

На правах рукописи



Юшина Ирина Дмитриевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ
ОСОБЕННОСТИ ХАЛЬКОГЕНАЗОЛО(АЗИНО)ХИНОЛИНИЕВЫХ
ПОЛИЙОДИДОВ

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск
2016

Работа выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)».

Научный руководитель Барташевич Екатерина Владимировна,
доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры теоретической и прикладной химии
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный
университет (НИУ)»

Официальные оппоненты: Толчев Александр Васильевич,
доктор химических наук, профессор, заведу-
ющий кафедрой химической технологии и вы-
числительной химии ФГБОУ ВО «Челябин-
ский государственный университет»

Крылов Александр Сергеевич,
кандидат физико-математических наук, доцент,
старший научный сотрудник лаборатории мо-
лекулярной спектроскопии ФГБУН «Институт
физики им. Л.В. Киренского» СО РАН –
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО
РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное об-
разовательное учреждение высшего образова-
ния «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится 23 ноября 2016 года в 16-00 часов на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университе-
те по адресу: 454080, г. Челябинск, ул. Ленина, д. 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Южно-
Уральского государственного университета:

<http://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/yushina-irina-dmitrievna>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации,
просьба отправлять на адрес диссертационного совета, на имя ученого секрета-
ря, электронный адрес morozovsi@susu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

к. ф.-м. н., доцент



С.И. Морозов

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Полиiodиды I_n^{x-} ($2 < n < 27$) с органическим катионом активно применяются в качестве ионных жидкостей, органических проводников, сорбентов йода и бактерицидных препаратов. В настоящее время в мире интенсивно развивается разработка солнечных батарей нового типа, компонентами которых являются органические полиiodиды, фоточувствительные красители и оксидные проводники (ячейки Гретцеля). Одна из самых перспективных окислительно-восстановительных пар в составе таких элементов, I_2/I_3^- , оптимально обеспечивает транспортную и проводящую роль. Йодофорные и бактерицидные свойства полиiodидов также зависят от наличия в их составе связанного молекулярного йода и стабильности его удерживания. Таким образом, изучение структуры и свойств полиiodидов с точки зрения их стабильности в различных температурных интервалах, особенностей удерживания и выделения избытка йода является актуальной задачей.

Несмотря на тщательно разработанную в литературе классификацию полиiodидов на основе структурных и спектральных признаков, вопросам образования и организации нековалентных взаимодействий с участием атомов йода в анионах сложного строения уделено недостаточно внимания. Одних геометрических критериев становится недостаточно для классификации полиiodид-анионов с длинами связей, пограничными между триiodид-анионами и молекулярным йодом. Идентификация *связанного* молекулярного йода в полиiodид-анионах различного состава на основе структурных и физико-химических данных необходима для прогноза свойств, обусловленных наличием связанного йода и особенностями его нековалентных взаимодействий с другими полиiodидными субъединицами. В связи с этим возникает необходимость поиска критерия, основанного на экспериментальных физико-химических свойствах и теоретических электронных дескрипторах, для определения молекулы йода в полиiodид-анионах различного состава. Одним из наиболее перспективных инструментов теоретического изучения взаимодействий в полиiodидных системах является получение и анализ расчетной электронной плотности (ЭП) и характеристик на ее основе для изучения природы и особенностей взаимодействий с участием йода. Фундаментальный и практический интерес на современном этапе представляют соли, способные к образованию рядов с одинаковым органическим катионом и полиiodид-анионами различного состава. Такая структурная особенность актуальна в задачах инженерии кристаллов с йодофорными и бактерицидными свойствами. Таким образом, реализованное в работе совместное применение термического анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и квантово-химических методов изучения свойств кристаллов полиiodидов халькогеназола(азино)хинолининового ряда позволило расширить представление о влиянии связанного йода на физико-химические свойства соединений,

проявляющих способность к удерживанию и выделению йода в контролируемых условиях.

Цель работы: установить влияние структурных особенностей и состава полийодид-аниона на спектральные и термические свойства соединений халькогеназо(азино)хинолиниевых ряда.

Основные задачи работы:

- 1) изучить особенности термического разложения новых халькогеназо(азино)хинолиниевых солей с полийодид-анионом различного состава;
- 2) выявить влияние скорости нагрева на характеристики термического разложения солей тиазолохинолиния и тетраметиламмония в ряду моно-, три- и пентайодид;
- 3) исследовать характерные особенности сдвигов полос КР-активных колебаний атомов йода в составе полийодид-анионов изучаемых соединений;
- 4) на основе спектров ориентированных монокристаллов в поляризованном свете изучить взаимное расположение полийодидных субъединиц: трийодид-аниона и молекулы йода;
- 5) охарактеризовать нековалентные взаимодействия с участием атомов йода на основе квантово-химических расчетов кристаллов полийодидов.

Научная новизна работы

- 1) Для новых монокристаллических полийодидов халькогеназо(азино)хинолиниевых ряда систематизированы экспериментальные и расчетные характеристики КР-активных колебаний полийодид-аниона.
- 2) Впервые на основе спектров комбинационного рассеяния ориентированных монокристаллов в поляризованном свете показана возможность получения информации о взаимном расположении полийодидных субъединиц: аниона I_3^- и связанного молекулярного йода I_2 в структуре полийодида комплексного строения.
- 3) Впервые методами термического анализа изучено влияние состава полийодид-аниона на этапы разложения солей тетраметиламмониевого ряда при разных скоростях нагрева.
- 4) Впервые получены данные о термостойкости и особенностях термического разложения новых полийодидов халькогеназо(азино)хинолиниевых ряда с различным составом аниона.
- 5) Впервые предложено использовать значения функции локализации электронов в критических точках расчетной электронной плотности в кристаллах полийодидов в качестве критерия, позволяющего идентифицировать связанную молекулу йода в составе полийодид-анионов.

Практическая значимость работы. Результаты термического анализа соединений могут быть использованы для оценки прочности удерживания йода, прогноза температурных диапазонов стабильности полийодидов тетраалкиламмониевого ряда, использующихся как сорбенты соединений радиоактивного йода, ионные жидкости и активные центры в йодофорных

полимерных материалах. На основе проведенного анализа поляризованных КР-спектров ориентированного монокристалла полийодида оксазинохинолиния показана возможность определения в кристалле направлений, совпадающих с расположением полийодидных субъединиц (I_3^- , I_2), что может быть использовано исследования механических деформаций и анизотропных проводящих свойств в новых материалах. Сформулированные особенности спектральных, термических и расчетных электронных характеристик в полийодидах со связанным молекулярным йодом могут быть полезны в задачах инженерии кристаллов с проводящими свойствами, в разработке новых органических йодофоров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термического анализа новых кристаллических полийодидов с катионом тиазино-, тиазоло- и оксазинохинолиния, тетраметиламмония и полийодид-анионами различного состава.
2. Спектральные исследования монокристаллических полийодидов различного состава: монойодиды, трийодиды, пентайодид и полийодиды комплексного строения $I_3^- \dots I_2$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния в поляризованном и неполяризованном свете.
3. Особенности нековалентных взаимодействий между полийодидными субъединицами в кристаллах, полученные методами квантово-химических расчетов структурных, электронных и спектральных характеристик кристаллов полийодидов.

Личный вклад автора составляют экспериментальные исследования термических и спектральных свойств объектов, квантово-химические расчеты в кристаллическом приближении с последующим анализом, интерпретацией и обобщением полученных данных. Монокристаллы полийодидов были синтезированы инженерами Е.А. Вершининой и В.И. Баталовым, к.х.н., доцентом Б.В. Рудаковым. Данные РСА соединений были получены к.х.н. П.А. Слепухиным (Институт органического синтеза УрО РАН), к.х.н. А.И. Сташем (Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова) и А. Дягтеренко (Университет Овьедо, Испания).

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на V школе-семинаре «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2011 г.), XVI Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Иваново, 2012 г.), на конкурсе-конференции по органической химии для молодых учёных (Екатеринбург, 2012 г.), VII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2013 г.), на 1st и 2nd Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry CEES-TAC1 (Крайова, Румыния, 2011 г.) и CEES-TAC2 (Вильнюс, Литва, 2013 г.), на International workshop: Modern nanotechnologies (Екатеринбург, 2015 г.), XII Международной конференции GeoRAMAN, (Новосибирск, 2016 г.).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе статей в журналах списка ВАК: 6, из них 4 индексируется Web of Science; тезисов докладов: 9.

Финансовая поддержка Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ 2011–2013 гг., №729 2014–2016 гг., проекта поддержки молодых ученых «УМНИК» 1284ГУ2/2013.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 235 наименований. Объем диссертации составляет 183 страниц, содержит 57 рисунков, 14 таблиц.

Благодарности Автор в первую очередь выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Е.В. Барташевич за задание вектора научного поиска и помощь на всех этапах проделанной работы. Автор также выражает благодарность к.х.н. Д.А. Жеребцову, к.х.н. И.В. Кривцову, д.х.н. Б.А. Колесову и д.х.н. В.В. Авдину за помощь в освоении экспериментальных методов исследования; а также к.х.н. А.В. Шишкиной, к.х.н. Е.И. Данилиной и А.Л. Лапухову за поддержку на разных этапах работы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Первая глава посвящена описанию современных данных о структуре и физико-химических свойствах полийодидов с органическим катионом. Описаны общие направления их практического применения в виде органических полупроводников, компонентов солнечных батарей и бактерицидных препаратов. Рассмотрены принципы классификации полийодидов на основе структурных (П.Свенссон) и спектральных (П.Деплано) характеристик. Структурный подход к описанию полийодидов базируется на рассмотрении рядов с общей формулой, например, I_{2n+1}^- , I_{2n+2}^{2-} , или выделении в составе полийодидов комплексного строения независимых субъединиц, к которым относятся монойодид-анион, трийодид-анион и связанный молекулярный йод. Спектральное исследование полийодидов основано на выделении характеристических полос, типичных для структурных субъединиц, и описании связывания в полийодидах комплексного строения на основе расположения полосы связанного йода. Обсуждаются типы нековалентных взаимодействий с участием атомов йода в анионе: дисперсионные взаимодействия и галогенные связи – взаимодействия, в которых атом галогена выступает в роли акцептора электронной плотности. Рассмотрено применение данных о нековалентных взаимодействиях с участием атомов йода в инженерии кристаллов, например, для удерживания и стабилизации кристаллических структур, содержащих изолированные тетрайодид- I_4^{2-} и гептайодид-анионы I_7^{3-} при варьировании длины и строения углеводородного заместителя (П.Метранголо). Анализ кристаллографической базы данных CSD на предмет поиска структур полийодидов, содержащих органический катион с положительным зарядом, локализованном на атоме азота, иллюстрирует известную закономерность снижения температуры плавления соединений при увеличении содержания йода в анионе (П. Свенссон).

Наиболее ярко этот эффект проявляется для соединений со связанным молекулярным йодом, в то время как для трийодидов температура плавления в большей степени определяется особенностями строения органического катиона и кристаллической упаковки в целом. Кратко охарактеризован имеющийся опыт исследования термических свойств йодсодержащих соединений, показано, что основное внимание уделено нейтральным комплексам йода и монойодидам. Проиллюстрирована информативность метода КР-спектроскопии для идентификации полийодидных субъединиц: трийодид-аниона и связанного молекулярного йода по наличию характеристических полос в области 100–120 и 140–180 см⁻¹ соответственно. Анализ имеющихся в литературе работ по квантово-химическим расчетам полийодидов в различных агрегатных состояниях позволил выбрать метод расчета с периодическими граничными условиями в локализованных атомных базисных наборах как оптимальный для расчета структурных и спектральных характеристик кристаллических полийодидов в силу их близости к молекулярным кристаллам в приближении сильной связи.

Во второй главе, пункт 2.1, обсуждаются структурные особенности халькогеназоло(азино)хинолиниевых и тетраалкиламмониевых полийодидов как объектов исследования (рис.1). **Пункты 2.2–2.3** представляют собой описание методик изучения термических и спектральных свойств объектов исследования. Во избежание влияния неоднородности образца на наблюдаемые физико-химические свойства, все измерения проводились для монокристаллических образцов с уточненной кристаллической структурой методом РСА. Термические свойства полийодидов исследовались методами термического анализа на синхронных термических анализаторах Netzsch STA 449C Jupiter и F1 с различными скоростями нагрева в диапазоне от 1 К/мин до 15 К/мин в атмосфере воздуха или аргона в интервале температур от 20 °С до 700 °С. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрометрах Triplemate SPEX и NT-MDT NTEGRA Spectra с использованием лазерной линии с длиной волны 632.8 нм.

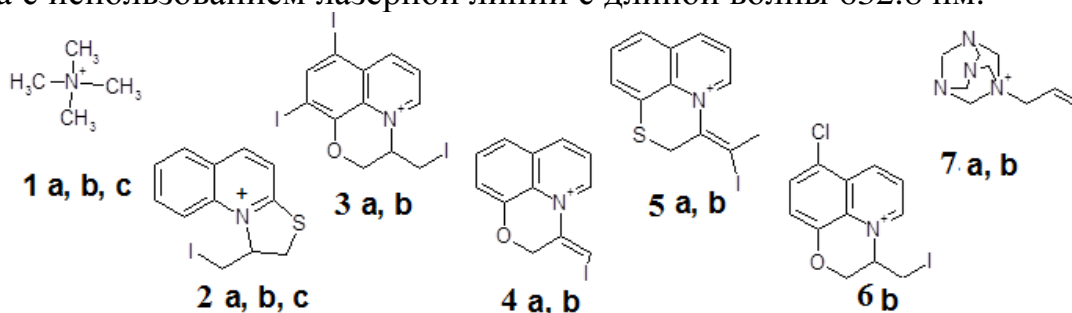


Рис. 1. Объекты исследования

1a: Γ, **1b:** I₃⁻, **1c:** I₅⁻; **2a:** Γ, **2b:** I₃⁻, **2c:** I₃⁻...I₂...I₃⁻ (I₃⁻·1/2I₂); **3a:** Γ, **3b:** I₃⁻;

4a: Γ, **4b:** I₃⁻...I₂...I₃⁻ (I₃⁻·1/2I₂); **5a:** Γ, **5b:** I₃⁻; **6b:** I₃⁻ (Γ...I₂)

Пункт 2.4 посвящен поиску оптимального метода квантово-химических расчетов йод-содержащих кристаллов на примере структуры молекулярно-

го йода для достижения согласия с экспериментальными характеристиками КР-спектров. Расчеты структур полийодидов в кристаллическом приближении были выполнены в программе CRYSTAL14 методом Кона-Шэма с функционалом B3LYP и базисным набором DZVP при фиксированных параметрах кристаллографической ячейки. Полученные в результате процесса оптимизации волновые функции использовались для построения контурных карт ЭП, деформационной ЭП, функции локализации электронов (ELF). Значения функции локализации электронов в критических точках ЭП $\eta(\mathbf{r}_b)$ для связей йода были получены в программе TOPOND14. Для структур полийодидов различного состава были проанализированы колебательные характеристики, рассчитанные в Γ точке в центре зоны Бриллюэна в гармоническом приближении, и интенсивности КР-активных мод колебаний полийодид-анионов.

Третья глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных термических и спектральных свойств новых полийодидов халькогеназоло(азино)хинолиниевых ряда. С полученными экспериментальными данными сравниваются результаты квантово-химического моделирования спектральных и электронных характеристик изучаемых кристаллов. В **пункте 3.1** обсуждаются результаты термического анализа исследуемых полийодидов, анализируются закономерности потери йода в зависимости от состава полийодид-аниона и его вовлеченности в нековалентные взаимодействия. Сравнительная оценка термостойкости халькогеназоло(азино)хинолиниевых и тетраалкиламмониевых йодидов может быть проведена на основе рис. 2. Исследование влияния состава полийодид-аниона на температуру плавления и начало потери массы показало, что все полийодиды, содержащие связанный молекулярный йод, имеют низкие температуры плавления и разложения (рис. 2), тогда как три- и монойодиды халькогеназоло(азино)хинолиниевых ряда по этим характеристикам различить не удастся. Было показано, что известное из литературных данных правило снижения термической стабильности полийодидов при увеличении содержания йода в составе анионов (П. Свенссон), в ряду халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов соблюдается не всегда. Для трийодида 5,7-дийод-оксазинохинолиния **3b** наблюдается отсутствие значимого сдвига в величине температуры плавления и начала потери массы относительно соответствующего монойодида **3a**. В трийодиде тиазолохинолиния **2b**, несмотря на ожидаемо меньшую температуру плавления, наблюдается более высокая температура начала потери массы, чем в монойодиде **2a**. Эти исключения проявляются именно при переходе от монойодидов к трийодидам, но не распространяются на полийодиды со связанным молекулярным йодом. Такое исключение, вероятно, обусловлено различиями во взаимодействиях с участием аниона в соответствующих моно- и трийодидах халькоген-

азоло(азино)хинолиниевом ряду, что согласуется с проведенным анализом распределения температур плавления монокристаллических йодидов, представленных в кристаллографической базе данных.

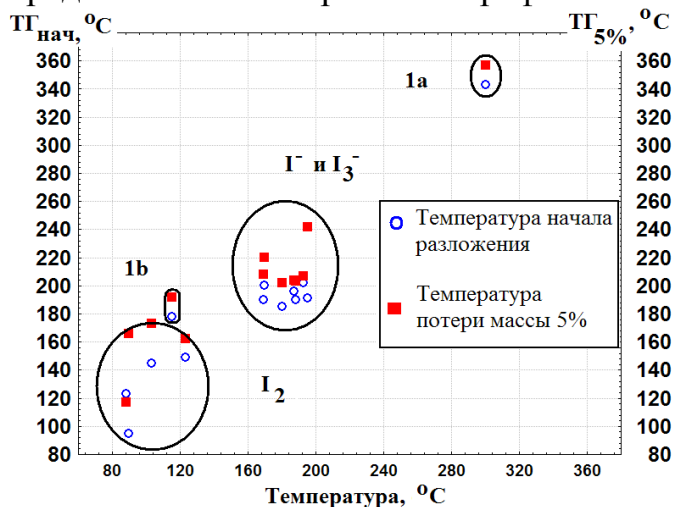


Рис. 2 Зависимость температуры начала разложения ($T_{\text{нач}}$) от температуры плавления в ряду йодидов различного состава

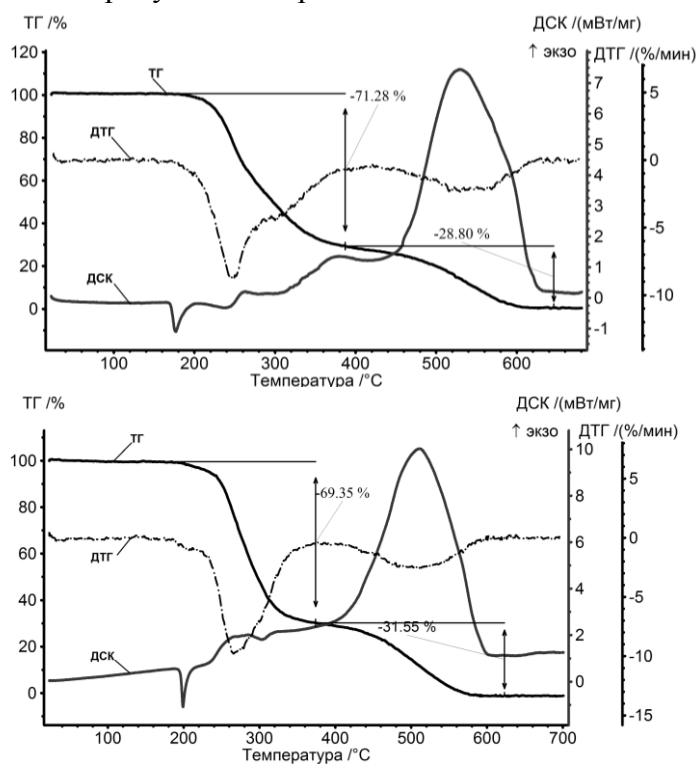


Рис. 3. Термоаналитические кривые разложения трийодидов тиазолохинолиния **2b** (вверху) и тиазинохинолиния **5b** (внизу)

рамках стадий I–III (рис. 4, табл. 1). По термогравиметрическим данным можно судить о том, что испарение йода из трийодида **2b** в основном происходит на стадии разложения I, что было подтверждено масс-спектрами газообразных продуктов разложения. Высокая прочность связи в трийо-

Сходства термического разложения солей с одинаковым составом аниона можно проиллюстрировать на примере трийодидов тиазолохинолиния **2b** и тиазинохинолиния **5b** (рис. 3). Незначительные отличия между ними проявляются в большей температуре плавления тиазинохинолиния **5b** (на 32 °C), катион которого содержит в трициклической системе шестичленный цикл вместо пятичленного в структуре тиазолохинолиния **2b**. Кроме того, трийодид-анион в структуре **5b** образует галогенную связь с атомом йода в катионе $Csp^2-I \dots I_3^-$.

Влияние состава полийодид-аниона на термическое разложение полийодидов проиллюстрировано на примере разложения в рядах монокристаллических йодидов с тетраметиламмониевым катионом **1a-c** (моно-, три- и пентайодид) и тиазолохинолиниевым катионом **2a-c** (моно-, три- и полийодид $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$). Одинаковая последовательность стадий разложения во всем тиазолохинолиниевом ряду йодидов позволяет сравнивать их в

дид-анионе приводит к тому, что отрыв молекулы I_2 от I_3^- в кристаллических трийодидах хинолиниевом ряда происходит совместно с началом разложения органической части или сразу после него.

Таблица 1. Характеристики термического разложения в ряду тиазолохинолиниевых йодидов

	2a	2b	2c
M , г/моль	455	709	836
$T_{пл}$, °C	187	161	97
T_x , °C			
A	–	–	110
I	192	220	210
Па	223	250	269
Пб	315	276	317
Пс	350		
III	460	460	450
Δm , %			
A	–	–	12.1
I	14.1	36.2	37.3
Па	55.1 (250)	16.2	16.8
Пб		24.5	13.3
Пс			
III	30.2	22.7	19.1

T_x – температура начала стадии;
 Δm – потеря массы в %;

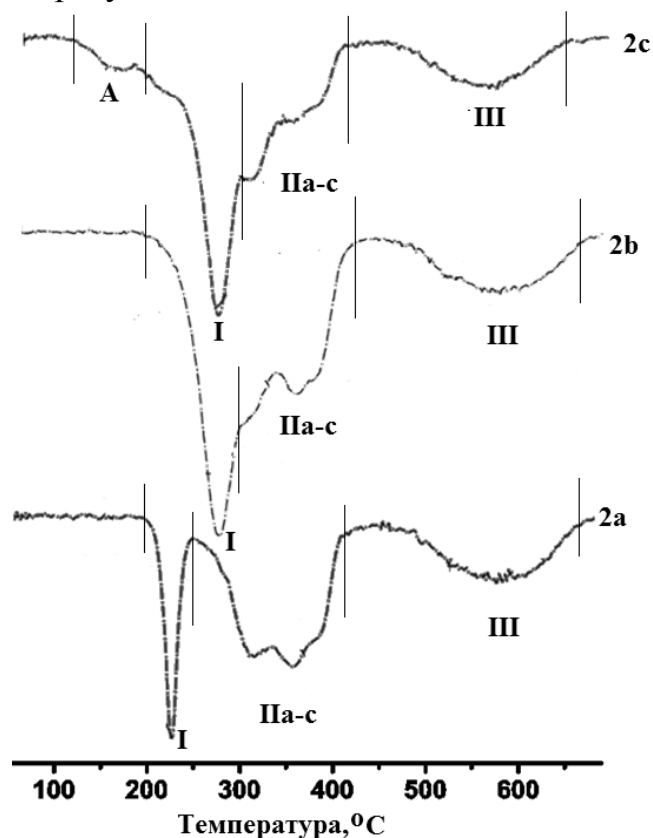


Рис. 4 Сравнение ТГ кривых в ряду тиазолохинолиниевых полийодидов: монойодид **2a**, трийодид **2b**, полийодид **2c** $I_3^- \dots I_2$

Наличие в составе полийодид-аниона в структуре **2c** связанного молекулярного йода приводит к появлению характерных черт термического разложения, которые идентичны для всего ряда солей, содержащих связанный молекулярный йод в составе полийодид-анионов различного состава: асимметричный трийодид-анион $\Gamma \dots I_2$ в составе структуры **6b**, симметричный пентайодид-анион $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$ в соединении **1c** и полийодид-анионы комплексного строения $I_3^- \dots I_2$ в кристаллах **2c** и **4b**. Для всех вышеперечисленных соединений наблюдаются: а) низкие температуры плавления и разложения (рис. 2), б) отдельная стадия потери связанного молекулярного йода по данным ДТГ без разложения органического катиона, в) величина потери массы, соответствующая потере I_2 , г) масс-спектрометрическая регистрация выделения йода в газообразных продуктах разложения. Определяющее влияние связанного молекулярного йода в анионе на характер разложения образцов обусловлено существенно более слабым связыванием между субъединицами $I_3^- \dots I_2$ или $\Gamma \dots I_2$ по сравнению с таковым в трийодид-анионе $[I-I-I]^-$. Энергия связи во фрагменте $I_3^- \dots I_2$ по большинству литературных оценок (25–75 кДж/моль) оказывается меньше, чем энтальпия

сублимации йода (62 кДж/моль), что объясняет более раннее начало термического разложения полийодидов комплексного строения и создает предпосылки для сублимации йода из кристаллов с течением времени. Однако галогенные связи между субъединицами $I_3^- \dots I_2$ или $I^- \dots I_2$ и взаимодействия катион...анион способствуют удержанию йода в кристалле и потере его уже из расплава при более высоких температурах, по сравнению с кристаллическим йодом.

	1a		1b		1c	
	10 К/мин	10 К/мин	1 К/мин	10 К/мин	1 К/мин	10 К/мин
$T_{5\%}$	343 °С	178 °С	122 °С	149 °С	118 °С	
$T_{I_2}^*$	–	**	180 °С	230 °С	160 °С	
$T_{2I_2}^*$	–	–	–	**	220 °С	

* T_{I_2} – температура, соответствующая окончанию процесса потери одной молекулы йода I_2 ,
 T_{2I_2} – температура, соответствующая окончанию процесса потери двух молекул йода $2I_2$.
 ** Процессы потери йода и начало разложения органического катиона перекрываются.

Для йодидов тетраметиламмониевого ряда (моно- **1a**, три- **1b** и пентайодид **1c**) было изучено влияние состава аниона и условий эксперимента на особенности термического разложения (рис. 5, табл. 2). Увеличение содержания йода в анионе, аналогично соединениям халькогеназола(азино)-хинолиниевых рядов, приводит к увеличению числа стадий разложения на кривой ДТГ: раз-

ложение монойодида **1a** протекает в одну стадию, трийодид **1b** разлагается в две стадии с плато стабильности между ними, а пентайодид **1c** – в две или три стадии в зависимости от скорости нагрева. При разложении трийодида **1b** со скоростью нагрева 1 К/мин в атмосфере воздуха на первой стадии разложения происходит испарение молекулярного йода из

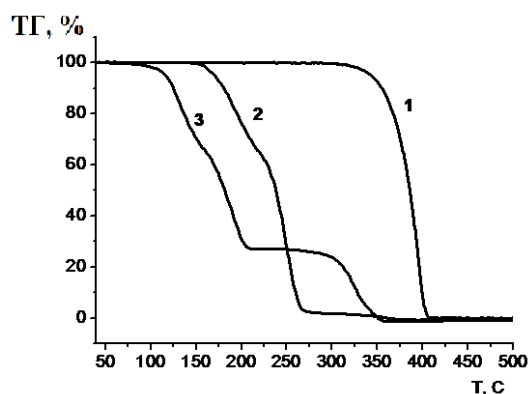


Рис. 5. Термогравиметрические кривые разложения:

- 1** – монойодид **1a** (10 К/мин),
- 2** – пентайодид **1c** (10 К/мин),
- 3** – пентайодид **1c** (1 К/мин)

державших связанных молекулярный йод в составе аниона, однако в силу большей термостойкости монойодида **1a** при низких скоростях нагрева

удается реализовать полный ступенчатый уход йода без разложения тетраметиламмониевого катиона.

В пункте 3.2 обсуждаются экспериментальные спектральные характеристики, полученные методами КР-спектроскопии, для полийодид-анионов различного состава и строения. Спектральные и структурные данные для монокристаллических полийодидов сопоставлены в таблице 3. Все исследованные трийодиды с близкими длинами связей обнаруживают полосы, соответствующие деформационному $\delta(I_3^-)$, валентному симметричному ν_{sym} и асимметричному ν_{asym} колебаниям в характерных для них спектральных диапазонах, согласно литературным данным.

Таблица 3. Спектральные и структурные характеристики новых монокристаллических полийодидов халькогеназола(азино)хинолинииевого ряда

№	D_{I-I_2} , Å	$D_{I_2-I_3}$, Å	$\delta(I_3^-)$, cm^{-1}		ν_{sym} , cm^{-1}		ν_{asym} , cm^{-1}	
			Эксп-т	Расчет	Эксп-т	Расчет	Эксп-т	Расчет
Трийодиды I_3^-								
2b	2.902	2.933	52	55	116	113	137	141
3b	2.892	2.949	66	–	111	–	127	–
5b	2.909	2.910	–	–	115	119	131	–
Полийодиды, содержащие связанный молекулярный йод								
№	D_{I-I} , I ₂	D_{I-I} , I _n ⁻ ...I ₂	D_{I-I} , I ₃ ⁻	Полосы колебаний, cm^{-1} (эксп-т)		Моды колебаний, cm^{-1} (расчет)		
Асимметричный трийодид $I \dots I_2$								
6b	2.871	3.005	–	149 (ν_{I_2})		148		
Полийодиды комплексного строения I_8^{2-} ($I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$)								
2c	2.765	3.444	2.863 2.938	108 (ν_{sym}), 122 (ν_{asym}), 165 (ν_{I_2})		114 134 165		
4b	2.747	3.445	2.875 2.957	62 ($\delta(I_3^-)$) 113 (ν_{sym}) 134 (ν_{asym}) 172 (ν_{I_2})		59 115 142 168		

Интенсивные полосы в экспериментальных и расчетных спектрах обозначены **жирным шрифтом**; $\delta(I_3^-)$ – деформационное колебание трийодид-аниона, ν_{sym} и ν_{asym} – его симметричное и антисимметричное колебание соответственно, ν_{I_2} – колебание связанного молекулярного йода

Однако структура 5-хлор-оксазинохинолиния **6b** (рис. 6), представляющая собой случай трийодиды с сильно асимметричными длинами связей [$I \dots I-I$], по своим спектральным характеристикам существенно отличается от трийодидов с близкими длинами связей [$I-I-I$]⁻ и однозначно относится к соединениям, содержащим в составе связанный молекулярный йод. Длины

связей в анионе структуры **6b** находятся в пограничной области между трийодидами и молекулярным йодом (2.86 Å), что следует из их сопоставления с литературными структурными корреляциями (М. Арка).

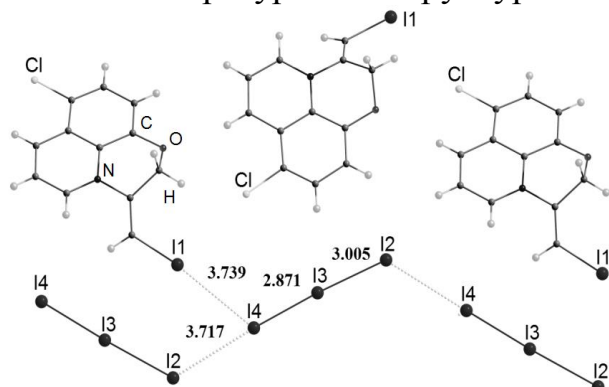


Рис. 6. Фрагмент кристаллической структуры асимметричного трийодида 5-хлор-оксазинохинолина **6b**

молекулярный йод, положение полосы связанного йода зависит не только от типа и взаимной ориентации взаимодействующих с ним единиц, но и от прочности галогенной связи I...I. Наличие галогенной связи, усиленной зарядом, между субъединицами I_3^- и I_2 проявлялось в сдвиге полосы колебания молекулярного йода в сторону меньших волновых чисел относительно полосы кристаллического йода при 180 см^{-1} . Величина этого сдвига была больше (15 см^{-1}) в случае полийодида тиазолохинолина **2c** по сравнению с полийодидом оксазинохинолина **4b** (8 см^{-1}) при одинаковом со-

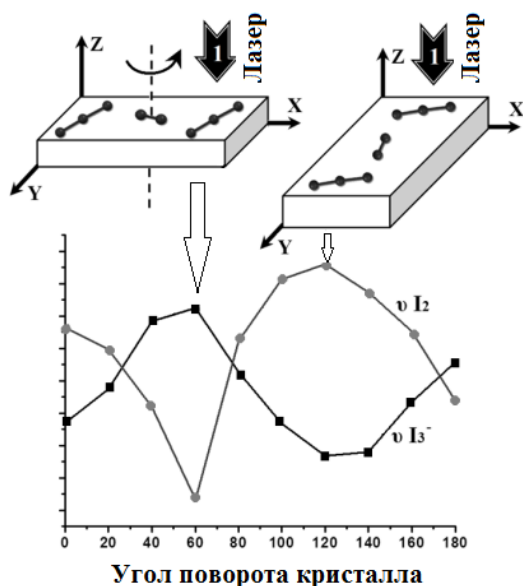


Рис. 7. Зависимость интенсивностей полос ν_{sym} и ν_{I_2} от угла поворота монокристалла оксазинохинолина $[I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-]$ **4b** относительно направления векторов поляризации падающего и рассеянного света

Таким образом, нами показано, что идентификация связанного молекулярного йода только на основе структурных данных не всегда является надежной, в то время как применение КР-спектров для обнаружения йода в составе полийодид-анионов различного состава более информативно и надежно.

Для полийодид-анионов, содержащих в составе связанных молекулярный йод, положение полосы связанного йода зависит не только от типа и взаимной ориентации взаимодействующих с ним единиц, но и от прочности галогенной связи I...I. Наличие галогенной связи, усиленной зарядом, между субъединицами I_3^- и I_2 проявлялось в сдвиге полосы колебания молекулярного йода в сторону меньших волновых чисел относительно полосы кристаллического йода при 180 см^{-1} . Величина этого сдвига была больше (15 см^{-1}) в случае полийодида тиазолохинолина **2c** по сравнению с полийодидом оксазинохинолина **4b** (8 см^{-1}) при одинаковом со-

ставе полийодидных субъединиц и расстоянии $I_3^- \dots I_2$ (3.44 Å). На примере полийодида $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ оксазинохинолина **4b** (рис. 7) показано, что КР-спектры ориентированных монокристаллов в поляризованном свете могут применяться для получения данных о типах полийодидных субъединиц и их взаимном расположении в анионах сложного строения. На рис. 7 показаны две ориентации кристалла, соответствующие максимумам интенсивности каждой из полос, и схематическое расположение трийодид-анионов и молекулярного йода в нем. Облучение лазером происходило по оси z ; изогнутой стрелкой обозначена плоскость, в которой поворачивали кристалл; векторы поляризации падающего и

рассеянного света были направлены вдоль оси y . Был экспериментально определен угол между субъединицами I_3^- и I_2 по измеренной зависимости интенсивности полос симметричного колебания ν_{sym} трийодид-аниона и ν_{12} для связанного молекулярного йода от угла поворота кристалла относительно направлений векторов поляризации падающего и рассеянного света. Величина угла между I_3^- и I_2 по спектральным данным составляет 70° , что с учетом возможного отклонения плоскости грани кристалла от плоскости аниона $[I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-]$ и погрешностей, связанных с выбранным шагом вращения кристалла, сравнимо со значением 86° , полученным на основе рентгеноструктурного анализа. Таким образом, на примере поляризованных спектров ориентированных монокристаллов была продемонстрирована возможность получения информации о взаимном расположении йодных субъединиц в объеме кристалла без привлечения рентгеноструктурных данных. Эти данные могут быть в дальнейшем использованы для исследования анизотропных свойств монокристаллов в заданных направлениях, соответствующих расположению трийодидных цепей и полийодидных слоев.

Результаты квантово-химических расчетов кристаллических полийодидов изложены в пунктах 3.2.6–3.2.8. Вычисленные волновые числа для кристаллов полийодидов (таблица 4, рис. 8) хорошо согласуются с экспериментальными данными на уровне интенсивностей и волновых чисел: максимальное отклонение для полосы симметричного колебания трийодид-аниона не превышает 6 см^{-1} , а для полосы связанного молекулярного йода не больше 4 см^{-1} .

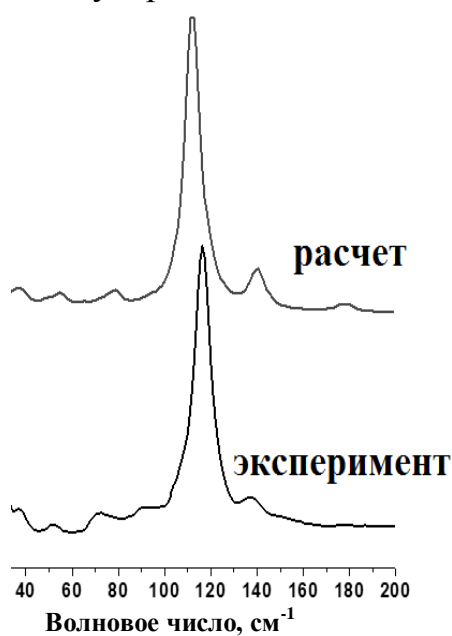


Рис. 8 Фрагменты экспериментального и теоретического спектров трийодида **2b**

Различия в особенностях электронных характеристик связей в полийодид-анионах различной стехиометрии можно продемонстрировать на примере распределения функции локализации электронов (ELF), которая используется в качестве индикатора расположения электронных пар. Функция локализации электронов, являясь нормированной функцией, заключена в промежутке от 0 до 1; верхний предел показывает локализацию электронных пар, значение 0.5 соответствует однородному электронному газу. На рис. 9а для аниона $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ **2c** проиллюстрирован признак галогенной связи: область концентрации электронных пар атомов йода в трийодид-анионе ориентирована на область пониженных значений ELF на продолжении ковалентной связи в молекуле йода. В работе показана эффективность использования

функции локализации электронов для идентификации молекулы йода в составе полийодид-анионов различного строения на примере асимметричного трийодида $I_2 \dots \Gamma$ 5-хлор-оксазинохинолиния **6b**. Видны принципиальные отличия асимметричного трийодид-аниона $[I(1)-I(2) \dots I(3)]^-$ (рис. 9б) от аниона с близкими длинами связей $[I(1)-I(2)-I(3)]^-$ (рис. 9а). Это отсутствие объединяющей изолинии $ELF > 0.35$ между атомами $I(2)$ и $I(3)$ (рис. 9б), наличие контура со значением 0.5 между атомами $I(1)$ и $I(2)$, менее выраженная анизотропия распределения ELF во внешней электронной оболочке атома $I(3)$. Все это делает атом $I(3)$ (рис. 9б) подобным монойодид-аниону.

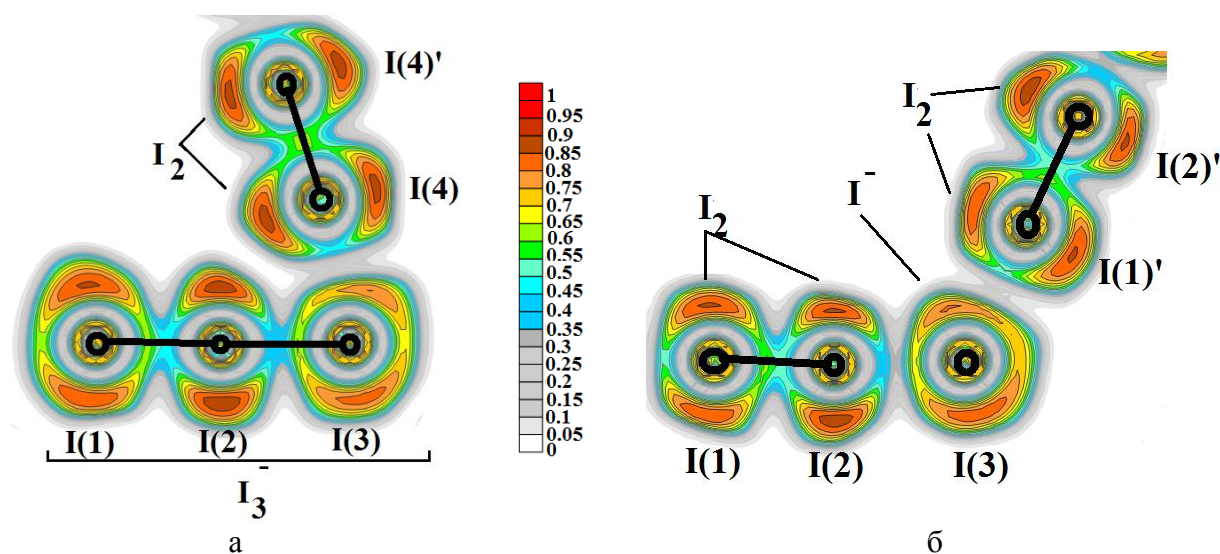


Рис.9. Распределение функции ELF в плоскости анионов: а) $\Gamma \dots I_2$ в структуре асимметричного трийодида 5-хлор-оксазинохинолиния **6b**, б) в анионе $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ в полийодиде тиазолохинолиния **2c**

Интерпретация распределения функции ELF соединения **6b** согласуется с его экспериментальными термическими и спектральными свойствами, вызванными наличием связанной молекулы йода: начало термического разложения до 120 °С, наличие отдельного этапа потери йода на ДТГ кривой без разложения органического катиона, полоса колебания I_2 в КР-спектре. В силу недостаточности геометрического критерия для идентификации молекулы йода, базирующегося на сравнении длин связей в анионе, был реализован поиск электронного критерия на основе расчетных характеристик связей I–I в полийодидных субъединицах. Рис. 10 иллюстрирует взаимосвязь экспериментально полученных волновых чисел полосы связанного йода от значений функции локализации электронов $\eta(\mathbf{r}_b)$ в критической точке электронной плотности \mathbf{r}_b для связи I–I. По оси ординат в области 120–140 см^{-1} обнаруживается разрыв, обусловленный известными ограничениями в диапазонах волновых чисел симметричного колебания трийодид-аниона (100–120 см^{-1}) и молекулярного йода (140–180 см^{-1}). По оси абсцисс в области 0.44–0.5 расположены трийодид-анионы с близкими

длинами связей, в области 0.55–0.68 – нейтральные комплексы молекулы йода с гетероциклами и молекулярный йод в составе полийодид-анионов. Значения $\eta(r_b) \approx 0.5$ имеют как связи в трийодид-анионах с волновыми числами симметричного колебания 108–116 см^{-1} , так и комплексы йода с усиленной зарядами галогенной связью при 145–152 см^{-1} .

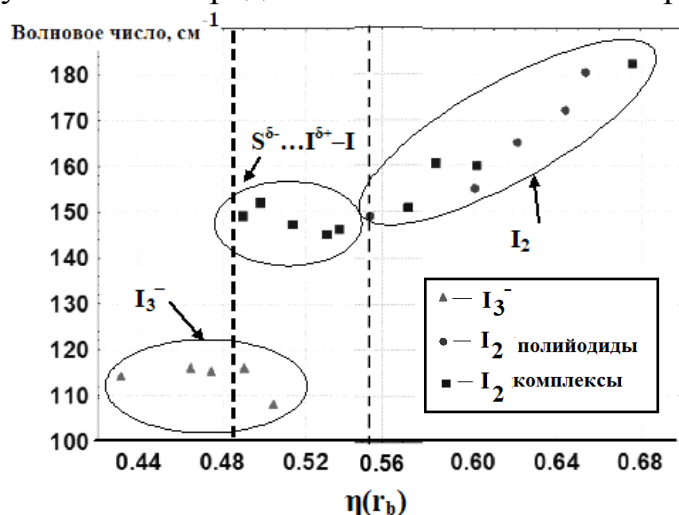


Рис. 10. Экспериментальные волновые числа валентного колебания I_2 и I_3^- и значения $\eta(r_b)$ в критической точке ЭП связи I–I

Граничным значением по оси ординат, ниже которого теряется линейный характер зависимости спектральных характеристик от $\eta(r_b)$ является величина $\approx 150 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, величина $\eta(r_b) > 0.5$ предлагается в качестве критерия идентификации связанного молекулярного йода в составе полийодид-анионов различного строения и может использоваться совместно с термическими и спектральными данными.

Основные результаты и выводы:

1. По данным синхронного термического анализа и масс-спектрометрии продуктов разложения установлено, что в халькогеназо(азино)хинолиниевом ряду потеря йода из трийодид-анионов происходит в рамках тех же этапов разложения, что и соответствующих монойодидов: не наблюдается отдельного пика потери йода из трийодид-аниона. В отличие от трийодидов, для полийодидов со связанным молекулярным йодом наблюдается отдельный этап испарения йода, не сопровождающийся разложением органического катиона.
2. Найдены условия управления процессами термического разложения монокристаллов тетраметиламмония пентайодида через варьирование скоростей нагрева: снижение скорости нагрева до 2 К/мин позволяет добиться полного ухода молекулярного йода из аниона с образованием стабильного тетраметиламмония монойодида.
3. В ряду халькогеназо(азино)хинолиниевых полийодидов найдены примеры исключений из правила снижения термической стабильности монокристаллов при увеличении содержания йода в составе анионов: для трийодида тиазолохинолиния наблюдается более высокая температура начала потери массы, чем для соответствующего монойодида; для моно- и трийодида 5,7-дийод-оксазинохинолиния наблюдается одинаковая температура плавления и начала процесса разложения.

4. Проявление нетипичных для трийодидов физико-химических свойств в кристалле 5-хлор-оксазинохинолина трийодида: испарение йода без разложения органического катиона, температура плавления и начала разложения ниже 120 °С, наличие полосы колебания связанного йода в спектре комбинационного рассеяния, связаны с экстремально асимметричными длинами связей в анионе 2.871 Å и 3.005 Å.
5. Показана возможность на основе поляризованных спектров комбинационного рассеяния ориентированного монокристалла полийодида комплексного строения извлекать информацию о взаимном расположении трийодид-аниона и молекулы йода ($I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$) и их ориентации относительно морфологических осей кристалла.
6. Показано, что значение функции локализации электронов выше 0.5 в критических точках электронной плотности связей йода выступает простым и удобным классифицирующим критерием, позволяющим идентифицировать связанный молекулярный йод в составе три- и полийодид-анионов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. I.D. Yushina, V.A. Kolesov, E.V. Bartashevich. Raman Spectroscopy Study of New Thia- and Oxazinoquinolinium Triiodides // *New Journal of Chemistry* – 2015. – 39. – P. 6163–6170.
2. I. Yushina, V. Rudakov, I. Krivtsov, E. Bartashevich. Thermal decomposition of tetraalkylammonium iodides // *Journal of thermal analysis and calorimetry* – 2014. – 118. – P. 425–429.
3. E. V. Bartashevich, V. I. Batalov, I. D. Yushina, A. I. Stash and Y. S. Chen. Nontypical iodine–halogen bonds in the crystal structure of (3E)-8-chloro-3-iodomethylidene-2,3-dihydro-1,4-oxazino[2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide // *Acta Crystallographica* – 2016. – C72. – P. 341–345.
4. Е.В. Барташевич, И.Д. Юшина, Е.А. Вершинина, П.А. Слепухин, Д.Г. Ким. Три- и полийодиды комплексного строения продуктов иодциклизации 2-аллилтиохонолина // *Журнал структурной химии* – 2014. – №1, – т.55 – С. 109–116. (8/3)
5. I.D.Yushina, L.M. Bulatova, S.E. Nasibullina, E.V. Bartashevich. Variations of electronic modeling methods and spectral properties in the crystal structure of iodine // *Вестник Южно-Уральского Государственного Университета – Серия Химия.* – 2015. – №7. – С. 25–32.
6. И.Д. Юшина, Е.В. Барташевич, Е.А. Вершинина, Д.А. Жеребцов, Д.Г. Ким. Термический анализ продуктов галогенциклизации производных 2-аллилтиохонолина // *Вестник Южно-Уральского государственного университета», серия «Химия».* – Вып. 6, 2011. – С. 22–27.
7. I.D. Yushina, E.V. Bartashevich, D.A. Zhrebtsov. Thermal properties of organic polyiodides with N-alkylurotropinium cation (тезисы доклада). – 1st Cen-

tral and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry CEEC–TAC. – Craiova, Romania. – 2011. – P. 388.

8. I.D. Yushina, E.V. Bartashevich, D.A. Zherebtsov, D.G. Kim, E.A. Vershina. Thermal properties of 1-iodomethyl-1,2-dihydro[1,3]-thiasolo[3,2-a]quinolinium polyiodides (тезисы доклада). – 1st Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry CEEC–TAC. – Craiova, Romania. – 2011. – P. 388.

9. И.Д. Юшина, Б.В. Рудаков, П.А. Слепухин, Е.В. Барташевич. Электронные и термические свойства алкиламмониевых и уротропиниевых полийодидов (статья в сборнике). – Конкурс-конференция по органической химии для молодых учёных. – Екатеринбург. – 2012. – С. 212–221.

10. I.D. Yushina, I.V. Krivtsov, E.V. Bartashevich. Thermal decomposition of tetramethylammonium pentaiodide – 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry – Vilnius. – 2013. – P. 407.

11. I.D. Yushina, V.I. Batalov, D.G. Kim, E.V. Bartashevich. Thermal properties of substituted 8-thio- and oхуquinolinium polyiodides (тезисы доклада) – 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry – Vilnius, Lithuania. – 2013. – P. 81.

12. Л.М. Булатова, И.Д. Юшина, Е.В. Барташевич. Characteristics of halogen bonds in the crystal of iodine with relativistic effects (тезисы доклада). – IX Международная конференция молодых ученых по химии "Менделеев-2015". – Санкт-Петербург. – 2015. – С. 340–341.

13. Л.М. Булатова, И.Д. Юшина, Е.В. Барташевич. Спектры комбинационного рассеяния в кристаллах йода с позиций периодических расчетов (статья в сборнике конференции). – VII школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул. – Иваново. – 2015. – С. 38–42.

14. И.Д. Юшина, Д.Г. Пихуля, Е.В. Барташевич. Thiazoloquinolinium iodides according to Raman spectroscopy data (тезисы доклада). – International workshop: Modern nanotechnologies. – Екатеринбург. – 2015. – С. 38.

15. I.D. Yushina, E.V. Bartashevich, B.A. Kolesov. Categorizing organic polyiodides according to theoretic and experimental Raman data (тезисы доклада). – XII International conference GeoRAMAN. – Новосибирск. – 2016. – С. 142.