998) Betaine potassium iodide dihydrate: a new compound of betaine, *J Phys Condens Matter*, DOI:10:L773-L777
- [19] Herbstein FH, Kapon M. (1980) Crystal structures of the triiodide salt-molecule complexes (Xanthotoxin)₂-KI₃ and (Glycine)₄-KI₃, *Zeitschrift für Kristallographie*, 153:73-78. DOI: 10.1524/zkri.1980.153.14.73
- [20] Neupert-Laves K, Dobler M. (1975) The Crystal structure of a K⁺ complex of valinomycin, *Helvetica Chimica Acta*, 58:442-442. DOI: 10.1002/hlca.19750580212
- [21] Pinkerton M, Steinrauf LK, Dawkins P. (1969) The molecular structure and some transport properties of valinomycin, *Biochem and Biophys Res Com*, 35:512-518. DOI: 10.1016/0006-291X(69)90376-3
- [22] Stoddart JF. (1979) From carbohydrates to enzyme analogues, *Chem Soc Rev (London)*, 8:85-142. DOI: 10.1039/CS9790800085
- [23] di Ceglie P, Gross B. (1979) Chiral crown ether synthesis by catalysis in a two phases system, *Synthesis*, 6:458. DOI: 10.1055/s-1979-28719.
- [24] Suwinska K, Pietraszkiewicz M, Lipkowski J. (1981) Synthesis and structure of a 1:1 complex of a chiral methyl 4,6-0-benzylidene-2, 3-0 (1,2-bis (ethoxyethoxy) -benzenediyl) - α ,d-glucopyranoside and potassium iodide, *J Mol Struct*, 75:121-127. DOI: 10.1016/0022-2860(81)85157-5
- [25] Tsukamoto K, Ohishi H, Hiyama Y, Maezaki N, Tanaka T, Ishida T. (2006) Self-assembled octameric cage constructed by the potassium salt of p-tert-butylcalix[6]arene p-bromophenylalanine derivative in the solid state, *Chem Commun*, 2006:3606-3608. DOI: 10.1039/B605555A
- [26] Conn MM, Rebek JJ. (1997) Self-assembling capsules, *Chem Rev*, 97:1647-1668. DOI: 10.1021/cr9603800.
- [27] Jasat A, Sherman JC. (1999) Carceplexes and hemicarceplexes, *Chem Rev*, 99:931-967. DOI: 10.1021/cr960048o
- [28] Warmuth R, Yoon J. (2001) Recent highlights in hemicarceplex chemistry, *Acc Chem Res*, 34:95-105. DOI: 10.1021/ar980082k.
- [29] Cram DJ, Tannerand ME, Thomas R. (1991) The Taming of cyclobutadiene, *Angew Chem Int Ed Engl*, 30:1024-1027. DOI: 10.1002/anie.199110241
- [30] Roachand P, Warmuth R. (2003) The Room-temperature stabilization of bicyclo[2.2.2]oct-1-ene and bicyclo[3.2.1]oct-1-ene, *Angew Chem Int Ed Engl*, 42:3039-3042. DOI: 10.1002/anie.200351120
- [31] Yoshizawa M, Kumazawa K, Fujita M. (2005) Room-temperature and solution-state observation of the mixed-valence cation radical dimer of tetrathiafulvalene, [(TTF)₂]⁺, within a self-assembled cage, *J Am Chem Soc*, 127:13456-13457. DOI: 10.1021/ja053508g
- [32] Tashiro S, Tominaga M, Kawano M, Therrien B, Ozekiand T, Fujita M. (2005) Sequence-selective recognition of peptides within the single binding pocket of a self-assembled coordination cage, *J Am Chem Soc*, 127:4546-4547, DOI: 10.1021/ja044782y
- [33] Kerckhoffs JMCA, Cate MGJ, Mateos-Timoneda MA, van Leeuwen FWB, Snellink-Rue B, Spek AL, Kooijman H, Crego-Calama M, Reinhoudt DN. (2005) Selective self-organization of guest molecules in self-assembled molecular boxes, *J Am Chem Soc*, 127:12697-12708. DOI: 10.1021/ja0536973
- [34] Fiedler D, Bergmanand RG, Raymond KN. (2004) Supramolecular catalysis of a unimolecular transformation: aza-cope rearrangement within a self-assembled host, *Angew Chem Int Ed Engl*, 43:6748-6751, DOI: 10.1002/anie.200461776

- [35] Yoshizawa M, Takeyama Y, Kusakawa T, Fujita M. (2002) Cavity-directed, highly stereoselective [2+2] photodimerization of olefins within self-assembled coordination cages, *Angew Chem Int Ed Engl*, 41:1347-1349. DOI: 10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1347::AID-ANIE1347>3.0.CO;2-X
- [36] Connors KA. (1997) The stability of cyclodextrin complexes in solution, *Chem Rev*, 97:1325. DOI: 10.1021/cr960371r
- [37] Wenz G. (1994) Cyclodextrins as building blocks for supramolecular structures and functional units, *Angew Chem Int Ed Engl*, 33:803. DOI: 10.1002/anie.199408031
- [38] Baudin C, Camara M, Navaza A. (2007) Supramolecular crystal structures of per(3,6-anhydro)- α -cyclodextrin grown from KCl or NaI solutions, *J Mol Struct*, 839:58-63. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.11.022
- [39] Betzel C, Hingerty B, Noltemeyer M, Weber G, Hamilton WSJA. (2004) (β -Cyclodextrin)₂·KI·9 H₂O. Spatial fitting of a polyiodide chain to a given matrix, *J Inc Phen*, 1:181-191. DOI: 10.1007/BF00656821
- [40] Kamitori S, Hirotsu K, Higuchi T. (1987) Crystal and molecular structures of double macrocyclic inclusion complexes composed of cyclodextrins, crown ethers, and cations, *J Am Chem Soc*, 109:2409-2414. DOI: 10.1021/ja00242a026
- [41] Zhou H, Yamada T, Kimizuka N. (2016) Supramolecular thermo-electrochemical cells: enhanced thermoelectric performance by host-guest complexation and salt-induced crystallization, *J Am Chem Soc*, 138:10502-10507. DOI: 10.1021/jacs.6b04923
- [42] Abraham TJ, MacFarlane DR, Pringle JM. (2011) Seebeck coefficients in ionic liquids –prospects for thermo-electrochemical cells, *J M Chem Commun*, 47:6260-6262. DOI: 10.1039/C1CC11501D
- [43] Ramette RW, Sandford RW. (1965) Thermodynamics of iodine solubility and triiodide ion formation in water and in deuterium oxide, *J Am Chem Soc*, 87:5001-5005. DOI: 10.1021/ja00950a005
- [44] Minns JW, Khan A. (2002) α -Cyclodextrin-I₃⁻ host-guest complex in aqueous solution: theoretical and experimental studies, *J Phys Chem A*, 106:6421. DOI: 10.1021/jp020628r
- [45] Prakash JTI, Vijayan N, Kumararaman S. (2008) Growth of tetrakis thiourea potassium iodide as new second order optical material, *Cryst Res Technol*, 43:423-427. DOI: 10.1002/crat.200711062
- [46] Petit MA, Soum AS. (1987) Properties of iodine complexes of monosubstituted polyacetylenes, *J Polym Sci*, 25:423-433. DOI: 10.1002/polb.1987.090250213
- [47] Yu H, Yan L, He Y, Meng H, Huang W. (2017) An unusual photoconductive property of polyiodide and enhancement by catenating with 3-thiophenemethylamine salt, *Chem Commun*, 53:432-435. DOI: 10.1039/C6CC08595D
- [48] Hardy CL, Shiver DF. (1986) Poly(ethylene oxide)-sodium polyiodide conductors: characterization, electrical conductivity, and photoresponse, *J Am Chem Soc*, 108:2887-2893. DOI: 10.1021/ja00271a017

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3, Number 313 (2017), 11 – 16

УДК 546.151+546.32+547-386+ 541.1

Д. Бакытов^{1,2}, А.С. Курманбеков², Р.А. Исламов², Н.А. Парецкая²,
Р.А. Тамазян³, С.Ж. Токмолдин¹, К.С. Мартиросян⁴, А.И. Ильин²

¹Казахский национальный исследовательский технический
университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан;

²Научный центр противинфекционных препаратов, Алматы, Казахстан;

³Фонд «Центр исследования перспективных технологий», Ереван, Армения;

⁴The University of Texas Rio Grande Valley, USA

*E-mail: bakytovdaulet@gmail.com

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАЛИЯ С ИОДОМ И НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В координационных соединениях калия и органических лигандов (аминокислоты, циклодекстрины и краун-эффиры) катионы калия координируются преимущественно атомами кислорода карбонильных, гидроксильных и эфирных групп. Особенно интересны соединения йодида калия в комбинации с органическими молекулами в силу уникального свойства йода образовывать разные полийодидные анионы I^1 , I_2^0 , I_{2n+1}^{-1} , I_{2n}^{-2} ($n=1,2, 3\dots$), способствующий организации разнообразных структур. Специфическое электронное строение этих структур определяет разнообразие физических и биологических свойств этих соединений. Например, соединения циклодекстрина и трийодида показывают высокий потенциал термoeлектрического напряжения, а соединения с участием хиральных органических молекул и йодида калия определяют оптическую активность этих соединений. В статье анализируются существующие литературные данные по координационным соединениям с участием калия, йода и некоторых органических лигандов.

Ключевые слова. Калия йодид, трийодид, полийодид, координационное соединение, лиганд.

Катионы щелочных металлов натрия и калия распространены во всех живых организмах являясь компонентами неспецифических буферных систем. Эти катионы выполняют функцию кофакторов в ферментах, обеспечивают электрический потенциал клеток и транспорт веществ. Катионы натрия и калия чаще координируются атомами кислорода, входящие в состав карбонильной, эфирной и гидроксильной групп различных лигандов [1]. Значительный интерес представляют соединения, в которых металлы могут координироваться также другими электроотрицательными элементами, например йодом. Из-за большого ионного радиуса и удаления электронных оболочек от ядра, анион йода легко поляризуется и способен образовывать одномерные, двухмерные и трехмерные полийодиды [2]. Так, в результате взаимодействия йодистого калия и йода образуется простейший комплекс KI_3 ($I_2+KI \rightarrow [K]^+[I_3]^-$). Этот комплекс положен в основу многих фармацевтических препаратов. Поэтому координационные соединения, включающие в себе атомы калия и разные органические молекулы, представляют большой интерес с точки зрения разнообразия их физических и фармацевтических свойств. В частности, интересные свойства выявляются, если в координационном соединении в качестве органических молекул участвуют биологически активные лиганды: аминокислоты, пептиды и углеводы. В связи с большим научным интересом к таким соединениям, целью этой статьи являлся анализ существующих данных по координационным соединениям калия, йода и некоторых органических лигандов.

Среди координационных соединений калия выделяется особый класс веществ с участием в образовании структур галогенидов или полигалогенидов [2]. Разнообразие фармацевтических и физических свойств этих соединений может быть инициировано с одной стороны с особенностями

взаимодействий катионов калия со специальными атомами органических молекул и полианионов галогена, а с другой стороны с разнообразием кристаллических структур этих соединений.

В последние годы, координационные соединения с образованием многоядерных структур, особенно с гетерометаллическими кластерами приобрели особую значимость в связи с их интригующей молекулярной архитектурой и биологическими свойствами [3-5]. Интеграция ионов щелочных металлов в гетерометаллические кластеры может привести к новым материалам с возможным применением в магнитном упорядочении, каталитического и биологического распознавания [6-7]. Катионы щелочных металлов заслуживают большое внимание исследователей из-за их низкой поляризуемости и переменных координационных чисел, что позволяет построить полимерные устойчивые структуры с преобладающей способностью селективного переноса ионов [8]. Анализ литературных данных показывает, что хелатообразующие лиганды, содержащие O- и N-доноры, имеют тенденцию к координации между переходными металлами и щелочными металлами, наряду с другими связующими группами [9-12]. Комплексы переходных и щелочных металлов имеют первостепенное значение для разработки химиотерапевтических препаратов и создания инструментов для молекулярной биологии для химического видоизменения белков и нуклеиновых кислот [13-16]. Ярким примером многоядерной структуры является комплекс Ni_3-K и лиганды L-пролина (рис. 1), показывающий антимикробную активность. Наиболее интересной особенностью этого звездчатого комплекса является то, что он является первым примером гетерометаллического кластера, в котором катионы щелочных металлов соединены тремя молекулами воды с шестью ионами переходных металлов [3].

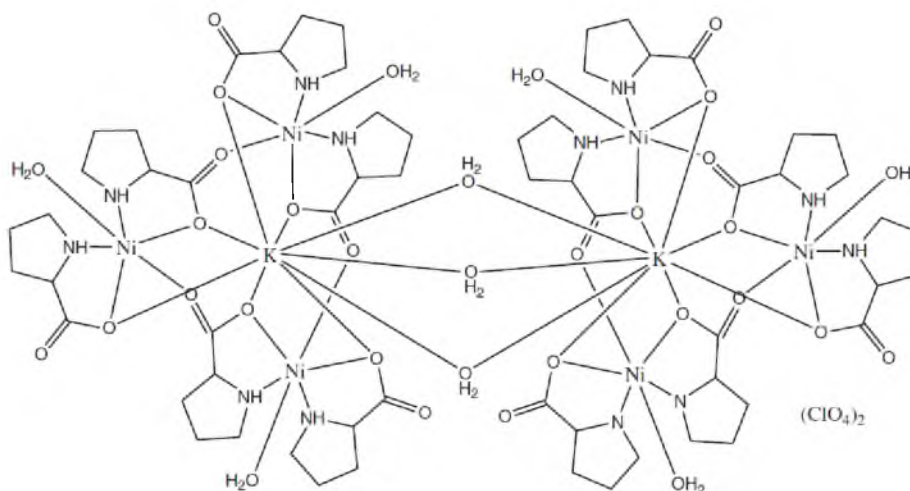


Рисунок 1 – Гетерометаллический комплекс Ni_3-K [3]

Ионный радиус калия обеспечивает разнообразие координаций, начиная с октаэдрической до девятивершинника и более. Например, в структуре дигидрата бетаин бромид калия $(C_5H_{11}NO_2) \cdot KBr \cdot 2H_2O$ катионы калия координированы октаэдрическими атомами O и двумя молекулами воды [17]. В зависимости от температуры вблизи 150 K происходит структурный фазовый переход, но при этом в диапазоне температур 10-300 K не был обнаружен пьезоэлектрический эффект и это соединение принадлежит к семейству диэлектриков с общей формулой $Bet \cdot KX$ (где, X = Cl, Br, I), [17,18]

В структурах $(\text{ксантотоксин})_2 \cdot KI_3$ и $(\text{глицин})_4 \cdot KI_3$ кристаллическая структура помимо органических молекул содержат катионы калия и анионы трииодида. В обеих структурах катионы калия координированы только атомами кислорода лигандов, а анионы трииодида расположены в пустотах структур, обеспечивая компенсацию положительного заряда катионов. В структуре $(\text{ксантотоксина})_2 \cdot KI_3$ катионы калия координированы октаэдрически шестью атомами кислорода молекул ксантотоксина, а в структуре $(\text{глицин})_4 \cdot KI_3$ ионы калия заключены в искаженной архимедовой антипризме из восьми кислородов молекул глицина [19]. Комплекс KI_3/KI_5 антибиотика валиномицина является другим примером соединения полигалогенида калия с

пептидным органическим лигандом, где катион К координируется октаэдрически шестью атомами кислорода молекул лиганда. Шесть водородных связей с участием амидных атомов азота и карбонильных атомов кислорода образуют пояс вокруг молекулы [20]. Поэтому валиномицин влияет на высокоспецифичный транспорт ионов калия через мембрану клетки, что используется в научных исследованиях [21].

Макрогетероциклические соединения – краун-эфиры образуют стабильные комплексы с щелочными металлами (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}). В простых эфирах, являющихся слабыми основаниями Льюиса, катионы натрия и калия слабо координируются кислородом, тогда как, при образовании цикла ионы металлов связываются сильнее (рис. 2).

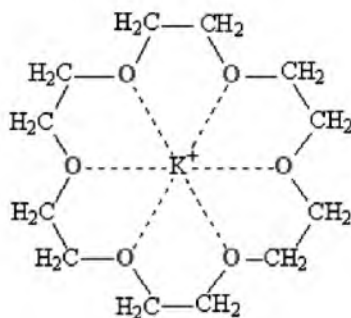


Рисунок 2 – 18-Краун-6 с координированным ионом калия

Эта структура моделирует некоторые антибиотики – ионофоры (валиномицин, нигерицин, моненсин, салиномицин, грамицидин), которые по такому же принципу связывают катион щелочного металла и транспортируют через мембрану клетки [21-23].

Хиральные краун-эфиры также являются интересными объектами для исследователей из-за их селективного комплексообразования с оптически активными аминокислотами или гликозидами. Молекулярная структура комплекса краун-эфира, содержащего альфа-бета-глюкопиранозид в качестве хиральной части с иодидом описана в [22-24].

Калийные соли производных *p*-трет-бутилкаликс[6]арен *p*-бромфенилаланина, в твердом состоянии образуют достаточно большие октамерные пустоты, которые были выявлены с помощью рентгеноструктурного анализа [25]. Исследование самоорганизующихся молекулярных капсул и молекулярных ячеек привлекательная часть супрамолекулярной химии [26-28]. Эти соединения могут служить как молекулярные контейнеры для включения гостевых молекул, применяться для изоляции нестабильных промежуточных продуктов [29-31], селективного распознавания молекул гостя [32-33], активации химических реакций [34-35]. В процессе самосборки, образование водородных связей и координации металла играют важную роль в создании уникальных капсульных структур, которые имеют большие размеры. Производные калиевых солей *p*-трет-бутилкаликс[6]-арена и *p*-бромфенилаланина в твердом состоянии образуют новую конструкцию октамерных капсульных структур. В кристалле богатой ионами калия, движущей силой самоорганизации являются координационные и ионные связи между остатками аминокислот и ионов калия [25].

Координационные соединения галогенидов или полигалогенидов калия с участием сахаридов или циклических полисахаридов в качестве лигандов, представляют другую интересную фамилию полуорганических соединений. Циклодекстрины (CD) представляют собой усеченными конусообразными циклическими олигосахаридами, составленные из шести, семи, восьми альфа-1,4-связанных D-глюкозы. Они имеют гидрофобные полости и первичные гидроксильные группы на узких сторонах макроциклов (голова), а также вторичные гидроксильные группы на других сторонах (хвост). Это заслуживает особое внимание, поскольку CD способны образовывать устойчивые комплексы включения с различными органическими соединениями в качестве молекул гостя [36,37]. В кристаллических структурах молекулы CD часто образуют каналы, связываясь друг с другом слабыми водородными связями [38]. При этом размер каналов определяется модификацией молекул циклодекстрина (альфа, бета или гамма). Например, в

структуре $(\beta\text{-CD})_2 \cdot \text{KI}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ достаточно широкий канал позволяет зигзагам полийодида I_7^- приспосабливаться к конформации канала и размещаться в нем [39]. В работе [40] описаны кристаллические структуры комплекса включения гамма-циклодекстрина $\cdot 12\text{-краун-4} \cdot \text{LiSCN}$ ($\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40} \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot 1/3(\text{LiSCN}) \cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$) и комплекса включения гамма-циклодекстрина $\cdot 12\text{-краун-4} \cdot \text{KCl}$ ($\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40} \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot 1/3(\text{KCl}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Три молекулы гамма-циклодекстрина сложены вдоль оси вращения четвертого порядка и формируют структуру типа канала. Внушительные размеры гамма-циклодекстринов позволяет им включать в себя достаточно объемистую молекулу 12-краун-4 с подходящей ориентацией. Эти комплексы включения проявляют избирательное включение ионов благодаря взаимодействиям катионов, краун-эфиров, и циклодекстринов. Например, из-за необычно длинных расстояний $\text{Li}^+\text{-O}$ и коротких контактов между 12-краун-4 и молекул гамма-CD в $(\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40} \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot 1/3(\text{LiSCN}) \cdot 7,7\text{H}_2\text{O})$, нормальных $\text{K}^+\text{-O}$ расстояний и коротких контактов гамма-CD в $(\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40} \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot 1/3(\text{KCl}) \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, можно предположить, что соединение с литием менее стабильно, чем с калием [40].

Термоэлектрохимические элементы (ТЕС) преобразуют тепловую энергию в электрический потенциал при приложенной температурной разности между двумя электродами [41]. Экспериментально показано, что координационное соединение трийодида калия и циклодекстринов может быть компонентом термоэлектрохимических элементов [41,42], имеющих потенциал создания термоэлектрического напряжения на порядок выше, чем полупроводниковые материалы. В качестве редокс-активной молекулы гостя, служит трийодид, так как $\alpha\text{-CD}$ проявляет эффективный хозяин-гость включение с этим умеренно гидрофобным анионом I_3^- [43,44]. Супрамолекулярное термоэлектрохимическое явление основано на зависящим от температуры включения и потенциала окислительно-восстановительной пары I_3^- в молекуле-хозяине (циклодекстрин).

Иодид калия в комбинации с органическими веществами также образует новые полурганические материалы с нелинейно-оптическими свойствами. Например, тиомочевина с иодидом калия образует термостабильные кристаллы $\text{K}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4\text{I}$ с эффективностью генерации второй гармоники (ГВГ) выше, чем у KDP. [45].

Включение йода и трийодида в полимеры увеличивает электрическую проводимость комплексов монозамещенных полиацетиленов (до $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [46]. Полийодиды обладают слабой фотоактивностью, однако поляризацию можно усилить взаимодействием с 3-тиофенометиламином. В результате образуется длинная цепь полийодида: $(-\text{NH}_2 \cdot \text{I} \dots \text{I} \cdot \text{I}; -\text{N} \dots \text{I} \cdot \text{I})$. При поглощении кванта света йодом образуются экситоны, которые ионизируются в электрическом поле. Электроны могут передаваться по цепочке полийодида, поскольку расстояние между ионами становится меньше, чем Ван дер Ваальсовый радиус [47,48]. Это дает возможность получить новые материалы, в которых в качестве проводников электрического тока выступают молекулы полийодида.

Анализ литературных данных по координационным соединениям полийодида калия показывает, что, несмотря на существующий интерес к физическим и биологическим свойствам этих соединений, они все еще остаются малоизученным классом веществ. Можно ожидать, что подходящий выбор компонентов позволит получать новые материалы с интересующими нас свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Vařák M, Schnabl J. (2016) Sodium and potassium ions in proteins and enzyme catalysis, *Met Ions Life Sci*, 16:259-290. DOI: 10.1007/978-3-319-21756-7_8
- [2] Svensson PH, Kloo L. (2003) Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems, *Chem Rev*, 103:1649-1684. DOI: 10.1021/cr0204101
- [3] Nagasubramanian S, Jayamani A, Thamilarasan V, Aravindan G, Ganysan V, Sengottuevelan N. (2014) Hetero-metallic trigonal cage-shaped dimeric Ni_3K core complex of L-proline ligand: Synthesis, structural, electrochemical and DNA binding and cleavage activities *J Chem Sci*, 126:771-781. DOI: 10.1007/s12039-014-0617-9
- [4] Zhang Y-Y, Liu S-X, Du K-K, Xue M-X. (2010) A 3D-diamond-like coordination network of lead(II) complex: Synthesis, structure and luminescent property, *Inorg Chem Commun*, 13:641-644. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.03.008
- [5] Guo Y-N, Xu G-F, Gamez P, Zhao L, Lin S-Y, Deng R-P, Tang J-K, Zhang H-J. (2010) Two-step relaxation in a linear tetranuclear dysprosium(III) aggregate showing single-molecule magnet behavior, *J Am Chem Soc* 132:8538- 8539. DOI: 10.1021/ja103018m
- [6] Koizumi S, Nihei M, Nakano M, Oshio H. (2005) Antiferromagnetic Fe^{III} ring and single-molecule magnet $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_4$, *Wheel Inorg Chem*, 44:1208- 1210. DOI: 10.1021/ic0484203

- [7] Corazza F, Floriani C, Zehnder M. (1986) A non-symmetric di(benzenethiolato)cuprate(I) from the demetallation of N,N'-ethylenebis(acetylacetoniminato)copper(II), *J Chem Soc Chem Commun*:1270-1272. DOI: 10.1039/C39860001270
- [8] Lu J, Li F, Yuan D Q, Cao R. (2007) Assembly of two novel three-dimensional networks driven by Alkali metals with an irreversible structural conversion, *Polyhedron*, 26:2979-2986. DOI: 10.1016/j.poly.2007.01.057
- [9] Ray A, Rosair GM, Kadam R, Mitra S. (2009) Three new mono-di-trinuclear cobalt complexes of selectively and non-selectively condensed Schiff bases with N2O and N2O2 donor sets: Syntheses, structural variations, EPR and DNA binding studies, *Polyhedron*, 28:796-806. DOI: 10.1016/j.poly.2008.12.040
- [10] Metcalfe C, Thomas JA. (2003) Kinetically inert transition metal complexes that reversibly bind to DNA, *Chem Soc Rev* 32:215-224.
- [11] Yan A, Tong ML, Ji LN, Mao ZW. (2006) Double-strand DNA cleavage by copper complexes of 2,2'-dipyridyl with electropositive pendants, *Dalton Trans*, 17:2066-2071. DOI: 10.1039/B516132K
- [12] Cheng-Yong Z, Jing Z, Yan B W, Cai XY, Pin Y. (2007) Synthesis, characterization and studies on DNA-binding of a new Cu(II) complex with N1,N8-bis(1-methyl-4-nitropyrrole-2-carbonyl)triethylenetetramine, *J Inorg Biochem*, 101:10-18. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2006.07.011
- [13] Leigh JKB, Jeffrey MZ. (2005) Metal complex–DNA interactions: from transcription inhibition to photoactivated cleavage, *Curr Opin Chem Biol* 9: 135-144. DOI: 10.1016/j.cbpa.2005.02.010
- [14] Shanta D, Pattubala ANR, Chakravarty AR. (2004) Intramolecular nucleophilic activation promoting efficient hydrolytic cleavage of DNA by (aqua)bis(dipyridoquinoxaline)copper(II) complex, *Dalton Trans*:697-698. DOI: 10.1039/B401383B
- [15] Raja A, Rajendiran V, Uma M P, Balamurugan R, Kilner C.A, Halcrow MA, Palanaiaandar M. (2005) Copper(II) complexes of tridentate pyridylmethylethylenediamines: Role of ligand steric hindrance on DNA binding and cleavage, *J Inorg Biochem*, 99:1717-1732. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2005.05.014
- [16] Lei L, Murthy NN, Joshua T, Zakharov L, Glenn P, Arnold LR, Kenneth DK, Rokita SE. (2006) Targeted guanine oxidation by a dinuclear copper(II) complex at single stranded/double stranded DNA junctions, *Inorg Chem*, 45:7144-7159. DOI: 10.1021/ic0605930
- [17] Andrade LCR, Costa MMR, Pinto F, Paixão JA, Almeida A, Chaves MR, Klöpperpieper A, Kristallogr Z. (2000) Crystal structure of betaine potassium bromide dihydrate, C5H11NO2•KBr•2H2O, *NCS* 215:537-538
- [18] Almeida A, Chaves MR, Agostinho Moreira J, Pinto F, Klöpperpieper A. (1998) Betaine potassium iodide dihydrate: a new compound of betaine, *J Phys Condens Matter*, DOI:10.1773-L777
- [19] Herbststein FH, Kapon M. (1980) Crystal structures of the triiodide salt-molecule complexes (Xanthotoxin)2-KI3 and (Glycine)4-KI3, *Zeitschrift für Kristallographie*, 153:73-78. DOI: 10.1524/zkri.1980.153.14.73
- [20] Neupert-Laves K, Dobler M. (1975) The Crystal structure of a K⁺ complex of valinomycin, *Helvetica Chimica Acta*, 58:442-442. DOI: 10.1002/hlca.19750580212
- [21] Pinkerton M, Steinrauf LK, Dawkins P. (1969) The molecular structure and some transport properties of valinomycin, *Biochem and Biophys Res Com*, 35:512-518. DOI: 10.1016/0006-291X(69)90376-3
- [22] Stoddart JF. (1979) From carbohydrates to enzyme analogues, *Chem Soc Rev (London)*, 8:85-142. DOI: 10.1039/CS9790800085
- [23] di Cecare P, Gross B. (1979) Chiral crown ether synthesis by catalysis in a two phases system, *Synthesis*, 6:458. DOI: 10.1055/s-1979-28719.
- [24] Suwinska K, Pietraszkiewicz M, Lipkowski J. (1981) Synthesis and structure of a 1:1 complex of a chiral methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-O-(1,2-bis(ethoxyethoxy)-benzenediyl) - α , β -D-glucopyranoside and potassium iodide, *J Mol Struct*, 75:121-127. DOI: 10.1016/0022-2860(81)85157-5
- [25] Tsukamoto K, Ohishi H, Hiyama Y, Maezaki N, Tanaka T, Ishida T. (2006) Self-assembled octameric cage constructed by the potassium salt of p-tert-butylcalix[6]arene p-bromophenylalanine derivative in the solid state, *Chem Commun*, 2006:3606-3608. DOI: 10.1039/B605555A
- [26] Com MM, Rebek JJ. (1997) Self-assembling capsules, *Chem Rev*, 97:1647-1668. DOI: 10.1021/cr9603800.
- [27] Jasat A, Sherman JC. (1999) Carceplexes and hemicarceplexes, *Chem Rev*, 99:931-967. DOI: 10.1021/cr960048o
- [28] Warmuth R, Yoon J. (2001) Recent highlights in hemicarceplex chemistry, *Acc Chem Res*, 34:95-105. DOI: 10.1021/ar980082k.
- [29] Cram DJ, Tannerand ME, Thomas R. (1991) The Taming of cyclobutadiene, *Angew Chem Int Ed Engl*, 30:1024-1027. DOI: 10.1002/anie.199110241
- [30] Roachand P, Warmuth R. (2003) The Room-temperature stabilization of bicyclo[2.2.2]oct-1-ene and bicyclo[3.2.1]oct-1-ene, *Angew Chem Int Ed Engl*, 42:3039-3042. DOI: 10.1002/anie.200351120
- [31] Yoshizawa M, Kumazawa K, Fujita M. (2005) Room-temperature and solution-state observation of the mixed-valence cation radical dimer of tetrathiafulvalene, [(TTF)2]⁺, within a self-assembled cage, *J Am Chem Soc*, 127:13456-13457. DOI: 10.1021/ja053508g
- [32] Tashiro S, Tominaga M, Kawano M, Therrien B, Ozekiand T, Fujita M. (2005) Sequence-selective recognition of peptides within the single binding pocket of a self-assembled coordination cage, *J Am Chem Soc*, 127:4546-4547, DOI: 10.1021/ja044782y
- [33] Kerckhoff's JMCA, Cate MGJ, Mateos-Timoneda MA, van Leeuwen FWB, Snellink-Rue B, Spek AL, Kooijman H, Crego-Calama M, Reinhoudt DN. (2005) Selective self-organization of guest molecules in self-assembled molecular boxes, *J Am Chem Soc*, 127:12697-12708. DOI: 10.1021/ja0536973
- [34] Fiedler D, Bergmanand RG, Raymond KN. (2004) Supramolecular catalysis of a unimolecular transformation: aza-cope rearrangement within a self-assembled host, *Angew Chem Int Ed Engl*, 43:6748-6751, DOI: 10.1002/anie.200461776
- [35] Yoshizawa M, Takeyama Y, Kusukawa T, Fujita M. (2002) Cavity-directed, highly stereoselective [2+2] photodimerization of olefins within self-assembled coordination cages, *Angew Chem Int Ed Engl*, 41:1347-1349. DOI: 10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1347::AID-ANIE1347>3.0.CO;2-X

- [36] Connors KA. (1997) The stability of cyclodextrin complexes in solution, *Chem Rev*, 97:1325. DOI: 10.1021/cr960371r
- [37] Wenz G. (1994) Cyclodextrins as building blocks for supramolecular structures and functional units, *Angew Chem Int Ed Engl*, 33:803. DOI: 10.1002/anie.199408031
- [38] Baudin C, Camara M, Navaza A. (2007) Supramolecular crystal structures of per(3,6-anhydro)- α -cyclodextrin grown from KCl or NaI solutions, *J Mol Struct*, 839:58-63. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.11.022
- [39] Betzel C, Hingerty B, Noltemeyer M, Weber G, Hamilton WSJA. (2004) (β -Cyclodextrin)₂·KI₇·9 H₂O. Spatial fitting of a polyiodide chain to a given matrix, *J Inc Phen*, 1:181-191. DOI: 10.1007/BF00656821
- [40] Kamitori S, Hirotsu K, Higuchi T. (1987) Crystal and molecular structures of double macrocyclic inclusion complexes composed of cyclodextrins, crown ethers, and cations, *J Am Chem Soc*, 109:2409-2414. DOI: 10.1021/ja00242a026
- [41] Zhou H, Yamada T, Kimizuka N. (2016) Supramolecular thermo-electrochemical cells: enhanced thermoelectric performance by host-guest complexation and salt-induced crystallization, *J Am Chem Soc*, 138:10502-10507. DOI: 10.1021/jacs.6b04923
- [42] Abraham TJ, MacFarlane DR, Pringle JM. (2011) Seebeck coefficients in ionic liquids –prospects for thermo-electrochemical cells, *J M Chem Commun*, 47:6260-6262. DOI: 10.1039/C1CC11501D
- [43] Ramette RW, Sandford RW. (1965) Thermodynamics of iodine solubility and triiodide ion formation in water and in deuterium oxide, *J Am Chem Soc*, 87:5001-5005. DOI: 10.1021/ja00950a005
- [44] Minns JW, Khan A. (2002) α -Cyclodextrin-I₃⁻ host-guest complex in aqueous solution: theoretical and experimental studies, *J Phys Chem A*, 106:6421. DOI: 10.1021/jp020628r
- [45] Prakash JTI, Vijayan N, Kumararaman S. (2008) Growth of tetrakis thiourea potassium iodide as new second order optical material, *Cryst Res Technol*, 43:423-427. DOI: 10.1002/crat.200711062
- [46] Petit MA, Soum AS. (1987) Properties of iodine complexes of monosubstituted polyacetylenes, *J Polym Sci*, 25:423-433. DOI: 10.1002/polb.1987.090250213
- [47] Yu H, Yan L, He Y, Meng H, Huang W. (2017) An unusual photoconductive property of polyiodide and enhancement by catenating with 3-thiophenemethylamine salt, *Chem Commun*, 53:432-435. DOI: 10.1039/C6CC08595D
- [48] Hardy CL, Shiver DF. (1986) Poly(ethylene oxide)-sodium polyiodide conductors: characterization, electrical conductivity, and photoresponse, *J Am Chem Soc*, 108:2887-2893. DOI: 10.1021/ja00271a017

ӨОЖ 546.151+546.32+547-386+ 541.1

**Д. Бакытов^{1,2}, А.С. Курманбеков², Р.А. Исламов², Н.А. Парецкая²,
Р.А. Тамазян³, С.Ж. Токмолин², К.С. Мартиросян⁴, А.И. Ильин²**

¹Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан;

²Инфекцияға қарсы препараттар ғылыми орталығы, Алматы, Қазақстан;

³Перспективалық технологиялар зерттеу орталығы фонды, Ереван, Армения;

⁴The University of Texas Rio Grande Valley, USA

ИОД ЖӘНЕ КЕЙБІР ОРГАНИКАЛЫҚ ЛИГАНДТАРМЕН КАЛИЙДІҢ КЕШЕНДІ ҚАЛЫПТАСУЫ, НӘТИЖЕСІНДЕ ПАЙДА БОЛҒАН ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

Түйіндеме. Калий катиондары басым түрде карбонильді, гидроксильді және эфир топтарының оттегі атомдары арқылы келісіледі. Мысалы, никлодекстриндер мен краун-эфирлері бар кешендерде. Галогендерде, әсіресе иод, қызықты болып табылады. Калий мен иодтың, сондай-ақ белгілі әрі қарапайым кешені болып $[K]^+[I_3]^-$ трииодиді табылады. Иодтың бірегейлігі ретінде ұзақ, шексіз дерлік (I...I-I) полииодидті тізбектерді қалыптастыру қабілеті болып табылады. Олардың электронды құрылымын ескере отырып, оларды электр тогының молекулалық өткізгіштері және жартылай өткізгіштері ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Циклодекстрин мен трииодидтің қосылысында термoeлектрлік кернеу потенциалы жартылай өткізгіштерге қарағанда жоғары болып келеді. Калий иодиді органикалық молекулалармен ұштастыра отырып жаңа жартылай органикалық заттар класын құрайды. Хиральді органикалық молекуланың бар болуы олардың оптикалық белсенділігін анықтайды. Құрамына калий иодидтің қосылуы кристалдық құрылымының сызықсыз-оптикалық қасиеттерін күшейтеді.

Түйін сөз. Калий иодиді, трииодид, полииодид, келісімді қосылыс, лиганд.