

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский Государственный Университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Юшина Ирина Дмитриевна

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

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Барташевич Е.В.

Челябинск
2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Области применения и практически значимые свойства полийодидов с органическим катионом	13
1.1.1 Применение полийодидов в качестве ионных жидкостей и компонентов солнечных батарей	13
1.2 Структурное разнообразие полийодидов с органическим катионом.....	23
1.2.1 Геометрические характеристики полийодид-анионов	24
1.2.2 Межмолекулярные взаимодействия полийодид-анионов в кристаллах	29
1.2.3 Влияние варьирующегося состава полийодид-анионов на физико-химические свойства и структурные особенности солей	34
1.3. Информативность методов спектроскопии комбинационного рассеяния в отношении исследования йодсодержащих соединений	40
1.3.1 Основы спектроскопии комбинационного рассеяния	40
1.3.2 Спектральные характеристики основных полийодидных субъединиц.....	41
1.3.3 Классификация соединений, содержащих связанный молекулярный йод, на основе спектральных характеристик	45
1.4 Термические свойства йодсодержащих соединений.....	48
1.4.1 Методы исследования термических свойств	48
1.4.2 Особенности термического разложения йодсодержащих соединений	50
1.5. Моделирование структуры и квантово-химические расчеты свойств органических полийодидов	56
1.5.1 Проблемы моделирования структур органических полийодидов в газофазном приближении	56
1.5.2 Принципы расчета структурных характеристик и спектров комбинационного рассеяния в программе CRYSTAL14	60
1.5.3 Использование функций на основе расчетной электронной плотности в описании межмолекулярных взаимодействий полийодид-анионов в кристаллах.	67
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	70

2.1 Полиiodиды халькогеназола(азино)хинолинииевого и тетраалкиламмониевого ряда как объекты исследования.....	70
2.2 Исследование термического разложения полиiodидов.....	73
2.3 Изучение свойств связей с участием йода методом спектроскопии комбинационного рассеяния	74
2.3.1 Методика получения спектров ориентированных монокристаллов в поляризованном свете.....	75
2.4 Квантово-химические расчеты структурных и спектральных характеристик кристаллов полиiodидов	77
2.4.1 Тестирование кристаллических базисных наборов для йода	77
2.4.2 Выбор параметров расчета полиiodидов халькогеназола(азино)хинолинииевого и тетраалкиламмониевого ряда	82
Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	86
3.1. Результаты термического анализа полиiodидов халькогеназола(азино)хинолинииевого и тетраалкиламмониевого ряда	86
3.1.1 Общие черты процессов термического разложения в ряду халькогеназола(азино)хинолиниевых полиiodидов	86
3.1.2 Влияние состава полиiodид-аниона на термическое разложение халькогеназола(азино)хинолиниевых йодидов	88
3.1.3 Особенности разложения йодидов тиазолохинолиния с анионами различного строения.....	93
3.1.4 Сравнительный анализ термических свойств полиiodидов, содержащих связанный молекулярный йод	100
3.1.5 Закономерности потери йода из полиiodидов тетраалкиламмониевого ряда	105
3.2 Результаты исследования полиiodидов халькогеназола(азино)хинолинииевого ряда методом спектроскопии комбинационного рассеяния	113
3.2.1 Сравнение структурных и спектральных характеристик монокристаллических хинолиниевых и тетраалкиламмониевых трийодидов	113

3.2.2 Особенности спектров комбинационного рассеяния трийодидов.....	118
халькогеназоло(азино)хинолиниевых и тетраалкиламмониевых ряда	118
3.2.3 Свойства связи в молекуле йода в составе полийодид-анионов различного строения.....	126
3.2.4 Экспериментальные спектральные характеристики ориентированных монокристаллов полийодидов тиазоло- 6b и оксазинохинолиния 8b в поляризованном свете	136
3.2.5 Исследование сублимации йода с поверхности монокристалла полийодида тиазолохинолиния	143
3.2.6 Сравнение теоретических и экспериментальных спектральных характеристик в ряду полийодидов различного состава	144
3.2.7 Особенности межмолекулярных взаимодействий в трийодид-анионах различных типов с использованием функций на основе расчетной электронной плотности.....	147
3.2.8 Взаимосвязь экспериментальных структурных характеристик и дескрипторов на основе расчетной электронной плотности	148
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	155
5. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	157
6. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	158

ВВЕДЕНИЕ

Соли, образованные органическим катионом и полийодид-анионами I_n^{x-} , широко известны как бактерицидные препараты, компоненты солнечных батарей и органические проводники. Этот класс соединений представляет также большой фундаментальный интерес с точки зрения изучения структурного разнообразия и различных типов межмолекулярных взаимодействий, реализующихся в них.

Широкий спектр областей применения полийодидов приводит к их разностороннему изучению экспериментальными и теоретическими методами. Структурные особенности полийодидов и характеристики межмолекулярных взаимодействий с их участием изучаются в контексте анализа взаимодействий йод-содержащих препаратов с белками в клетках, причем прочность удерживания йода органической матрицей влияет на проявление бактерицидных свойств.

Термические свойства полийодидов, особенности процессов потери йода анионами различной стехиометрии в варьирующихся условиях эксперимента изучаются для определения диапазонов термической стабильности полимерных композиций, йодофоров и комплексов йода. Наибольшее внимание обычно сосредоточено на исследовании нейтральных комплексов с йодом и монойодидов как более простых в получении и определении стехиометрии. Однако особенности потери йода при разложении соединений с органическими катионами и анионами различного состава в варьирующихся условиях эксперимента изучены недостаточно.

Исследование спектральных характеристик связей I—I в полийодидах, осуществляется в основном методами КР-спектроскопии, так как этот метод является одним из самых информативных в отношении связей I—I и является неразрушающим для монокристаллических образцов. Спектральные диапазоны полос, соответствующих колебаниям основных полийодидных субъединиц, таких как трийодид-анион и связанный молекулярный йод, определены с достаточной точностью. Однако для более сложных анионов, таких как пентайодид-анионы I_5^- и полийодид-анионы комплексного строения $I_3^- \dots I_2$, $I_4^- \dots I_2$ уже могут возникать

существенные сложности с интерпретацией наблюдаемых полос в зависимости от особенностей строения аниона и его вовлеченности в межмолекулярные взаимодействия. Одним из путей решения этой проблемы является получение и анализ спектров ориентированных монокристаллов в поляризованном свете.

Актуальность работы:

Среди многообразия йод-содержащих органических соединений большой фундаментальный и практический интерес представляет класс полийодидов, образованных органическим катионом и полийодид-анионом I_n^{x-} ($2 < n < 30$) различного состава и пространственного строения. Такие соединения обладают рядом интересных практических свойств, в числе которых антибактериальная активность, йодофорные свойства – способность к поглощению и выделению йода из различных агрегатных состояний, электрическая проводимость, существование в виде ионных жидкостей. Такие физико-химические и биологические свойства тесно связаны с реализующимися в кристаллическом состоянии межмолекулярными взаимодействиями типа анион...анион, анион...катион и катион...катион. Ключевую роль среди них играют взаимодействия с участием йода, входящего как в состав катиона для йод-замещенных соединений, так и в состав полийодид-аниона.

Фундаментальный интерес к полийодидам обусловлен разнообразием форм структурных организаций аниона и межмолекулярных взаимодействий с его участием, что может быть использовано в задачах инженерии кристаллов с заданными характеристиками. Особенно актуальным для поиска оптимальной кристаллической структуры является возможность получения ряда солей, образованных одним органическим катионом и полийодид-анионами варьирующегося состава.

Несмотря на тщательно разработанную в литературе классификацию полийодидов на основе структурных и спектральных признаков, свойствам химических связей и вопросам образования и организации межмолекулярных взаимодействий с участием йода в анионах сложного строения уделено недостаточное внимание. Особенно значимым является понимание качественных

и количественных закономерностей влияния межмолекулярных взаимодействий, характеристик кристаллической упаковки, состава и строения аниона на наблюдаемые практически значимые физико-химические свойства полийодидов. Для оценки таких взаимосвязей могут быть использован целый ряд экспериментальных и теоретических методов, в числе которых КР-спектроскопия, методы термического анализа, масс-спектрометрии, УФ-спектроскопии и квантово-химического моделирования.

Среди соединений йода наиболее исследованными термическими методами являются нейтральные комплексы с молекулярным йодом, в то время как термохимия полийодидов с различными органическими катионами остается сравнительно малоизученной областью. Невыясненным остается влияние состава, строения аниона и его взаимодействия с соседними анионами и катионом на термическое разложение полийодидов. Применение термических методов является актуальной задачей, так как дает возможность получить температурные диапазоны разложения соединений в зависимости от термостойкости катиона и состава аниона, позволяет учесть влияние внешних условий на протекающие процессы, оценить прочность удерживания молекулярного йода, входящего в состав полийодид-анионов сложного строения.

Спектроскопия комбинационного рассеяния широко используется для идентификации основных субъединиц в составе полийодид-анионов: трийодид-, пентайодид-аниона, связанного молекулярного йода. Однако актуальной проблемой остается анализ и интерпретация поляризованных КР-спектров монокристаллов полийодидов комплексного строения. При этом возможна не только идентификация входящих в состав аниона субъединиц, но и получение информации об их геометрических характеристиках, взаимном расположении и межмолекулярных взаимодействиях без привлечения рентгеноструктурного анализа.

Расчет теоретических КР-спектров в кристаллическом приближении на уровне получения не только волновых чисел колебаний, но и интенсивностей полос, в том числе в поляризованных спектрах монокристаллов, представляет

большой практический интерес с точки зрения анализа межмолекулярных взаимодействий в сложных полийодидных системах и выявления их влияния на колебательные характеристики связей. Возможность прямого сравнения расчетных и экспериментальных данных позволяет более надежно идентифицировать неоднозначные в интерпретации полосы, наблюдаемые в эксперименте, и установить симметрию соответствующих им колебаний. Сравнение экспериментальных и теоретических поляризованных спектров позволяет выбирать наиболее информативные направления ориентации монокристаллов для изучения анизотропных свойств и деформаций под действием изменения температуры, давления или внешнего механического воздействия.

Актуальной остается задача сопоставления данных, полученных разными теоретическими и расчетными методами, для формирования согласованного представления о межмолекулярных взаимодействиях с участием полийодид-анионов в кристалле.

Объектами исследования выступают полийодида халькогеназоло(азино)хинолинииевого и тетраалкиламмониевого ряда с различным составом аниона: моно-, трийодид-анионы различных типов, пентайодид-анион и цепочечные полийодид-анионы комплексного строения. Разнообразие состава, строения и межмолекулярных взаимодействий с участием аниона позволяет разносторонне исследовать влияние аниона на термические, спектральные и расчетные электронные характеристики.

Цель работы:

Установить влияние структурных особенностей полийодид-аниона и межмолекулярных взаимодействий с его участием на экспериментальные спектральные и термические свойства соединений халькогеназоло(азино)хинолинииевого и тетраалкиламмониевого рядов.

Основные задачи работы:

- 1) Изучить особенности термического разложения халькогеназоло(азино)хинолиниевых и тетраметиламмониевых полийодидов различного состава;
- 2) выявить влияние состава аниона и межмолекулярных взаимодействий с его участием на характеристики разложения исследуемых соединений;
- 3) исследовать спектральные характеристики изучаемых соединений методами КР-спектроскопии; на основе спектров ориентированных монокристаллов в поляризованном свете изучить взаимное расположение полийодидных субъединиц;
- 4) сопоставить данные о термических, спектральных и теоретических электронных характеристиках полийодидов для формирования согласованного представления о межмолекулярных взаимодействиях с участием йода в кристаллах.
- 5) Выявить характерные особенности спектральных, термических свойств и расчетных характеристик полийодидов, содержащих в своем составе связанный молекулярный йод.

Научная новизна работы

- 1) Для новых монокристаллических полийодидов халькогеназоло(азино)хинолиниевых ряда получены экспериментальные и теоретические данные о волновых числах КР-активных колебаний полийодид-аниона.
- 2) Впервые на основе КР-спектров 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 $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ с оксазинохинолиниевым катионом.
- 3) Впервые методами термического анализа изучено влияние состава полийодид-аниона на этапы разложения монокристаллических солей тетраметиламмониевого ряда в различных условиях нагрева.
- 4) Впервые получены данные о термостойкости и особенностях термического разложения новых производных тиазоло-, оксазино- и тиазинохинолиния с

различным составом полийодид-аниона. Исследовано термическое поведение в ряду йодидов с тиазолохинолиниевым катионом и анионами варьирующегося состава: монойодид-анионом, трийодид-анионом и полийодид-анионом комплексного строения.

5) На основе характеристик расчетной электронной плотности, полученной с использованием метода Кона-Шема и кристаллических атомных базисных наборов, впервые охарактеризованы нековалентные взаимодействия и колебания с участием атомов йода в кристаллах полийодидов халькогеназоло(азино)хинолиния и тетраметиламмония. Впервые предложен теоретический критерий наличия связанного молекулярного йода в составе полийодид-анионов комплексного строения.

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 (трийодид-анион, связанный молекулярный йод), что может быть использовано для планирования эксперимента и исследования механических деформаций и анизотропных проводящих свойств в направлениях, совпадающих с расположениями полийодидных субъединиц в кристаллах.

Сформулированные особенности спектральных, термических и расчетных электронных характеристик в полийодидах различной стехиометрии со связанным молекулярным йодом могут быть полезны в вопросах инженерии кристаллов с заданными свойствами, создании структур йодофоров и компонентов солнечных батарей, свойства которых зависят от наличия в

структуре связанного молекулярного йода и межмолекулярных взаимодействий с его участием.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Результаты термического анализа новых кристаллических полийодидов с катионом тиазино-, тиазоло- и оксазинохинолиния, тетраметиламмония и полийодид-анионами различного состава.
2. Результаты исследования спектральных характеристик 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. Результаты квантово-химических расчетов структурных, электронных и спектральных характеристик кристаллов полийодидов.

Личный вклад автора заключался в самостоятельном проведении экспериментальных исследований термических и спектральных свойств объектов, квантово-химических расчетов в кристаллическом приближении, последующий анализ, интерпретация и обобщение полученных данных выполнено лично автором. Исследуемые монокристаллы полийодидов были синтезированы инженерами Е.А. Вершининой и В.И. Баталовым, доцентом Б.В. Рудаковым. Освоение методики получения спектров комбинационного рассеяния производилось под руководством д.х.н. Б.А. Колесова и к.х.н. Д.Г. Пихули. Расшифровка кристаллической структуры соединений была проведена к.х.н. П.А. Слепухиным, к.х.н. А.И. Сташем и А. Дягтеренко.

Основные результаты работы обсуждались 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 and 2nd Central and Eastern European Committee for Thermal

Analysis and Calorimetry СЕЕС–ТАС1 (Крайова, Румыния, 2011 г.) и СЕЕС–ТАС2 (Вильнюс, Литва, 2013 г.), на International workshop: Modern nanotechnologies (Екатеринбург, 2015 г), XII Международной конференции GeoRAMAN, (Новосибирск, 2016 г.).

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Области применения и практически значимые свойства полийодидов с органическим катионом

1.1.1 Применение полийодидов в качестве ионных жидкостей и компонентов солнечных батарей

Среди полийодидов с органическим катионом выделяют ряд соединений, обладающих низкими температурами плавления (до 100 °С), при этом часть из них существуют в расплаве уже при комнатной температуре [1]. Примерами первой группы соединений может быть ряд солей диметилдифениламмония с полийодид-анионами различного состава с температурами плавления 44–76 °С, рефкоды в Кембриджской структурной базе данных ZIVXUX, ZIVXOR, ZIVXIL [2]. Такие соединения по формальным критериям могут быть отнесены к широко изучаемым сегодня ионным жидкостям [3, 4, 5]: величина температуры плавления ниже 100 °С, а в составе солей присутствуют ионы. Ионные жидкости широко используются в качестве растворителей для органического синтеза и химической технологии [6]. Для них характерно варьирование практически важных свойств, таких как плотность, вязкость, показатель преломления, электрическая проводимость [7], сродство к растворяемым веществам [8] и ряд других [9, 10] в широком диапазоне. Полийодиды с температурами плавления, близкими к комнатной, достаточно часто имеют в своем составе серусодержащий катион с различными алкильными заместителями [1]. Понижение температуры плавления достигается большим содержанием связанного молекулярного йода при одновременном присутствии нетермостойкого органического катиона. Большое содержание йода не позволяет использовать такие соединения в качестве классических ионных жидкостей для органического синтеза, однако дает возможность исследовать структурные особенности и физико-химические свойства таких низкотемпературных расплавов.

Применение полийодидов в качестве компонентов солнечных батарей широко освещено в литературе [1, 3, 5]. Особенное внимание уделяется применению ионных жидкостей с четвертичными алкиламмониевыми и гетероциклическими алкилимидазолиевыми катионами с полийодид-анионами различного состава, причем их транспортные и проводящие свойства зависят от содержания йода в анионе. Основной целью является повышение коэффициента преобразования падающего излучения в вырабатываемое солнечной батареей электричество [11]. Одной из стратегий повышения КПД батарей с ионными жидкостями является снижение их вязкости и повышение коэффициента диффузии ионной пары Γ/I_3^- . Было показано [11], что алкилимидазолиевые ионные жидкости 1-додецил-3-метилимидазолий $C_{12}MImI$ и $C_{11}MImI$ образуют самоорганизующуюся двухслойную структуру, что приводит к образованию смектической фазы жидких кристаллов. Такая структурная организация позволила получить существенное увеличение проводимости в направлении, параллельном слою алкилимидазолиевых катионов (рис. 1.1).

Композиции на основе смеси солей с трийодид-анионом и молекулярным йодом используются в составе актуального типа сенсibilизированных красителем солнечных батарей (англ. dye-sensitized solar cell DSSC) [12]. Устройства такого типа, сконструированные в 1991 г. М. Гретцелем [13], состоят из двух электродов, один из которых представляет собой высокопористый диоксид титана с фоточувствительным красителем, а второй содержит только прозрачную проводящую подложку. В настоящее время большой объем работ посвящен оптимизации схемы работы солнечных батарей такого типа, так как максимальный КПД на сегодняшний момент находится в пределах 11% [14], в то время как максимальный показатель ожидается в районе 33% [15].

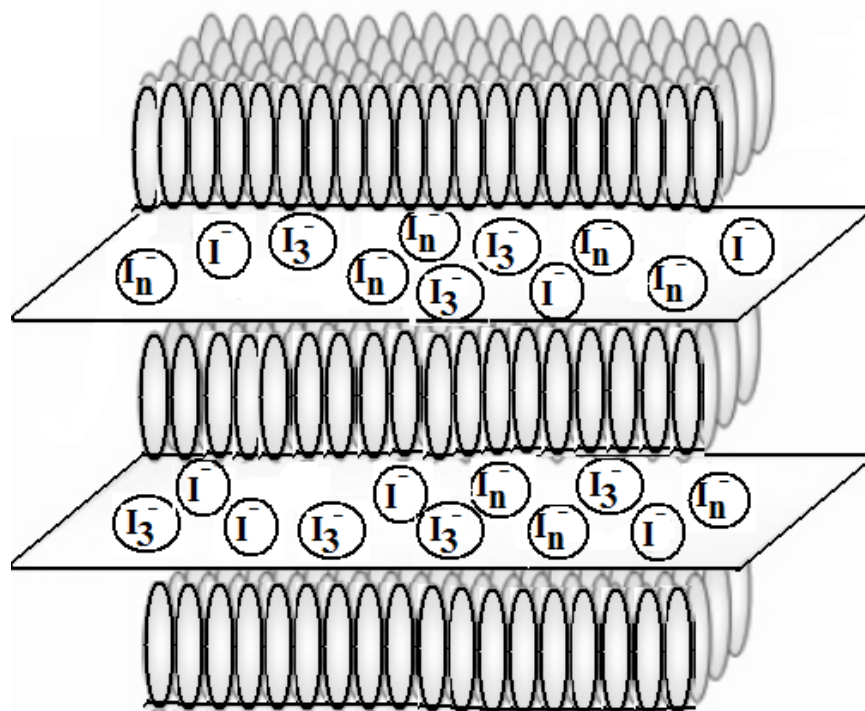


Рис. 1.1 – Схема структурной организации двухслойной системы с алкилимидазолиевыми катионами в составе ячейки солнечных батарей [11], воспроизведено с доработкой

Основные процессы при генерировании электрического тока можно кратко описать следующей последовательностью стадий:

А) фотоанод поглощает падающий солнечный свет, при этом молекула красителя переходит в возбужденное состояние;

Б) возбужденные электроны красителя переходят в зону проводимости TiO_2 , краситель переходит в окисленное состояние;

В) трийодид-содержащий электролит восстанавливает молекулу красителя до исходного состояния;

Г) молекулярный йод диффундирует к катоду и восстанавливается там до трийодид-аниона;

Д) наряду с описанными выше процессами А–Г, которые отвечают за выработку тока, в системе протекают вторичные процессы, которые ответственны за понижение КПД элемента по вырабатываемому току. Среди таких процессов могут быть: обратный перенос электронов от TiO_2 к

окисленной молекуле красителя, рекомбинация электронов с электролитом (темновой ток), перенос электронов от молекул красителя в возбужденном состоянии к молекулам красителя в основном состоянии [16]. Минимизация этих процессов позволит повысить эффективность данного типа солнечных батарей.

Одним из важных факторов долговременной работы элемента служит стабильность электролита, который должен обладать рядом свойств:

- А) иметь высокую электрическую проводимость и низкую вязкость;
- Б) иметь хороший поверхностный контакт между наноразмерным полупроводником TiO_2 и электродом;
- В) не вызывать десорбцию красителя или его разложение;
- Г) не поглощать свет в видимом диапазоне.

Окислительно-восстановительная пара I_3^-/I считается оптимальной по ряду причин [17]: хорошая растворимость, быстрая регенерация красителя, подходящая величина окислительно-восстановительного потенциала, очень медленная скорость рекомбинации между электронами, переданными на TiO_2 и электролитом [18]. Существенным достоинством трийодидных электролитов является то, что на их основе можно конструировать проводящие элементы с жидкими, твердыми и квазитвердыми электролитами. В качестве твердых электролитов используются смеси на основе солей меди: CuI , CuBr , CuSCN с различными добавками. На примере исследования свойств двумерного полимера, образованного из солей CuI , KI и 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-бипиразола показано, что трийодид-анионы могут выступать в качестве эффективных связующих звеньев между центрами меди Cu^+ . Было найдено, что для усиления взаимодействий между различными участками полимерной матрицы необходимо использовать легкополяризуемые связующие звенья, такие как трийодид-анионы. За счет высокой поляризуемости связей $\text{I}-\text{I}$ такие композиции оказываются эффективными компонентами солнечных батарей. Было найдено, что по сравнению с соответствующим монойодидом структура трийодида

демонстрирует большие величины проводимости: 10^{-3} См/м против 10^{-10} См/м для монойодида и меньшую ширину запрещенной зоны, определенную из УФ-спектров после преобразования Кубелка-Мунка: 1.28 эВ против 2.15 эВ для монойодида [19].

Еще одним доводом в пользу использования трийодидных электролитов служит возможность их существования в виде ионных жидкостей при комнатной температуре, что обеспечивает высокую стабильность и проводимость электролитов на их основе [20]. Наиболее эффективные на сегодняшний день ионные жидкости на основе йодидов перфторимидазолия [21] обеспечивают большой межповерхностный контакт и повышают эффективность элемента по сравнению с эталонной йодидной ионной жидкостью на основе 1-бутил-3-метилимидазолия йодида. Было показано, что нестабильный анион I_4^{2-} является промежуточной стадией в проводимости по механизму Гротгуса (рис. 1.2) [29]. Этот анион может быть стабилизирован в твердой фазе при кристаллизации с катионами, способствующими его удерживанию [22]. К таким катионам можно отнести производные бис-бензилэтилен-пиридиния, которые за счет π - π стэкинговых взаимодействий образуют супрамолекулярные параллелепипеды, которые способствуют капсулированию нестабильного аниона $\Gamma \dots I_2 \dots \Gamma$.

В работе [23] исследовалось влияние концентрации йода и типа полийодидных субъединиц на проводимость электролитов на основе ионных жидкостей для солнечных батарей. Было показано, что добавление йода к электролиту на основе алкилзамещенных йодидов имидазолия увеличивает проводимость, причем зависимость проводимости от концентрации добавленного йода нелинейная. Методами КР-спектроскопии в жидком электролите и в геле на его основе были обнаружены полосы при 110 см^{-1} (с плечом при 145 см^{-1}) и 170 см^{-1} с плечом при 150 см^{-1} , что было объяснено наличием в системе I_3^- и I_5^- анионов. Так как размер ионов I_3^- и I_5^- существенно больше, чем монойодид-анионов, то в случае если проводимость бы была обусловлена только диффузионным переносом ионов,

следовало бы ожидать уменьшение проводимости с увеличением концентрации йода. Однако в эксперименте наблюдалась обратная зависимость, что можно объяснить увеличением вклада обмена зарядов по механизму Гротгуса [29], что может быть выражено формулой Дамса–Раффа [24, 25]:

$$D_{\text{app}} = D_{\text{phys}} + D_{\text{ex}} = D_{\text{phys}} + (k_{\text{ex}} \cdot \delta^2 \cdot c) / 6, \quad (1.3)$$

где D_{phys} – вклад физической диффузии ионов в общую проводимость, k_{ex} – константа скорости электронного обмена, δ – равновесное межцентровое расстояние при протекании реакции обмена, c – концентрация окислительно-восстановительной пары в электролите. Член D_{ex} соответствует вкладу обменного механизма в общую проводимость, при этом саму реакцию обмена можно в самом простом виде представить как:



Зависимость проводимости от концентрации йода в жидком электролите и в геле говорит о том, что, несмотря на то, что 3D структура геля препятствует диффузии зарядов, проводимость в геле лишь немного меньше, чем в растворе, что подтверждает большую роль механизмов обмена зарядами в полийодидных системах.

Предположение о таком типе проводимости в растворах и расплавах полийодидов делалось и ранее [26, 27, 42], однако в работе [28] это предположение исследовалось более детально на примере проводимости расплавов 1-метил-3-пропилимидазолия йодида. Было найдено, что проводимость в расплаве ионной жидкости при концентрации йода в 3,0 М на 50% обусловлена перераспределением зарядов по механизму Гротгуса, а при концентрациях выше 4М становится доминирующим механизмом проводимости.

Механизм Гротгуса (рис. 1.2) был предложен Т. Фон Гротгусом в 1805 г. для объяснения аномальной электропроводности воды [29]. Предложенный им эстафетный механизм проводимости заключался в скачкообразном перескоке протона от одной молекулы воды к другой по цепочке молекул,

связанных водородными связями. Скорость движения протона определялась скоростью поляризации молекул растворителя, что и приводило к тому, что кажущаяся подвижность протона оказывалась выше, чем подвижность остальных ионов в водном растворе. Это предположение было экспериментально подтверждено в работе [30] методами фемтосекундной спектроскопии.

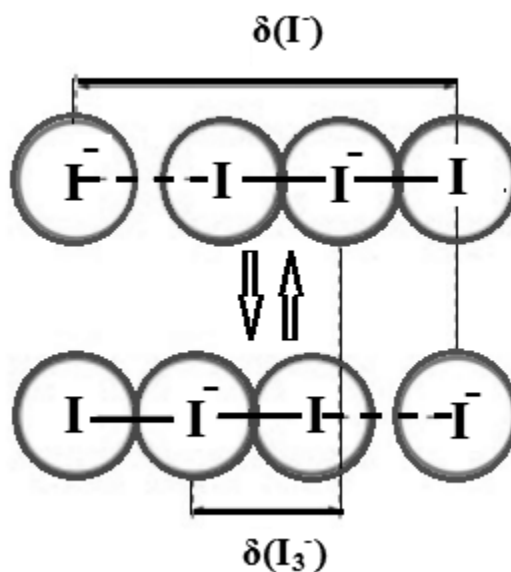


Рис. 1.2 – Иллюстрация перераспределения длин связей во фрагменте $\Gamma \dots I_3^-$ по механизму Гротгуса; δ соответствует смещению между положениями зарядов в ионах Γ и I_3^- при переходе от одной конфигурации к другой [28]

В работе [50] исследуются проводящие свойства монокристаллов металлорганических матриц с ионами цинка и тремя молекулами йода. Для монокристаллов была зафиксирована существенная анизотропия проводимости: в направлении йодных цепей она была в 21 раз больше, чем в перпендикулярном $3.4 \cdot 10^{-3}$ и $1.7 \cdot 10^{-4}$ См/см соответственно. Эти величины на несколько порядков больше, чем проводимость кристаллического молекулярного йода $7.7 \cdot 10^{-6}$ См/см. Системы на основе трийодидов производных тетратиофульвалена обладают полупроводниковыми свойствами и имеют проводимость вплоть до 0.5 См/см [31]. Подобные исследования также проводились для трийодидов производных

тетратиофульваления $(BEDT-TTF)^+I_3^-$ [31]. Было показано, что электрическое сопротивление в плоскости расположения органических катионов находилось в диапазоне от 60 до 250 Ом/см, а в перпендикулярном направлении, в котором происходит чередование катионов и трийодидных цепей, было, по крайней мере, в 1000 раз меньше. Согласно данным зависимости проводимости от температуры, при ее понижении от комнатной температуры происходит увеличение проводимости вплоть до 135 К, что говорит о металлическом характере проводимости. При 135 К происходит фазовый переход и при дальнейшем понижении температуры проводимость снижается, что говорит о переходе в полупроводниковое состояние. Подтверждением существования соли $(BEDT-TTF)^+I_3^-$ в металлическом состоянии при комнатной температуре может служить данные зависимости термо-ЭДС от температуры: в диапазоне 135–300 К наблюдается линейная зависимость, что характерно для электронного газа и металлического типа проводимости.

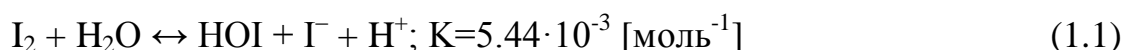
Проводящие свойства пентайодидов также зависят от геометрических характеристик анионной решетки и взаимодействий между йодными субъединицами. Для пентайодида тетраметиламмония была определена ширина запрещенной зоны, которая равнялась 1.37 эВ по экспериментальным измерениям и 1.26 эВ по расчетным оценкам [32]. Интерес к этому соединению приводит к появлению новых работ, посвященных теоретическому объяснению механизма полупроводниковой проводимости тетраметиламмония пентайодида [33]. Было показано, что электрическое сопротивление этого кристалла составляло от 10^{-7} до 10^{-10} В⁻¹см⁻¹, причем максимальная проводимость наблюдалась в направлении, перпендикулярном слоям из пентайодид-анионов [34].

1.1.2 Бактерицидная активность и дезинфекция воды

Известно, что наибольшей бактерицидной активностью по отношению к большинству микроорганизмов, в особенности *E. coli* и *S. aureus*, обладает именно молекулярный йод [35]. Применение его как обеззараживающего вещества началось еще в 19 веке, а в 1920-х годах впервые проводились эксперименты по очистке воды молекулярным йодом в качестве окисляющего агента [36]. С этого времени ведутся постоянные эксперименты по поиску оптимальной формы стабильного в водной среде йодсодержащего дезинфицирующего соединения, позволяющего получать необходимые для обеззараживания концентрации йода (1–10 мг/л в зависимости от условий и интенсивности загрязнений) под действием различных внешних факторов. Так, в ряду соединений, изученных в качестве кандидатов для контролируемого выделения йода, представлены органические йодиды, йодофоры, повышающие растворимость молекулярного йода в воде, и насыщенные йодом полимерные композиции [37]. Хотя бактерицидная активность аниона I_3^- составляет 1/8 от активности молекулярного йода, именно эта форма имеет ряд преимуществ для использования ее в качестве промежуточной формы для хранения и контролируемого выделения йода. В качестве эффективной полимерной матрицы, удерживающей и выделяющей йод в необходимых концентрациях, в работе [38] предложен сополимер стирола и дивинилбензола с тетраалкиламмониевыми активными центрами, с которыми взаимодействует трийодид-анион. Другим вариантом реально используемого полимерного йодного препарата является композиция поливинилпирролидона с йодом, работающая в проточном режиме и поддерживающая концентрацию йода в воде на уровне 2 мг/л. Этот вариант был протестирован во время космических полетов компанией NASA [39]. Также разработаны композиции, выделяющие йод в небольших количествах под действием ферментов. Так, полимерная йодсодержащая мембрана пригодна для длительного использования для дезинфекции узких

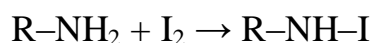
эндоскопических трубок, использующихся в медицине. Однако остается открытым вопрос возможного вредного эффекта длительного использования воды с повышенным содержанием йода для организма человека. Этот метод очистки также немного изменяет цветовой и вкусовой параметры питьевой воды. В связи с этим разрабатываются йодсодержащие материалы нового поколения, которые вообще не обнаруживают следов йода в объеме воды методами амперометрического титрования, а осуществляют только непосредственное контактное действие на присутствующие в воде микроорганизмы. Материал, полученный на основе адсорбции йода на сильнощелочной поверхности анион-обменной полимерной цепи, позволяет устранить 99% содержащихся бактерий *E. coli* при 25 °С и рН 6.5 за 10 секунд. Другим представителем этого класса соединений является полимер с тетраалкиламмониевыми фрагментами, связанными с три- и пентайодид-анионами, обладающий активностью против бактерий рода *Legoinella*.

Механизм бактерицидной активности водного раствора йода обусловлен присутствием в нем четырех форм в концентрациях, зависящих от внешних условий: I_2 , Γ , I_3^- , HOI . Биологическая активность этих единиц зависит от их окислительной способности, а концентрации определяются следующими константами равновесия:

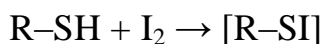


Таким образом, даже в сложных бактерицидных композициях основным действующим веществом, проявляющим биологическую активность, служит молекулярный йод. Механизм его взаимодействия с микроорганизмами может иметь несколько возможных направлений, включающих йодирование различных N–H, S–H, O–H и –HC= фрагментов:

А) Взаимодействие с аминокислотами и нуклеотидами в составе белков и нуклеиновых кислот приводит к блокированию центров водородных связей, что приводит к невозможности синтеза и функционирования белков.

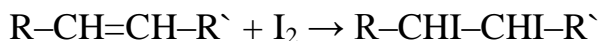


Б) Взаимодействие с $-SH$ группами приводит к невозможности образования дисульфидных связей, играющих важную роль при стабилизации третичной и четвертичной структуры белка.



В) Фенольная группа аминокислоты тирозин образует моно- и диiodопроизводные, объемный атом йода создает стерические препятствия для образования водородных связей фенольной OH группы.

Г) Присоединение к двойным связям ненасыщенных жирных кислот изменяет их физические свойства и влияет на характеристики клеточных мембран



Д) В случае контактного воздействия на отрицательно заряженную клеточную стенку адсорбируется положительно заряженная поликатионная полимерная частица с тетраалкиламмониевыми звеньями, что приводит к разрыву клеточной мембраны.

1.2 Структурное разнообразие полийодидов с органическим катионом

История изучения полийодидов начинается с первого наблюдения совместного присутствия в кристаллическом состоянии йодид-аниона и связанного с ним молекулярного йода, сделанного Йоргенсенем в 1839 году при исследовании солей алкалоидов [40]. Развитие методов изучения структуры кристаллов позволило получить данные о кристаллической структуре трийодида аммония методом рентгеноструктурного анализа [41] в 1933 г.

Классификация всего многообразия полийодидов от I_2^- до I_{29}^{3-} на основе структурных принципов наиболее удобна, к ней чаще всего обращаются в литературе. Так, в обзоре [42], предлагается разделение всех известных полийодидов на основе типа и соотношения входящих в состав субъединиц: монойодид-аниона I^- , трийодид-аниона I_3^- и связанного

молекулярного йода I_2 . Все полийодиды в таком случае можно схематически описать четырьмя общими формулами, характеризующими соотношение основных йодных субъединиц в составе полийодидов. Таким образом, дальнейшее рассмотрение будет основано на четырех рядах полийодидов с формулами I_{2n+1}^- ; I_{2n+2}^{2-} ; I_{2n+3}^{3-} и I_{2n+4}^{4-} . Наиболее полно в данном разделе будут проанализированы структурные характеристики три- и пентайодидов из ряда I_{2n+1}^- и октайодиды I_8^{2-} из ряда I_{2n+2}^{2-} .

1.2.1 Геометрические характеристики полийодид-анионов

Трийодид-анион I_3^- является самым часто встречающимся анионом в ряду полийодидов по данным кристаллографической базы данных CSD [43, 44]: по результатам статистического анализа в работах [42,45] приведены данные о примерно 605 структурах, содержащих в своем составе 815 различных трийодид-анионов. Трийодид-анион, как правило, практически линейен, угол I–I–I стремится к 180° . По своим структурным характеристикам все трийодид-анионы можно условно разделить на три группы:

- 1) симметричные анионы с одинаковыми длинами связи (тип I–I–I);
- 2) слабо асимметричные анионы: длины связей в анионе отличаются друг от друга, но тип I–I–I сохраняется;
- 3) трийодид-анионы с сильно асимметричными длинами связей: с одной длинной и одной короткой I–I связью как в молекулярном йоде I_2 (тип Г... I_2).

Однако для большинства не сильно асимметричных трийодид-анионов сумма длин обеих связей приблизительно постоянна и составляет согласно литературным структурным корреляциям около $5.8(1) \text{ \AA}$ [3]. Усредненная длина связи I–I по данным статистического анализа трийодидов из кристаллографической базы данных [43, 44] составляет $2.92(5) \text{ \AA}$. Описанные выше типы трийодид-анионов могут существенно отличаться между собой

как по способностям к образованию межмолекулярных взаимодействий, так и по наблюдаемым физико-химическим свойствам [49, 46].

Трийодид-анионы могут образовывать сокращенные контакты с катионом или соседними анионами, а также формировать непрерывные цепочечные структуры за счет ненаправленных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий на достаточно дальних расстояниях больше 3,7 Å [47]. Среднее расстояние $I_3^- \dots I_3^-$ по данным анализа кристаллографической базы данных составляет 3.8 Å [47]. Такие протяженные трийодидные цепочечные мотивы в кристаллах способствуют передаче заряда и необходимы для реализации проводящих свойств [48, 49, 50].

Пентайодид-анион I_5^- также может быть представлен несколькими структурными типами: он может быть образован двумя молекулами I_2 и связанным с ними Γ (V-тип $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$) или I_3^- анионом и связанной с ним молекулой I_2 (L-тип $I_3^- \dots I_2$). В первом случае возможно образование практически симметричных структур с двумя короткими, как в I_2 , связями и двумя удлиненными [57]. Во втором случае (L-тип) наблюдается одна более длинная связь между I_3^- и I_2 , при этом взаимная ориентация взаимодействующих субъединиц дает возможность образования различных межмолекулярных взаимодействий между ними. Такое пространственное расположение лежит в основе образования полийодидов более сложного строения, образованных за счет взаимодействия нескольких молекул I_2 одним анионом I_3^- [51]. Третьим более редким случаем является линейный пентайодид-анион [52, 53]. Конкретные геометрические характеристики трех случаев распределения длин связей среди пентайодидов можно привести на следующих примерах:

А) две длинные связи, V-тип: $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$: например, структура с рефкодом LOQMIO с длинами связей 2.768–3.236–3.166–2.754 Å [54];

Б) одна длинная связь, L-тип, $I_3^- \dots I_2$: структура FIQLAS, длины связей в анионе составляют 2.740–3.262–2.974–2.870 Å [55];

В) длины связи существенно перераспределены и выравнены, крайний случай V-типа: структура PAZQEM, в которой длины связей равны 2.800–3.078–3.101–2.806 Å [56].

Примером симметричного пентайодид-аниона из группы группы 1 I₂...Г...I₂ может служить анион в структуре тетраметиламмония – рефкод DULZOZ01 [57], длины связей в котором равны 2.792–3.149–3.149–2.792 Å. Между соседними пентайодид-анионами присутствуют сокращенные контакты с длиной 3.642 Å, за счет которых формируются квадраты из анионов, внутри которых расположены органические катионы (рис. 1.3).

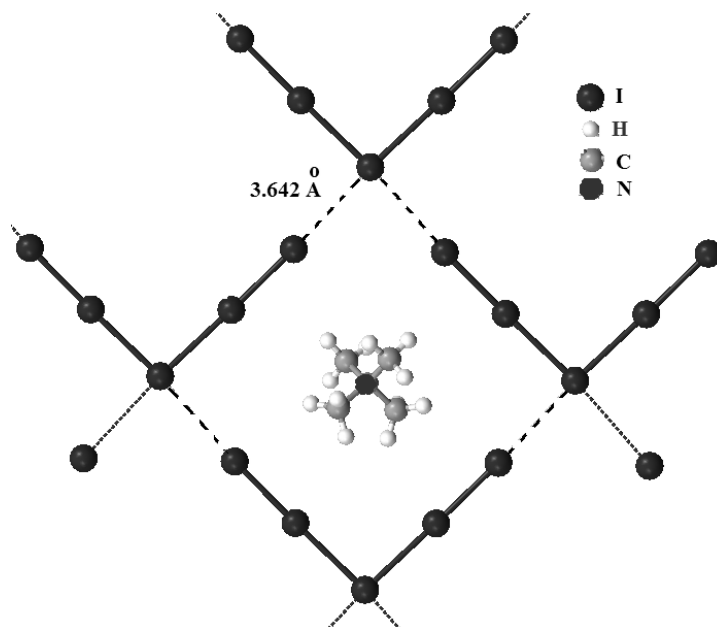


Рис. 1.3 – Фрагмент кристаллической упаковки тетраметиламмония пентайодида, рефкод DULZOZ01 [57], иллюстрирующий мотив из квадратов, образованных пентайодид-анионами, внутри которых располагаются органические катионы

Несмотря на более частое присутствие пентайодид-анионов в кристаллах в виде цепей, сеток и других 3D-структур, он может и совсем не образовывать сокращенных контактов, как например, в структуре краун-эфира [K(18-краун-6)]I₅, длины связи в симметричном анионе составляют

2.792 и 3.116 Å, а кратчайший контакт между соседними анионами 3.909 Å [58].

Гептайодид I_7^- [59] представляет собой ион разветвленного строения, состоящий из различной комбинации взаимодействующих субъединиц. Он может быть представлен тремя различными структурами:

- а) центральным I^- ионом, взаимодействующим с тремя молекулами I_2 ,
- б) трийодид-анионом I_3^- , взаимодействующим с двумя молекулами I_2 ,
- в) пентайодид-анионом I_5^- , связанным с одной молекулой I_2 .

Гептайодиды, как например, в структурах NALGUC [60] и PAZPUB [55] имеют разветвленное пространственное строение и представляют собой трийодид с присоединенными к концевому атому двумя молекулами йода (рис. 1.4).

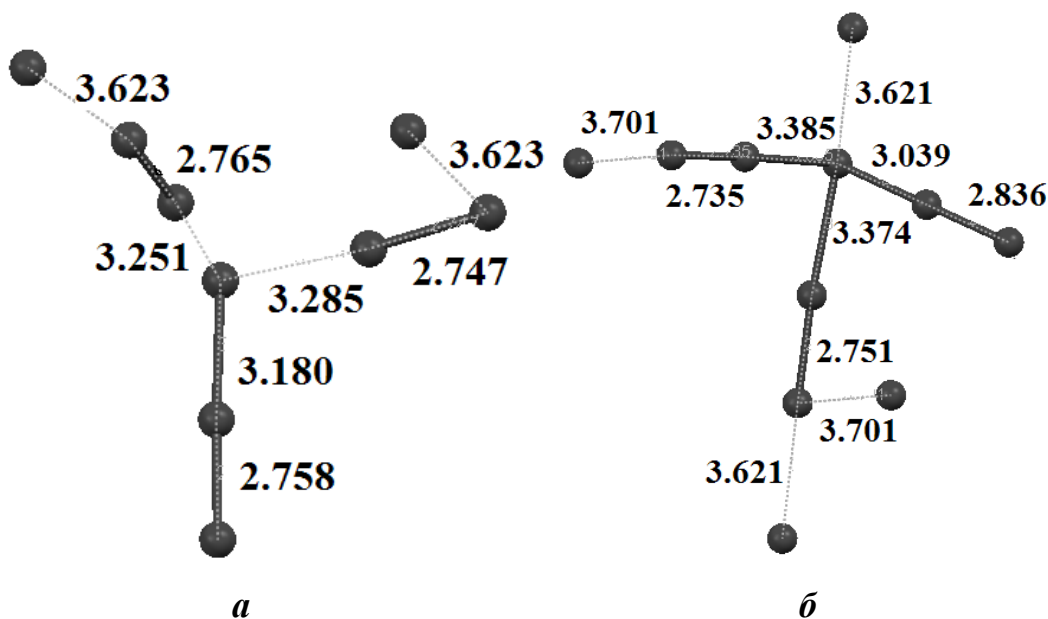


Рис. 1.4 – Пространственное строение гептайодид-анионов в структурах PAZPUB (а) [55] и NALGUC (б) [60]

В ряду полийодидов серии I_{2n+2}^{2-} представлены полийодиды от I_4^{2-} до I_{16}^{2-} , но наибольшее внимание привлекают тетрайодид I_4^{2-} и октайодид I_8^{2-} , исходя из частоты их встречаемости, реализующихся в них нековалентных взаимодействий и обусловленных ими практическими свойствами.

Анион I_4^{2-} может быть образован либо двумя I^- ионами, взаимодействующими с I_2 , либо одним I^- , связанным с асимметричным I_3^- . Анионы этого типа разносторонне исследованы в работах [61, 62]. В работе [62] описан тетраидодид-анион, который представляет собой структуру типа $I^- \dots I-I \dots I^-$ с расстояниями 3.350, 2.791 и 3.350 Å соответственно. Однако авторы работы [61] сообщают о принципиально отличном распределении связей $I-I$ по длинам: 3.18, 3.14 и 3.18 Å. В данном случае все три связи оказываются существенно более длинными по сравнению с молекулярным йодом и даже трийодид-анионом, что приводит к невозможности выделения отдельных йодных субъединиц в составе данного тетраидодид-аниона.

Октайодид I_8^{2-} – это плоский или спиральный ион, образующийся в случае, если молекула I_2 взаимодействует с двумя I_3^- ионами. Данные структуры относят к зигзагообразному Z-типу (рис. 1.5 а).

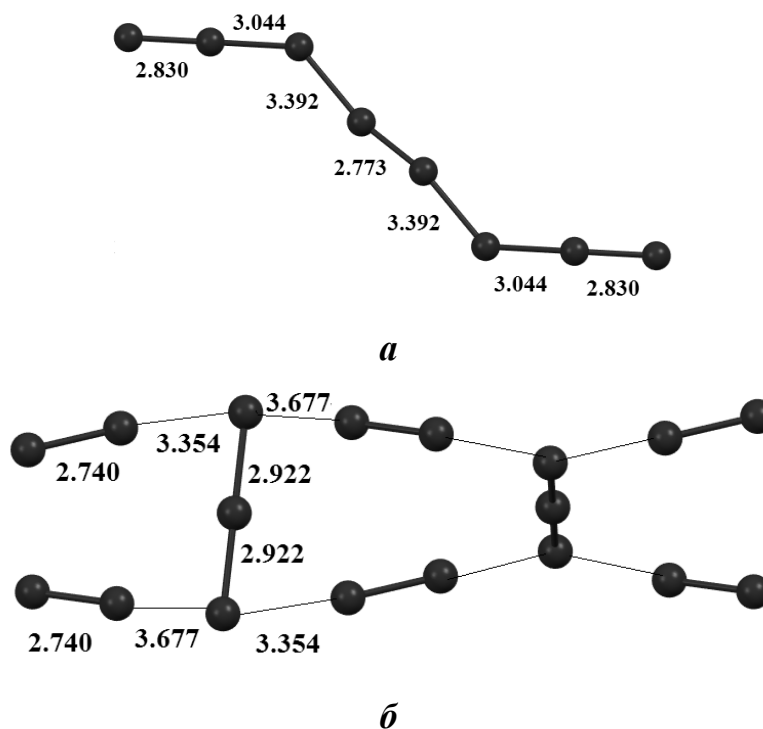


Рис. 1.5 – Примеры структур анионов комплексного строения $I_8^{2-}: I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ в виде: *a*) плоского (рефкод AZADPI01 [63]) и *b*) спирального (рефкод NAGPAM [64]) зигзагов

Этот ион может существовать также в виде димера I_{16}^{4-} S-образной центросимметричной формы или непрерывной цепи в кристалле [65, 42] (рис. 1.5 б). Многообразие структур такого типа обусловлено спецификой нековалентных взаимодействий $I_2 \dots I_3^-$, обеспечивающей удерживание йодных субъединиц в единой сетке, что находит широкое применение в инженерии кристаллов [66].

1.2.2 Межмолекулярные взаимодействия полийодид-анионов в кристаллах

Анализ межмолекулярных взаимодействий трийодид-аниона в кристаллах показывает, что круг взаимодействий, в которых он принимает участие, достаточно широк. По степени вовлеченности в межмолекулярные взаимодействия трийодид-анионы в кристаллах можно разделить на ряд групп. Трийодид-анион может не образовывать сокращенных контактов ни с анионом, ни с катионом, что позволяет считать его в таком случае не участвующим в межмолекулярных взаимодействиях. Анион I_3^- может участвовать во взаимодействиях типа I...N. В работе [67] исследовалось влияние взаимодействий N–H...I на возникновение асимметрии длин связей в трийодид-анионах. Было показано, что наличие водородных связей не является единственным фактором, определяющим асимметрию связей в I_3^- по данным статистического анализа.

В ряде случаев для анионов I_3^- наблюдается образование достаточно длинных сокращенных контактов I...I (больше 3.7 Å) между концевыми атомами соседних трийодид-анионов с валентными углами около 150–170°. В этом случае за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий образуются подобия бесконечных цепей в кристаллах [47] (рис. 1.6).

Более короткие направленные взаимодействия трийодид-анионов с атомами йода, выступающими в роли акцепторов электронной плотности, осуществляются посредством образования галогенных связей [31, 71, 62].

Именно они в большей степени обеспечивают структурное разнообразие полийодидов сложного строения, включающих различную комбинацию $I_2 \dots I_3^-$ фрагментов.

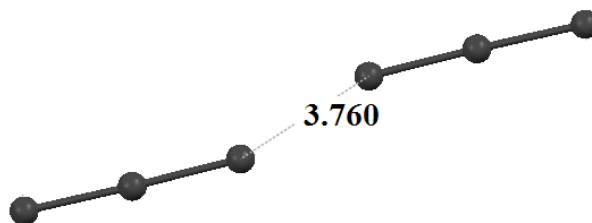


Рис. 1.6 – $I_3^- \dots I_3^-$ фрагменты в структуре NUTTAY [22] с указанной длиной сокращенного контакта между концевыми атомами соседних трийодид-анионов (Å)

Известно, что для всех галогенов, тяжелее фтора, существует анизотропия распределения электростатического потенциала на изоповерхности электронной плотности [70]. На продолжении ковалентной связи $NaI-NaI$ образуется область положительных значений электростатического потенциала, называемая σ -дыркой [68, 69], а в экваториальной плоскости атома расположен пояс его отрицательных значений, соответствующий концентрации электронной плотности [70]. Согласно определению галогенных связей по рекомендации ИЮПАК, галогенная связь образуется, если есть признаки наличия аттрактивных взаимодействий между электрофильной частью, соответствующей атому галогена в связанном виде, и нуклеофильной областью в той же либо другой молекуле [71]. Классификация взаимодействий с участием галогенов в конденсированном состоянии на основе анализа кристаллографической базы данных отражена в работе [72]. В ее основе лежит выделение двух основных типов взаимодействия: тип **I** и тип **II** (рис. 1.7, b, c).

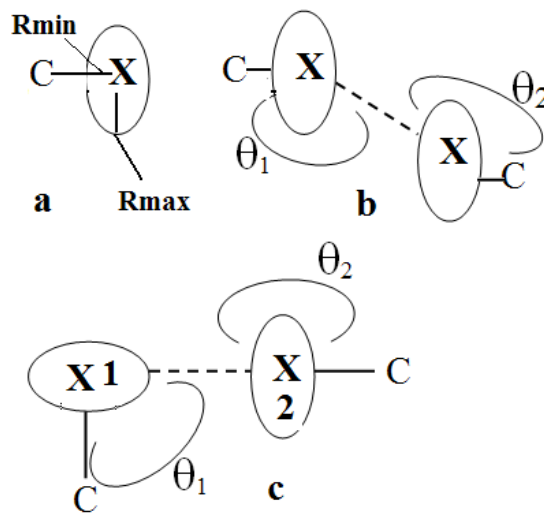


Рис. 1.7 – **a**: анизотропия атомного радиуса галогена; **b**: тип **I** Hal...Hal взаимодействий; **c**: тип **II** Hal...Hal взаимодействий, [72] с доработкой

Типу **I** соответствуют примерно равные значения углов θ_1 и θ_2 , а тип **II** характеризуется такой взаимной ориентацией, при которой $\theta_1 = 90^\circ$, а θ_2 приближается к 180° . В случае типа **II** наблюдается максимальное сближение областей положительного и отрицательного электростатического потенциала взаимодействующих атомов галогенов, что приводит к образованию галогенной связи. В соответствии с обозначениями рис. 1.7 **c**, атом галогена X1 является донором электронной плотности, а атом X2 – акцептором. Взаимодействия по типу **II** могут возникать не только между двумя атомами галогенов, но и с участием большего количества взаимодействующих ориентированных атомов, что приводит к образованию бифуркатных галогенных связей [73].

Таким образом, при ориентации области аккумуляции электронной плотности трийодида на σ -дырку молекулярного йода возможно образование направленного нековалентного взаимодействия, что способствует более сильному связыванию по сравнению со слабыми дисперсионными взаимодействиями двух трийодид-анионов, при которых области концентрации электронной плотности обоих анионов направлены практически друг на друга. Способность йода к образованию прочных и

множественных галогенных связей приводит к стабилизации полийодид-анионов комплексного строения, намного чаще встречающихся в кристаллографической базе данных, чем соответствующие полибромиды. Примером такого полийодида может быть структура ZIVXUX [2], анион которой представляет собой симметричный зигзаг $I_2 \dots I_3^- \dots I_2$, в котором концевые атомы трийодид-аниона взаимодействуют с молекулой йода таким образом, что все валентные углы приближаются к 90° (рис. 1.8).

Существование анионов сложного строения, образование которых возможно только при определенной взаимной ориентации полийодидных субъединиц, создает предпосылки для использования галогенных связей в инженерии кристаллов [74]. Возможность образования пространственных сеток из взаимодействующих за счет галогенных связей анионов была продемонстрирована в работе [75], для кристаллической упаковки кокристаллов 1,6-дийодоперфторогексана с транс-4,4'-азобис(пиридином). Влияние взаимной ориентации взаимодействующих частиц на стабильность образующейся кристаллической фазы может быть использована для извлечения из реакционной смеси алкана с определенной длиной цепи, что было показано на примере смеси α,ω -дийодоперфтороалкана и бис-триметиламмония [76].

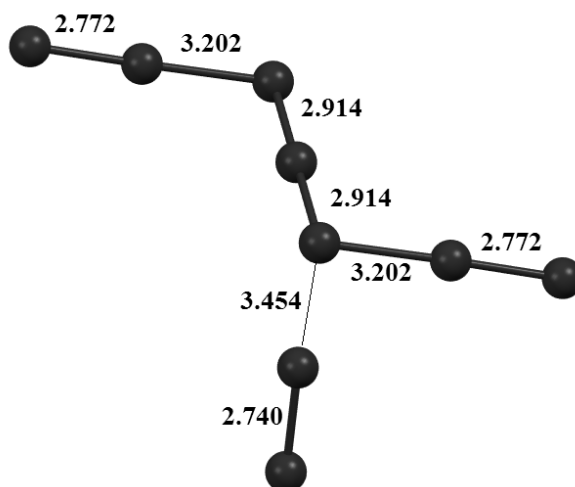


Рис. 1.8 – Пространственное строение полийодид-аниона $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ в структуре ZIVXUX [2]

Однако влияние слабых, но часто многочисленных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между полийодидными цепями также не следует недооценивать. В последних работах [77, 78] теоретическими методами исследовались взаимодействия с участием атомов йода в кристаллическом йоде, в комплексе графена с трийодид- и пентайодид-анионами. Способность трийодид-анионов взаимодействовать с аминокислотами фенилаланином и триптофаном в составе белковых молекул лежит в основе метода модификации кристаллов белков тяжелыми атомами йода для облегчения установления кристаллической структуры рентгеновскими методами [79]. Широко исследован ряд комплексов различных циклодекстринов с полийодид-анионами и молекулярным йодом [80]. Эти соединения демонстрируют широкий спектр спектральных, термических и электрических свойств и могут быть моделями для описания взаимодействий йода с углеводами различного строения [81]. В работе [82] исследуются изменения спектральных и проводящих свойств таких комплексов в зависимости от температуры (от -130 до 130 °C). Такие изменения возможны за счет гибкой анионной структуры, которая может изменять свои геометрические параметры, подстраиваясь под размер полости в полисахаридах [83, 84]. На основе температурных и спектральных авторы [82] делают предположения об изменениях в структуре I_5^- анионов в составе комплекса: $I_3^- \dots I_2 \leftrightarrow I_5^- \leftrightarrow I_2 \dots I_3^-$. Особенности взаимодействий различных типов в кристалле молекулярного йода посвящена работа [85]. На основе анализа расчетной и экспериментальной электронной плотности в кристалле йода были выделены взаимодействия, отвечающие типу **I** (слабые дисперсионные взаимодействия) и **II** (направленные галогенные связи) (рис. 1.9) в соответствии с классификацией, предложенной в работе [72].

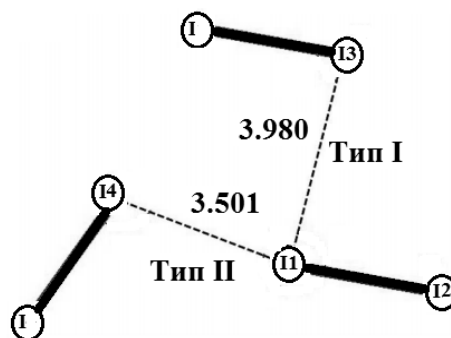


Рис. 1.9 – Схема пространственного расположения взаимодействий различных типов с экспериментальными значениями расстояний (Å) в кристалле йода, [85] приводится с доработкой

1.2.3 Влияние варьирующегося состава полийодид-анионов на физико-химические свойства и структурные особенности солей

Ряды полийодидов, образованных одним органическим катионом и анионом варьирующегося состава, могут быть использованы для инженерии кристаллов с заданными свойствами, выявления влияния стехиометрии аниона, его строения и взаимодействий с его участием на наблюдаемые физико-химические свойства [86, 2]. Определение структурных характеристик и проблемы идентификации составов полийодидов широко обсуждается в ряде современных работ [87, 88, 89]. Для поиска и статистического анализа рядов таких структур была произведена выборка полийодидов, представленных в кристаллографической базе данных CSD 5.34 [43, 44]. В выборке анализировались соединения, состоящие только из атомов C, H, N, S, I, не содержащие в кристаллической структуре посторонних молекул, других ионов, растворителя [86]. Параметры поиска по атомам C, H, N, S, I и числу атомов йода больше двух для анализа только полийодидных структур привели к 172 структурам, которые при соблюдении всех выше перечисленных условий свелись к 113 структурам. Среди них было найдено 14 органических катионов (табл. 1.1), образующих ряд кристаллических структур с полийодидами различного состава. Среди этих

соединений были представлены соли тетраалкиламмония (тетраметил-, тетраэтил-, тетрапропил-, дифенил-этил-изопропил-, дифенил-этил-метил-, диэтил-дифениламмония), N-алкилуротропиния (метил-, этил-, пропилуротропиния) и ряд гетероциклических катионов, в том числе производные бипиридила и гуанидиния.

Таблица 1.1 – Систематизация структурных характеристик полийодидов, образованных одним органическим катионом и анионами различного состава по данным кристаллографической базы данных CSD 5.34

№	Рефкод	Формула	Длины связей в анионах и ключевые сокращенные контакты, Å	Литература
1	AZADPI01*	$2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_4^+), \text{I}_8^{2-}$	D (I ₂): 2.773** , D (I ₃): 2.830, 3.044, D (I ₂ ... I ₃): 3.392	[63]
	BIWLEY01	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_4^+, \text{I}_3^-$	D1 (I ₃): 2.914, 2.914, D2 (I ₃): 2.928, 2.928	[90]
2	DOVJOO	$2(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22}^+), 2(\text{I}_5^-), 2(\text{I}_3^-)$	D (I ₅): 2.835 , 3.302, 3.109, 2.816 , D (I ₅ ... I ₃): 3.629 D (I ₅): 2.862 , 3.03, 3.244, 2.774, D (I ₅ ... I ₅): 3.662 D1 (I ₃): 2.859, 3.016, D2 (I ₃): 2.964, 2.890	[91]
	DOVJUU	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22}^+, 2(\text{I}_3^-)$	D (I ₃): 2.918, 2.931, D (I ₃ ... I ₃): 3.953	[91]
3	DULZIT01	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+, \text{I}_3^-$	D1 (I ₃): 2.924, 2.924, D2 (I ₃): 2.889, 2.889	[92]
	DULZIT03	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+, \text{I}_3^-$	D1 (I ₃): 2.904, 2.904, D2 (I ₃): 2.926, 2.926 D3 (I ₃): 2.937, 2.947, D4 (I ₃): 2.939, 2.864	[93]
	DULZOZ01	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+, \text{I}_5^-$	D (I ₅): 2.792 , 3.149, 3.149, 2.792 , D (I ₅ ... I ₅): 3.642	[57]
4	FIQKUL	$(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}^+)2n, n(\text{I}_3^-), n(\text{I}_3^-)$	D (I ₃): 2.840 , 3.373	[94]
	FIQLAS	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}^+, \text{I}_5^-$	D (I ₅): 2.740 , 3.262, 2.974,	[94]

			2.870, D (I ₅ ⁻ ... I ₅ ⁻): 3.929, 3.899	
5	HILLET	2(C ₈ H ₁₇ N ₄ ⁺), I ₃ ⁻ , I ₅ ⁻	D (I ₃ ⁻): 2.947, 2.900 D (I ₅ ⁻): 2.778 , 3.154, 3.082, 2.803, D (I ₃ ⁻ ... I ₅ ⁻): 3.627	[91]
	ZOYBEU	C ₈ H ₁₇ N ₄ ⁺ , I ₃ ⁻	D (I ₃ ⁻): 2.911, 2.911	[95]
6	NAGNOY	C ₁₂ H ₂₈ N ⁺ , I ₃ ⁻	D1 (I ₃ ⁻): 2.907, 2.907, D2 (I ₃ ⁻): 2.926, 2.926	[96]
	NAGPAM	C ₁₂ H ₂₈ N ⁺ , I ₃ ⁻ , 2(I ₂)	D (I ₃ ⁻): 2.922, 2.922, D (I ₂): 2.740 , D (I ₃ ⁻ ... I ₂): 3.354, 3.677	[96]
7	NALGOW	C ₉ H ₁₉ N ₄ ⁺ , I ₅ ⁻	D1 (I ₅ ⁻): 2.829, 3.060, 3.117, 2.793 , D1 (I ₅ ⁻ ... I ₅ ⁻): 3.714, 3.802 D2 (I ₅ ⁻): 2.804, 3.096, 3.153, 2.776 , D2 (I ₅ ⁻ ... I ₅ ⁻): 3.932, 3.714, 3.802	[97]
	NALGUC	C ₉ H ₁₉ N ₄ ⁺ , I ₇ ⁻	D (I ₇ ⁻): 2.735 , 3.385, 3.039, 2.836, 3.374, 2.751 , D (I ₇ ⁻ ... I ₇ ⁻): 3.701, 3.621	[97]
	ZOYBIY	C ₉ H ₁₉ N ₄ ⁺ , I ₃ ⁻	D1 (I ₃ ⁻): 2.867, 2.925, D2 (I ₃ ⁻): 2.867, 2.950 D3 (I ₃ ⁻): 2.912, 2.921	[95]
8	PAZPIP	C ₁₁ H ₁₈ N ⁺ , I ₃ ⁻	D (I ₃ ⁻): 2.888, 2.937	[98]
	PAZPOV	C ₁₁ H ₁₈ N ⁺ , I ₃ ⁻ , I ₂	D (I ₃ ⁻): 2.815, 3.120, D1 (I ₂): 2.789 , D2 (I ₂): 2.799 D (I ₃ ⁻ ... I ₂): 3.403, 3.415, D (I ₃ ⁻ ... I ₃ ⁻): 3.869	[98]
	PAZPUB	C ₁₁ H ₁₈ N ⁺ , I ₃ ⁻ , 2(I ₂)	D (I ₃ ⁻): 2.758, 3.180, D1 (I ₂): 2.765 , D2 (I ₂): 2.747 D (I ₃ ⁻ ... I ₂): 3.251, 3.285	[98]
	PAZQAI	2(C ₁₁ H ₁₈ N ⁺), 2(I ₅ ⁻), 3(I ₂)	D (I ₅ ⁻): 2.754 , 3.187, 3.011, 2.841, D (I ₅ ⁻ ... I ₅ ⁻): 3.607 D1 (I ₂): 2.755 , D2 (I ₂): 2.737 D (I ₅ ⁻ ... I ₂): 3.351, 3.481, 3.488	[98]
	PAZQEM	C ₁₁ H ₁₈ N ⁺ , I ₅ ⁻ , 2(I ₂)	D (I ₅ ⁻): 2.800, 3.078, 3.101, 2.806, D1 (I ₂): 2.726 , D2 (I ₂): 2.740 , D (I ₅ ⁻ ... I ₂): 3.419, 3.443	[98]
10	YIPYEB	C ₁₀ H ₉ N ₂ ⁺ , I ₃ ⁻	D (I ₃ ⁻): 2.905, 2.919	[99]
	YIPYOL	(C ₁₀ H ₉ N ₂ ⁺) _n , (I ₅ ⁻) 2I ⁻ , 2I ₂	D (I ₅ ⁻): 3.789, 3.095, 3.089, 2.786, D (I ⁻ ... I ₂): 3.505 D (I ₅ ⁻ ... I ₂): 3.440,	[99]

11	ZIVXEH	$C_{14}H_{16}N^+, I_3^-$	D (I_3^-): 2.916, 2.928	[2]
	ZIVXIL	$3(C_{14}H_{16}N^+), 2(I_5^-), I, I_2$	D (I_5^-): 2.812, 3.069, 3.190, 2.781 , D (I_2): 2.827 D ($I \dots I_5^-$): 3.606, D ($I_5^- \dots I_2$): 3.351	[2]
	ZIVXOR	$2(C_{14}H_{16}N^+), 2(I_5^-), I_2$	D (I_5^-): 2.751 , 3.339, 3.153, 2.780 , D (I_2): 2.738 , D ($I_5^- \dots I_2$): 3.481	[2]
	ZIVXUX	$2(C_{14}H_{16}N^+), 2(I_7^-), I_2$	D (I_7^-): 2.772 , 3.202, 2.914, 2.914, 3.202, 2.772 D1 (I_2): 2.740 , D2 (I_2): 2.742 , D ($I_7^- \dots I_2$): 3.454, 3.586	[2]
12	LOQMEK	$C_{38}H_{82}N_2^{2+}, 2(I_3^-)$	D (I_3^-): 2.860, 2.955	[54]
	LOQMIO	$C_{38}H_{82}N_2^{2+}, 2(I_5^-)$	D1 (I_5^-): 2.787 , 3.141–3.040– 2.827 D2 (I_5^-): 2.768 , 3.236, 3.166, 2.754 D ($I_5^- \dots I_5^-$): 3.892, 3.562	[54]
13	NUTSOL	$C_{12}H_{30}N_2^{2+}, 2(I), I_2$	D (I_2): 2.828, D ($I \dots I_2$): 3.440	[22]
	NURSUR	$C_{12}H_{30}N_2^{2+}, 2(I_5^-)$	D (I_5^-): 2.809, 3.064, 3.080, 2.796	[22]
	NUTTAY	$C_{12}H_{30}N_2^{2+}, 2(I_3^-)$	D (I_3^-): 2.859, 2.983, D ($I_3^- \dots I_3^-$): 3.760	[22]
14	RECKAL	$C_{12}H_{26}N_3^+, I_3^-$	D (I_3^-): 2.910, 2.910	[13 ¹⁰⁰]
	RECKEP	$C_{12}H_{26}N_3^+, I_5^-$	D (I_5^-): 2.743 , 3.263, 3.001, 2.820	[13]

* В случае наличия в базе нескольких записей для одной и той же структуры, рефкод выбирался по меньшему значению R-фактора

** **Жирным** шрифтом обозначена длина связи в молекулярном йоде в составе полийодид-анионов комплексного строения

Анализ межмолекулярных взаимодействий показал, что среди встречающихся в выборке соединений представлены два типа трийодидов: не образующие сокращенных контактов между анионами и континуальные, которые за счет межанионных контактов образуют непрерывный цепочечный мотив. Невзаимодействующих трийодидов в выборке большинство, причем встречаются случаи как полного отсутствия сокращенных контактов с

участием аниона, так и его взаимодействие только с катионом, прежде всего через I...N контакты.

Континуальные трийодиды встречаются в анализируемой выборке как в структурах, имеющих в своем составе только трийодид-анионы, так и в составе полийодидов комплексного строения $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$. В первом случае предполагается образование слабых ненаправленных дисперсионных взаимодействий между соседними анионами, а во втором случае можно говорить о направленных галогенных связях между трийодид-анионом в роли донора электронной плотности и молекулярным йодом в качестве ее акцептора.

Представление о сокращенных контактах с участием йода в анализируемой выборке соединений можно сделать на основе гистограмм, представленных на рис. 1.10–1.11. На рис. 1.10 представлены распределения контактов I...I по длинам в выборке из 14 катионов, образующих ряд солей с анионами варьирующегося состава (рис. 1.10, а), и в полной выборке полийодидов, образованных только С, Н, N, S, I атомами (рис. 1.10, б).

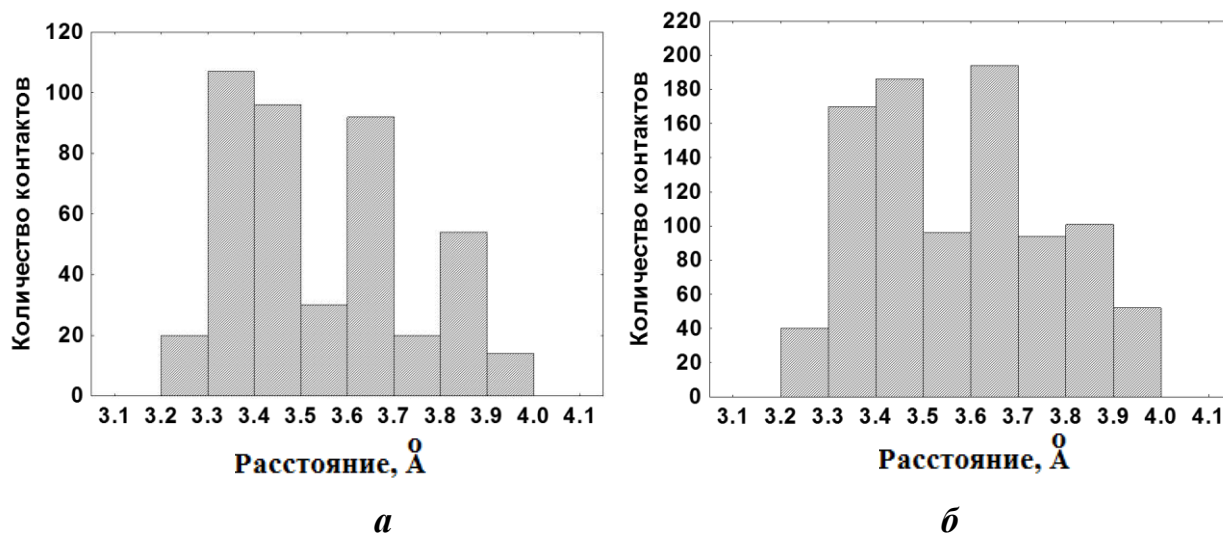


Рис. 1.10 – Диаграммы распределения контактов I...I по длинам для катионов, образующих несколько вариантов полийодидных солей (а), и для полной выборки полийодидов, включающих только С, Н, N, I атомы (б)

Гистограмма более узкой выборки структур отличается меньшей долей контактов в области 3.5–3.6 и 3.7–3.8 Å. В области 3.5–3.6 обычно расположены достаточно дальние галогенные связи между субъединицами, а в диапазоне 3.7–3.8, как правило, наблюдаются контакты, соответствующие дисперсионным взаимодействиям в цепочечных мотивах $I_3^- \dots I_3^-$.

При рассмотрении I...N контактов (рис. 1.11) наблюдается явное увеличение числа взаимодействий при увеличении длины контакта. Взаимодействия этого типа можно охарактеризовать как достаточно длинные, слабые, но многочисленные, вследствие чего они могут оказывать существенное аддитивное влияние на кристаллическую упаковку [67]. При анализе сокращенных контактов и закономерностей расположения трийодид-анионов относительно органического катиона показано, в большинстве случаев он стремится взаимодействовать с максимально возможным числом доступных атомов водорода.

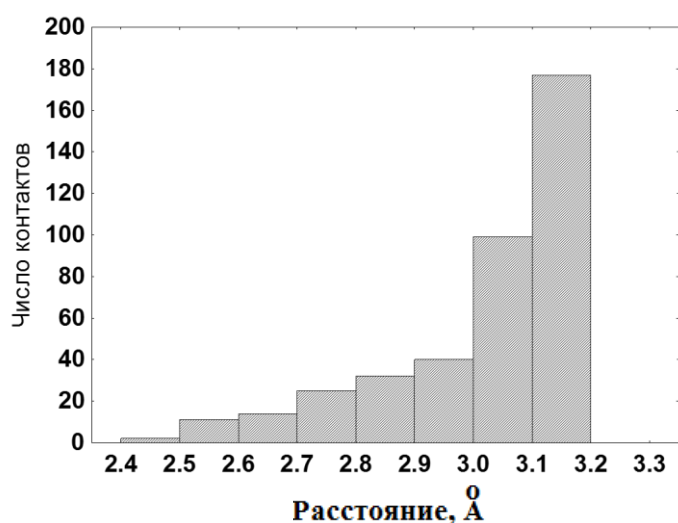


Рис. 1.11 – Распределение контактов I...N по длинам для полной выборки полийодидов, включающих только C, H, N, I атомы

Такая ориентация катион...анион особенно явно проявляется в структурах тетраалкиламмониевых и уротропиниевых производных с большим количеством атомов водорода в них. Для более сложных

полиiodидов, для которых характерно преобладание I...I взаимодействий, тенденция к образованию большого количества контактов I...N с катионом сохраняется.

Таким образом, на основе анализа кристаллографической базы данных CSD был найден круг перспективных органических катионов, способных к образованию ряда солей с полиiodид-анионами различного состава за счет различных типов межмолекулярных взаимодействий. В него были включены производные тетраалкиламмониевого и алкилуротропиниевого ряда как наиболее перспективные для дальнейшего исследования термических и спектральных свойств в ряду полиiodидов. Эти соединения были дополнены рядом новых кристаллических трициклических халькогеназоло(азино)хинолиниевых производных.

Соединения этого ряда в течение продолжительного времени исследовались на кафедре Теоретической и прикладной химии ЮУрГУ под руководством профессора Д.Г.Кима. Было замечено, что экспериментальные выходы йодидов по итогам реакции галогенциклизации соответствуют различным брутто-формулам анионов [101, 86]. Этот массив экспериментальных данных лег в основу выбора объектов настоящего исследования.

1.3. Информативность методов спектроскопии комбинационного рассеяния в отношении исследования йодсодержащих соединений

1.3.1 Основы спектроскопии комбинационного рассеяния

В основе метода КР-спектроскопии лежит облучение образца мощным пучком монохроматического излучения, обычно получаемого за счет использования лазеров. Большая часть падающего излучения рассеивается упруго без изменения длины волны, однако приблизительно один фотон из миллиона (0.0001%) будет иметь длину волны, сдвинутую относительно исходного излучения (рис. 1.12).

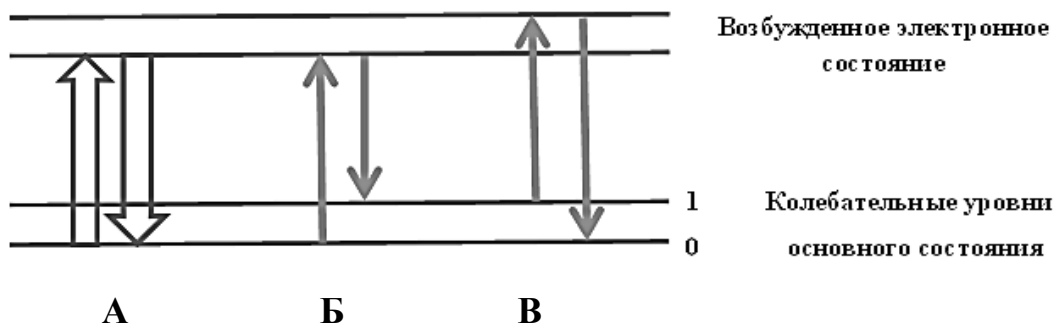


Рис. 1.12 – Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая принцип виды регистрируемого излучения: **A** – упругое Рэлеевское рассеяние (длина волны излучения от образца не изменяется); **Б** – Стоксова и **В** – Антистоксова ветви с длиной волны, сдвинутой относительно характеристик падающего света

При взаимодействии образца с падающим излучением, сообщенная порция энергии за счет поляризации переводит образец в виртуальное возбужденное состояние, релаксация из которого происходит самопроизвольно с возвращением в основное состояние. Стоксовый сдвиг излучения осуществляется при переходе на ненулевой колебательный уровень основного состояния.

Наблюдаемые полосы в КР-спектре являются результатом действия правил отбора. Наиболее интенсивные полосы будут давать такие колебания, при которых наблюдается максимальное изменение поляризуемости. Метод КР-спектроскопии, исходя из правил отбора, комплементарен методу ИК-спектроскопии, что позволяет использовать их совместно для получения полной информации о колебательных характеристиках системы.

1.3.2 Спектральные характеристики основных полийодидных субъединиц

Спектральные методы активно используются в изучении свойств полийодидных структур и особенностей межмолекулярных взаимодействий с их участием [42]. На первом месте оказывается КР-спектроскопия, как

наиболее информативный метод, пригодный для изучения связей I–I. Полоса связей I–I в инфракрасном спектре находится в низкочастотной области, а правила отбора по симметрии приводят к тому, что некоторые колебания с участием йода становятся неактивны в ИК-спектрах [102].

КР-спектроскопия имеет ряд существенных преимуществ перед ИК-спектроскопией в отношении изучения свойств йод-содержащих соединений:

- дает возможность идентификации основных йодных субъединиц в составе полийодид-анионов комплексного строения,
- позволяет получать спектры во всех агрегатных состояниях, что актуально для паров йода, монокристаллов и расплавов полийодидов,
- требует очень небольшое количество образца и не разрушает его, что находит применение в изучении участков поверхности монокристаллов, поликристаллических смесей полийодидов
- позволяет подбирать параметры съемки в широких пределах, варьируя мощность лазера, длину волны падающего света, участок снятия спектра для образцов с неоднородным составом или поверхностью с возможностью визуального контроля происходящих с образцом изменений [103].
- дает возможность получения поляризованных спектров ориентированных монокристаллических образцов путем варьирования взаимной ориентации граней кристалла и направлений векторов поляризации падающего и рассеянного света, что позволяет разделить полосы от разных полийодидных субъединиц [104].

Для корректной расшифровки экспериментальных спектров полийодидов следует знать спектральные диапазоны и особенности полос, характерные для основных йодных субъединиц, входящих в состав полийодидов. Опорной полосой в исследовании связей I–I служит полоса колебания связи молекулярного йода в различных агрегатных состояниях. Для йода в кристаллическом состоянии характерно волновое число 180 см^{-1} , для расплавленного и газообразного состояния 194 см^{-1} и 213 см^{-1}

соответственно [42]. При комплексообразовании с донором полоса сдвигается в сторону меньших волновых чисел, это является следствием размещения электронной плотности донора на антисвязывающей орбитали йода. Диапазон волновых чисел для полосы связанного йода составляет 140–180 см^{-1} . В молекулярных комплексах происходит понижение симметрии, что приводит к тому, что колебание становится активным и в ИК-спектрах [102]. Крайним случаем максимальной заселенности антисвязывающей орбитали является парамагнитный молекулярный ион I_2^- , образующийся при взаимодействии с катионами щелочных металлов в жидком гелии [42], для него наблюдается полоса в районе 115 см^{-1} , что находится уже в пределах, характерных для трийодид-аниона.

Среди полийодидов максимально полно изучены спектральные характеристики трийодид-анионов. Симметричный I_3^- анион с одинаковыми длинами связей I–I имеет одну КР-активную полосу (симметричное валентное колебание ν_1) и две ИК-активных полосы (дважды вырожденное деформационное ν_2 и асимметричное валентное колебание ν_3) [42]. При понижении симметрии все колебания становятся ИК- и КР-активными. Диапазоны, характерные для этих колебаний, определяются следующими значениями волновых чисел: деформационное колебание – 50–70 см^{-1} , валентное симметричное 100–120 см^{-1} , валентное асимметричное колебание 130–140 см^{-1} [42].

В растворах трийодидов возможно отклонение от правил отбора для описанной выше симметрии вследствие ее понижения, что может происходить из-за анион-анионного взаимодействия, образования комплекса с растворителем или большей стабильности слегка асимметричного аниона относительно строго линейного в растворе [105].

Наиболее сложным с теоретических и экспериментальных точек зрения является предсказание и расшифровка полос в спектре пентайодидов. В работе [106] анализировались ожидаемые спектральные диапазоны для полос, соответствующих валентным колебаниям исходя из силовых констант

связей. Для пентайодида типа $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$, исходя из теоретического анализа его симметрии, предполагается наличие 9 полос – четырех валентных и пяти деформационных полос колебаний. Четыре валентных полосы подразделяют на колебания внешних и внутренних пар атомов йода – внутренние/внешние симметричные колебания ν_2/ν_1 и внутренние/внешние антисимметричные колебания ν_7/ν_6 . Диапазоны, предполагаемые для ν_1 колебания, находятся в промежутке $157\text{--}164\text{ см}^{-1}$, для ν_2 $113\text{--}130\text{ см}^{-1}$, для ν_6 $137\text{--}157\text{ см}^{-1}$, для ν_7 $77\text{--}100\text{ см}^{-1}$ [106].

Пентайодид тетраметиламмония может служить примером зависимости характеристик экспериментального КР-спектра от условий его получения. Для этого соединения сообщается [106] о наблюдении различных полос колебаний в спектре при его возбуждении различными длинами волн лазера. При длине волны лазера в 1064 нм наблюдаются только полосы при 155 и 144 см^{-1} , что и следует ожидать исходя из строения пентайодид аниона типа $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$. При длинах волн 647, 633, 568 и 514 нм интенсивность этих полос снижается, при этом наблюдается появление и увеличение интенсивности полосы при 113 см^{-1} при снижении длины волны падающего излучения, что объясняется частичным разложением пентайодида до трийодида под действием лазерного излучения. При длине волны 488 нм наблюдается полоса типичного трийодид-аниона при 113 см^{-1} . Аналогичные результаты были получены в работе [107]. В этом примере наглядно проявляется проблема интерпретации спектров в связи с присутствием в них полос, отвечающих продуктам разложения высших полийодидов под действием лазерного излучения. В большинстве случаев такими продуктами разложения являются более стабильные трийодид-анионы, возможно также присутствие паров йода, идентифицируемого на основе наличия в спектре полосы около 210 см^{-1} [42]. Авторами работы [106] наблюдаемая ими полоса при 113 см^{-1} интерпретируется как ν_2 , соответствующая симметричному валентному колебанию внутренней пары атомов йода в анионе. Ими также были исследованы спектры, полученные при различных длинах волн лазера:

от 457.9 нм до 647.1 нм. Для длин волн 488 нм, 514.5, 568.2 нм наблюдалась интенсивная полоса при 113 см^{-1} . Полоса при 155 см^{-1} была наиболее интенсивной при длинах волн 568.2 и 647.1 нм, при 568,2 нм все три полосы при 113 см^{-1} , 144 и 155 см^{-1} оказывались одинаково интенсивными. Интерпретация всех трех полос в литературе была сделана на основе анализа расчетных силовых констант связей I–I/I...I. Отнесение именно полосы при 155 см^{-1} к симметричному колебанию внешней пары атомов йода делалось также на основе наблюдения именно для нее обертона при 307 см^{-1} при возбуждении длиной волны в 647.1 нм, так как известно, что с большей вероятностью обертоны в спектре появляются именно для симметричных колебаний. Авторы сами указывают на тот факт, что против присвоения полосе при 113 см^{-1} симметричного колебания внутренних атомов йода свидетельствует эффект резонансного усиления полосы при увеличении длины волны возбуждающего спектр лазера. Известно, что для пентайодид-аниона максимум электронных спектров поглощения позволяет предположить резонансное усиление соответствующих ему полос при длине волны лазера около 650 нм, а для трийодид-аниона эта величина должна находиться в диапазоне ниже 400 нм. Таким образом, авторы делают вывод о возможной роли примесей I_3^- в наблюдении полосы при 113 см^{-1} в спектре тетраметиламмония пентайодида.

1.3.3 Классификация соединений, содержащих связанный молекулярный йод, на основе спектральных характеристик

Наряду с классификацией полийодидов на основе структурных принципов, предложенной в обзоре [42], широко используется спектроскопическая классификация соединений, содержащих связанный молекулярный йод, разработанная в обзоре [108]. На основе данных о длинах связей и экспериментальных КР-спектров в ней предлагается разделение йодсодержащих комплексов на три типа аддуктов: тип D...I–I (A), D–I–I (B),

$(D-I)^+ \dots \Gamma$ (С). Типы **A**, **B** и **C** могут рассматриваться в качестве стадий, соответствующих движению вдоль координаты реакции от начального состояния донора электронов и изолированного I_2 до соответствующей соли $(DI)^+\Gamma$ в качестве конечного продукта.

Тип **A** характеризуется слабыми взаимодействиями, при которых явно видны отличия между связями донор... I_2 и связью $I-I$ в молекулярном йоде. В типе **B** происходит существенное удлинение связи $I-I$ в I_2 и приближение ее по своим характеристикам к связи донор.... I_2 , которая в свою очередь более короткая и прочная, чем в комплексах типа **A**. В типе **C** больше не наблюдается типичная связь $I-I$ в I_2 , зато еще более укорачивается и усиливается связь донор.... I_2 , что приводит к ионной структуре $(D-I)^+ \dots \Gamma$. Как правило, наблюдается обратно пропорциональная зависимость между удлинением внутримолекулярных связей и уменьшением длины межмолекулярных (рис. 1.13).

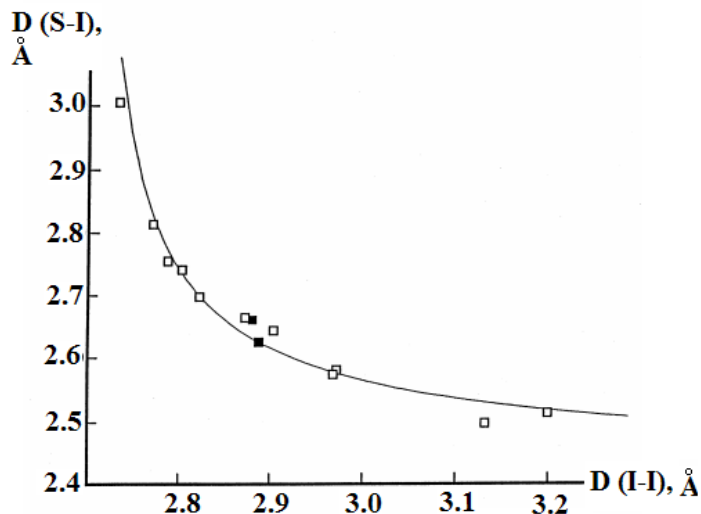


Рис. 1.13 – Взаимозависимость длин связей $S-I/S \dots I$ и $I-I/I \dots I$ для соединений с фрагментом $S \dots I-I$ [108]

Для $S-I/S \dots I$ и $I-I/I \dots I$ связей предполагается нахождение соединений типов **A** и **C** в двух наиболее линейных частях кривой, при этом полосы колебаний $I-I$ и $D-I$ будут по-прежнему наблюдаться, но при меньших

волновых числах. Соединения типа **B** находятся в нелинейной части зависимости, в которой меж- и внутримолекулярные расстояния становятся неразличимыми. В этом случае следует рассматривать трехцентровую систему D–I–I, в которой соответствующие полосы D–I и I–I будут взаимодействовать между собой.

Авторами работы [109] на основе построенных структурно-спектральных корреляций в качестве условной границы между различными типами аддуктов, при переходе через которую теряется линейный характер зависимости волнового числа от длины связи в I_2 . В качестве такого значения выбрана величина длины связи в молекулярном йоде, равная 2.86 Å (рис. 1.14).

К аддуктам типа **A** среди полийодидов относятся структуры структуры $\Gamma \dots I_2$, $\Gamma \dots I_2 \dots \Gamma$ и другие им подобные. В этом случае в спектрах трийодидов с одной длинной связью (тип $\Gamma \dots I_2$) и тетраидидов I_4^{2-} ($\Gamma \dots I_2 \dots \Gamma$) детектируется только полоса связанного йода [110, 111]. Для пентайодидов типа $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$ не обнаруживаются полосы симметричного колебания трийодида в районе $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$ [42].

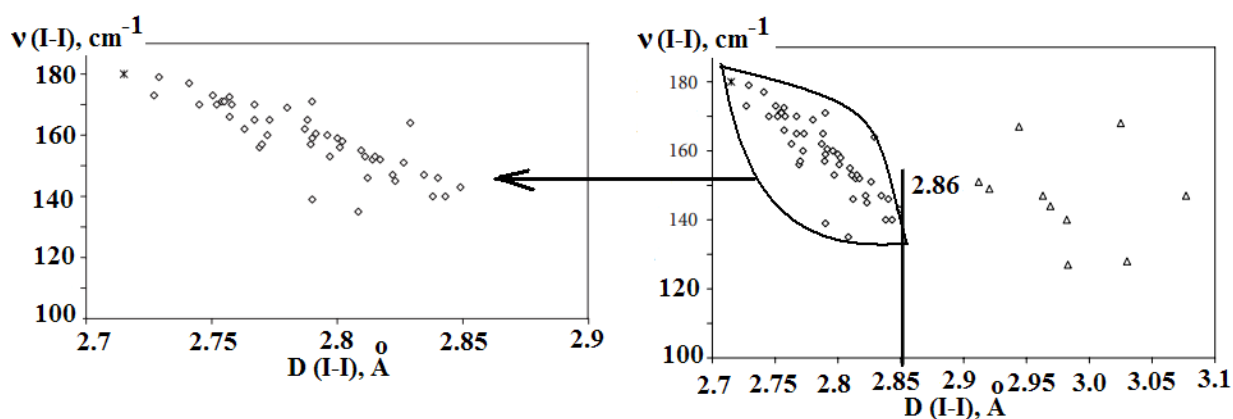


Рис. 1.14 – Взаимосвязь длины связи $D(I-I)$ и волнового числа валентного колебания $\nu(I-I)$ [109], приводится с доработкой

К типу **B** следует отнести структуры, подобные Cs_2I_8 , которые могут быть представлены в виде $\Gamma \dots I_2 \dots I_2 \dots \Gamma \dots I_2$ или $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$. Наблюдаемые в

КР-спектрах полосы при 171, 150, 110 см^{-1} свидетельствуют о том, что второй вариант представления полийодид-аниона I_8^{2-} является предпочтительным [42].

1.4 Термические свойства йодсодержащих соединений

1.4.1 Методы исследования термических свойств

Наибольшую распространенность среди применяющихся на сегодняшний день методов изучения термических свойств получил метод синхронного термического анализа, соединяющий в себе возможности дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). В методе ДТА измеряется разность температур ΔT исследуемого образца и инертного эталона [112]. В качестве эталона используют вещество, не претерпевающее термических превращений в данном температурном интервале, часто в качестве него используют оксид алюминия. На ДТА кривой возможно наблюдение экзотермических (кристаллизация, окисление, конденсация) и эндотермических (плавление, сублимация, деструкция, фазовые переходы) процессов, а по изменению уровня базовой линии можно говорить об изменении теплоемкости вещества, что может наблюдаться, например, после полиморфных переходов, процесса стеклования. При анализе пиков кривой ДТА используют ряд основных показателей: площадь пика, температура его начала, окончания и максимума. Площади пиков на кривой ДТА соответствуют энтальпии протекающих процессов.

Одновременно с записью изменения теплового потока осуществляется регистрация изменения массы образца (термогравиметрическая кривая ТГ) [113]. Разновидностями термогравиметрического анализа в зависимости от условий нагрева являются:

а) изотермическая термогравиметрия (ТГ), при этом массу образца измеряют во времени при постоянной температуре;

б) ступенчатая ТГ: образец выдерживают при какой-либо температуре до постоянного значения массы с последующим ступенчатым повышением температуры образца;

в) динамическая ТГ: измеряют массу образца при непрерывном нагревании с определенной скоростью.

При анализе кривой потери массы выясняют количество пиков на ней, температуру начала процесса, потерю массы для каждого этапа, если их несколько и общую потерю массы в анализируемом температурном диапазоне. Для количественного описания процессов разложения применяются также условные величины $T_{5\%}$, $T_{15\%}$, $T_{25\%}$, отражающие температуру, соответствующую определенной потере массы. Такие величины удобны для сравнения скорости и полноты разложения для серии анализируемых веществ или для одного вещества в различных условиях эксперимента.

Деривативная термогравиметрия (ДТГ) [114] регистрирует скорость изменения массы вещества во времени. Кривая ДТГ записывается в виде ряда пиков, положение которых совпадает по температурной шкале со ступенями кривой ТГ. С помощью кривых ДТГ можно определить температурные диапазоны протекания стадий разложения, температуру, соответствующую максимальной скорости реакции.

Дополнительным источником информации являются приборы, соединенные с термоанализатором и позволяющие получить информацию о выделяющихся продуктах реакции. Наиболее распространенными методами детектирования являются методы ИК-фурье спектроскопии, масс-спектрометрии и хроматографии [115].

Условия получения термоаналитических кривых можно существенно варьировать, изменяя состав газов, в токе которых проводится измерение (воздух, инертная атмосфера: аргон, азот) и скорость нагрева образца. Проведение измерения в изотермическом режиме позволяет получить данные

о кинетике термических процессов и температурном диапазоне стабильности веществ.

1.4.2 Особенности термического разложения йодсодержащих соединений

Изучение термических свойств наиболее полно проведено для молекулярных комплексов йода различного состава с N-, S-содержащими органическими донорами. Наиболее изученными в этом отношении являются комплексы с переносом заряда на основе производных феназина, пиперазина, тетрагидрофульвалена [116, 117]. Для этих соединений характерна ступенчатая потеря йода в зависимости от исходного состава комплекса [118, 119].

Исследованию термического поведения галогенидов с тетраалкиламмониевым катионом уделено достаточное внимание в работах [120, 121]. Для солей тетраметил- и тетраэтиламмония были изучены особенности разложения в ряду хлорид-бромид-йодид, масс-спектрометрически установлены газообразные продукты разложения. Произведено сравнение ИК-спектров продуктов реакции в газовой фазе и теоретических частот колебаний по данным квантово-химических расчетов методами теории функционала плотности. В особенности, следует отметить известные факты о том, что присутствие йода в качестве противоиона в йодидах существенно облегчает отрыв алкильных фрагментов от органических катионов [122].

Четвертичные аммониевые соли имеют два возможных пути разложения [123], самый распространенный из которых – обратная реакция Меншуткина с образованием третичного амина и алкилгалогенида. Реакционная способность в этом случае должна зависеть от нуклеофильности аниона. Второй путь разложения – это отщепление по Гофману (рис. 1.15).

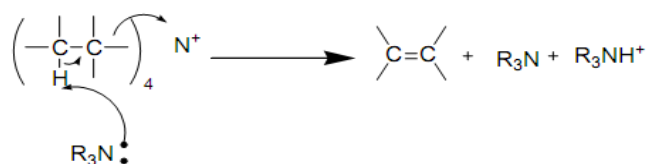


Рис. 1.15 – Разложение аммониевых солей с отщеплением по Гофману

[123]

Предполагают [124], что протекание такого процесса зависит от основности аниона (в ряду $\text{ClO}_4^- < \Gamma^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$), хотя недостаточно доказано может ли такое слабое основание, как анион инициировать E2 реакцию. Однако в расплавленных $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ солях с сильно нуклеофильным анионом наблюдают полное разложение на соответствующий алкен и $\text{R}_3\text{NH}^+\text{X}^-$.

Тетраалкиламмониевые полийодиды являются наиболее исследованными в аспекте изучения особенностей термического разложения, так как, начиная с бутильного производного, они имеют низкую температуру плавления и являются ионными жидкостями. В работе [125] исследовались особенности термических и спектральных свойств йодидов тетраэтиламмония различной стехиометрии, полученных как методом классического осаждения из йодных растворов, так и механохимическим способом. В большинстве случаев для различных исходных соотношений катиона и молекулярного йода обнаруживаются только трийодид $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_3$ и гептайодид $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_7$ или их смесь, в то время как пентайодид $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_5$ выделить в индивидуальном виде авторам не удалось. Таким образом, делается вывод об общей формуле возможных к получению полийодидов тетраэтиламмония в виде $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_3 \cdot n\text{I}_2$, где $n = 0, 1, 2$. Даже при возрастании соотношения $n(\text{I}_2):n((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}) \geq 4$ в реакционной смеси, образования $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_9$ не происходит. В качестве одного из объяснений этому факту предлагается протекание реакции $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_5 = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_7$.

Термическое разложение тетраэтиламмония монойодида происходило в одну стадию в интервале температур от 237 до 326 °С. Авторами работы также

подтверждается эмпирическая закономерность [42, 126], согласно которой наблюдается снижение температуры плавления полийодидов при увеличении содержания йода в анионе.

Несмотря на частое упоминание в литературе, это наблюдение носит в основном качественный характер, а статистические данные в его поддержку не анализируются. Эта закономерность была проверена нами на основе статистического анализа выборки структур йодидов из кристаллографической базы данных CSD 5.34 [43, 44], содержащих С, Н, N, S, I атомы и имеющих данные о температурах плавления. В выборке были представлены 53 структуры трийодидов и 24 структуры полийодидов с более высоким содержанием йода за счет наличия связанного молекулярного йода в различной форме.

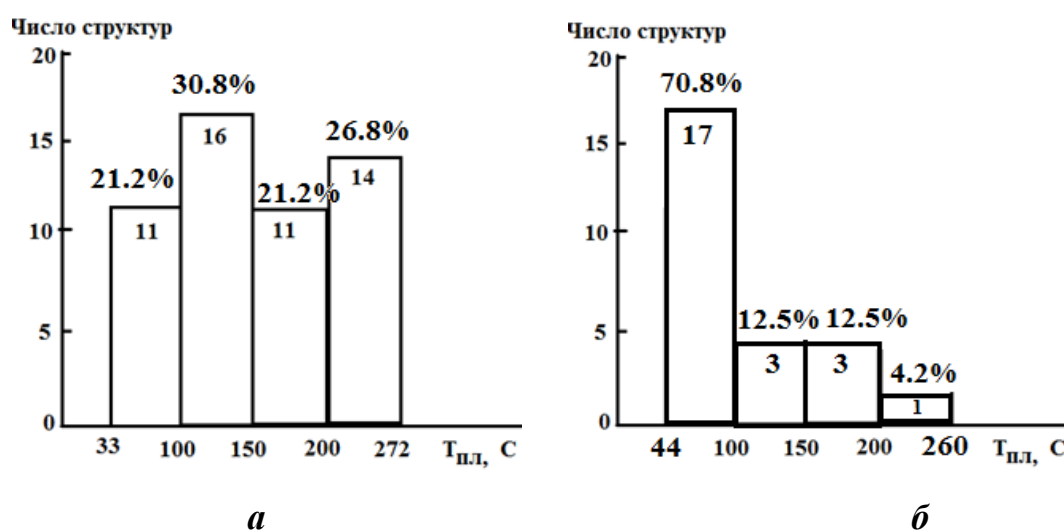


Рис. 1.16 – Распределение структур трийодидов (*a*) и высших полийодидов (*б*) из базы данных CSD 5.34 по величинам температур плавления

Средняя температура плавления в выборке трийодидов составила 149.5 °C при диапазоне значений от 33 до 272 °C. Для высших полийодидов в анионе в среднем содержалось 6 атомов йода, а минимальные и максимальные значения составляли 5 и 16 атомов йода на анион

соответственно. Средняя температура плавления полийодидов в этом ряду составляла 97 °С, а крайние значения в диапазоне температур плавления составляли 44 и 260 °С.

Распределение структур трийодидов на гистограмме (рис. 1.16 *a*) было примерно одинаковым во всем температурном диапазоне. Достаточно равномерное распределение трийодидов по температурам плавления говорит о существенном влиянии особенностей строения органического катиона, образующего соль.

Однако для высших полийодидов наблюдается существенный сдвиг в сторону меньших температур плавления (рис. 1.16, *б*), что говорит об определяющей роли наличия связанного йода в структуре полийодид-аниона в снижении температуры плавления независимо от строения катиона.

С точки зрения сравнения характеристик сокращенных контактов в структурах трийодидов и высших полийодидов показано, что наличие в анионах связанной молекулы йода приводит к ряду характерных особенностей, таких как:

А) увеличение доли структур с сокращенными контактами I...I (28% для трийодидов и 92% для полийодидов),

Б) сокращение средней длины контакта I...I (3.740 Å для трийодидов и 3.425 Å для высших полийодидов),

В) сдвиг диапазона длин контактов в сторону меньших расстояний: диапазон длин контактов I ... I от 3.456 Å до 3.898 Å для трийодидов и от 3.251 Å до 3.714 Å для полийодидов,

Г) увеличение среднего числа контактов типа I ... I, приходящееся на независимую часть кристаллической ячейки (от 1.2 для трийодидов до 7 для высших полийодидов).

Таким образом, присутствие в анионе связанного молекулярного йода создает предпосылки для множественных межмолекулярных взаимодействий. Однако единой зависимости температуры плавления высших полийодидов от числа и длины I...I контактов обнаружено не было.

В ряду соединений с одинаковым органическим катионом и полийодид-анионами варьирующегося состава (5 органических катионов, которые суммарно образуют 14 разных полийодидных солей) в 4 случаев из 5 наблюдается явное снижение температуры плавления при увеличении содержания йода в анионе (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Данные о температурах плавления и характеристиках межмолекулярных взаимодействий в выборке солей с одним органическим катионом и полийодид-анионами различного состава

№	Рефкод	Формула	n(I _x)	T _{пл} , °C	N _{I...I}	L _{I...I} , Å	Литература
1	NAGNOY	C ₁₂ H ₂₈ ⁺ , I ₃ ⁻	3	97.5	–	–	[195]
	NAGPAM	C ₁₂ H ₂₈ ⁺ , I ₃ ⁻ , 2(I ₂)	7	88	4	3.354	[195]
2	ZOYBEU	C ₈ H ₁₇ N ₄ ⁺ , I ₃ ⁻	3	111	–	–	[195]
	HILLET	2(C ₈ H ₁₇ N ₄ ⁺), I ₃ I ₅ ⁻	4	80	1	3.627	[63]
3	PAZPUB	C ₁₁ H ₁₈ N ⁺ , I ₃ ⁻ , 2(I ₂)	7	50	3	3.251	[56]
	PAZPOV	C ₁₁ H ₁₈ N ⁺ , I ₃ ⁻ , I ₂	5	80	4	3.403	[197]
	PAZQEM	C ₁₁ H ₁₈ N ⁺ , I ₅ ⁻ , 2(I ₂)	9	69	5	3.419	[197]
	PAZQAI	2(C ₁₁ H ₁₈ N ⁺), 2(I ₅), 3(I ₂)	8	50	5	3.481	[197]
4	ZIVXEN	C ₁₄ H ₁₆ N ⁺ , I ₃ ⁻	3	102	–	–	[2]
	ZIVXOR	2(C ₁₄ H ₁₆ N ⁺), 2(I ₅ ⁻), I ₂	6	65	4	3.339	[198]
	ZIVXIL	3(C ₁₄ H ₁₆ N ⁺), 2(I ₅ ⁻), I ₇ , I ₂	4.33	76	3	3.351	[198]
	ZIVXUX	2(C ₁₄ H ₁₆ N ⁺), 2(I ₇ ⁻), I ₂	8	44	9	3.316	[198]
5	RECKAL	C ₁₂ H ₂₆ N ₃ ⁺ , I ₃ ⁻	3	202	–	–	[198]
	RECKEP	C ₁₂ H ₂₆ N ₃ ⁺ , I ₅ ⁻	5	69	1	3.263	[198]

n(I_x) – формальное число атомов йода, приходящееся на один органический катион,

N_{I...I} – число сокращенных контактов I...I в независимой части кристаллической структуры, L_{I...I} – длина кратчайшего контакта I...I.

Отклонением в данном ряду являются производные диметил-изопропил-фенил-аммония (PAZPOV, PAZPUB, PAZQEM, PAZQAI). Все они относятся к классу высших полийодидов и имеют температуры плавления

ниже среднего по соответствующей выборке, однако величина $T_{пл}$ не находится в прямой зависимости от числа атомов йода в анионе. Вероятно, за счет большого количества атомов в анионе: от 5 до 9, $T_{пл}$ в большей степени определяется уже не только стехиометрией, но и особенностями межмолекулярных взаимодействий аниона: в этом случае свое значение приобретает не только брутто-состав аниона, но и количество и тип полийодидных субъединиц в его составе. Так, структура PAZPUB (I_3^- , $2(I_2)$, 7 атомов йода на катион) имеет более низкую температуру плавления, чем PAZQEM (I_5^- , $2(I_2)$, 9 атомов йода на катион). Это может быть объяснено тем, что связывание в анионе I_5^- (PAZQEM) может быть сильнее, чем во фрагменте $I_3^- \dots I_2$ (PAZPUB).

Таким образом, можно выделить основные факторы, от которых зависит температура плавления полийодидов различной стехиометрии, и подразделить их на несколько уровней влияния.

А) В выборке трийодидов распределение трийодидов по всему диапазону температур практически равномерно и определяется, в основном, особенностями строения органического катиона.

Б) В ряду высших полийодидов наблюдается значимый сдвиг в сторону меньших $T_{пл}$ относительно трийодидов за счет наличия в анионах связанного молекулярного йода. Наличие в структуре связанного I_2 существенно влияет на $T_{пл}$ и нивелирует влияние органического катиона на нее.

В) При анализе полийодидов с большим количеством атомов йода, приходящемся на катион (больше 5), имеет значение не только брутто-формула аниона, но и количество, и тип входящих в его состав полийодидных субъединиц.

Г) При анализе полийодидов с большим количеством атомов йода на катион и одинаковым составом субъединиц имеют значение сокращенные контакты $I \dots I$ между ними для выявления структур с более прочными межмолекулярными взаимодействиями.

1.5. Моделирование структуры и квантово-химические расчеты свойств органических полийодидов

1.5.1 Проблемы моделирования структур органических полийодидов в газофазном приближении

Особенности химической связи в полийодидных системах активно изучались в последнее время [45, 127, 128, 129]. В работе [128] на основе теоретических данных анализируются различные вклады в стабилизацию трийодид-анионов. Оптимизация геометрии изолированного трийодид-аниона в газовой фазе (функционалы Бекке и Пердью, базисный набор triple-zeta, программа ADF) привела к значению длины связи 3.14 Å. Энергия взаимодействия $\Gamma \dots I_2$ рассчитывалась исходя из переходного состояния с учетом отталкивания Паули, орбитального и электростатического взаимодействий и равнялась 156.9 кДж/моль. Наибольший вклад в эту величину имеет терм электростатического аттрактивного взаимодействия. При анализе различных вкладов в величину связывания было показано, что орбитальный контроль определяет линейную геометрию трехатомной системы, так как при вращении йодид-иона относительно молекулярного йода до предельной величины угла I–I–I в 120° привела к падению энергии связывания до 82.4 кДж/моль. Заряды атомов по Хиршфельду [130] в такой системе составляли –0.419 для концевых атомов и –0.169 для центрального атома. Авторы объясняют такое распределение более существенным вкладом концевых атомов йода в высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) аниона I_3^- исходя из диаграммы связывания на основе метода молекулярных орбиталей.

Принятый подход к рассмотрению связывания в трийодид-анионе как в трехцентровой четырехэлектронной системе [45, 128] приводит к гипервалентному состоянию центрального атома йода [131]. Гипервалентное состояние означает увеличение формального количества электронов,

присваемых атому, свыше восьми электронов, которое соответствует полностью заполненной *p*-подуровню. Авторами работы [45] также проводится статистический анализ геометрических характеристик трийодид-анионов, представленных в кристаллографической базе данных CSD [43, 44], аналогичный сделанному ранее в обзоре [42]. На его основе найдено, что средняя длина связи в трийодид-анионе на 9.7 % больше (рис. 1.16), чем сумма ковалентных радиусов атомов йода, что также подтверждает вклад гипервалентности центрального атома йода в связывание в анионе.

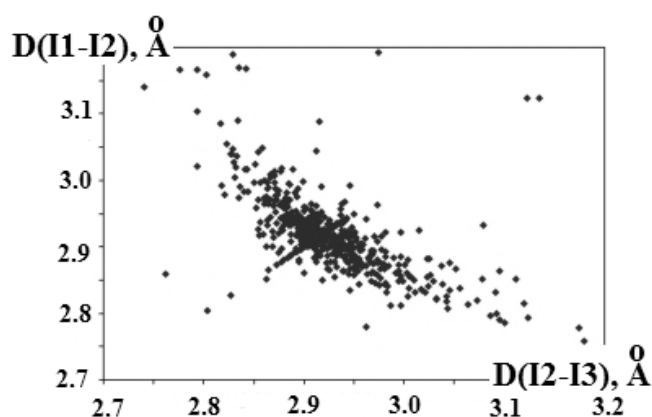


Рис. 1.16 – Зависимость длин связей I1–I2 и I2–I3 в трийодид-анионах из кристаллографической базы данных CSD. В статистике учтено 605 кристаллических структур и 805 анионов [45, с доработкой]

Аналогичная взаимозависимость длин связей в анионе друг от друга обнаруживалась также для трибромид-аниона, однако для анионов ICl_2^- и IBr_2^- четкая корреляция уже не наблюдалась.

Другой подход к описанию связывания в три- и полийодид-анионах основывается на анализе расчетной электронной плотности (ЭП) и электростатического потенциала (ЭСП). В таком подходе трийодид-анион часто рассматривается как предельный случай очень сильной галогенной связи между йодид-анионом и молекулярным йодом [132]. В этом случае донором электронной плотности выступает йодид-анион, а акцептором – молекулярный йод. Эффективное распределение электронной плотности

между тремя атомами йода создает прочную связь между субъединицами, выравнивая характеристики связывания в единой трехцентровой системе.

Несмотря на тщательное рассмотрение связывания в полийодидных системах с различных позиций, энергетические характеристики связей I–I изучены в гораздо меньшей степени (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Энергии связей I...I в составе полийодид-анионов различного строения

Тип связи	$E_{св}$, кДж/моль	Методика расчета/измерения	Литература
I–I в I ₂	148,8(0К), 151(298К)	Спектроскопическое измерение	[133]
	205	Квантово-химический расчет гомолитического разрыва	[134]
I–I в I ₃ [–]	113,9 – 180	Расчетные методы различного уровня	[134, 132, 128, 135, 136, 137, 138]
	99,7	Электрохимические методы в растворе	[139]
	–100,4	Исходя из теплот образования йодидов Rb и Cs	[139]
	126,4	Экспериментальные спектроскопические методы	[138]
	126 ± 6	0К сила связи D(I ₂ –I)	[140]
I–I в I ₅ [–]	43,5 – 71,1	Различные расчетные методы	[141]
	49 ± 6	0 К сила связи D(I ₂ –I ₃ [–])	[138, 140]
I–I в I ₇ [–]	26,8 – 74,5	для различной геометрии по данным расчетных методов	[141]
I–I в I ₉ (зигзаг)	34,7	расчетные методы	[141]
I ₁₁ (зигзаг)	29,3	расчетные методы	[141]
CH ₃ I...I...I...ICH ₃	–36.4	E_{int} CCSD(T)	[142]
CH ₃ I...I	–20.3	E_{int} CCSD(T)	[142]
ИИ	341,8	Расчетные методы	[134]
ИИ...I	87,4 – 91,2	Различные расчетные методы	[134]
Г...I ₂ ...I	20,08	Энергия контакта исходя из локальных свойств ЭП	[62]

Энергетические характеристики связей с участием йода активно изучаются в настоящее время комплексом расчетных и экспериментальных методов. В основе определения энергии связи в полийодидах лежит изучение реакции диссоциации с отщеплением молекулярного йода. Для трийодидов она рассматривается как $I_3^- = I^- + I_2$, для полийодидов более сложного строения в общем виде как $I_n^- = I_2 + I_{n-2}^-$.

Это частично связано с трудностью контроля состава исследуемых соединений, наличием побочных окислительно-восстановительных реакций и нестабильностью высших полийодидов. По большинству оценок прочность связи в трийодиде больше, чем в молекулярном йоде. С точки зрения орбитальных представлений это объясняется наличием в трийодиде трехцентровой четырехэлектронной связи, существенно повышающей прочность системы [128]. В контексте галогенных связей трийодид рассматривается как самый сильный по энергии взаимодействия ее крайний случай [132]. Взаимодействие монойодид-аниона с молекулярным йодом в этом случае приводит к существенному перераспределению длин связей и зарядов на атомах, что отражается, в частности, на спектральных свойствах образующегося трийодид-аниона. Однако концевые атомы трийодида по-прежнему сохраняют свою способность участвовать в дальнейшем образовании галогенных связей с одной или несколькими молекулами I_2 при определенной взаимной ориентации, что и обеспечивает структурное многообразие высших полийодидов (табл. 1.3).

Собранные воедино данные, отражающие прочность связывания в анионе, позволят более корректно интерпретировать наблюдаемые термические свойства и регистрируемые масс-спектрометрически йод-содержащие фрагменты, выделяющиеся при термическом разложении полийодидов.

1.5.2 Принципы расчета структурных характеристик и спектров комбинационного рассеяния в программе CRYSTAL14

Расчетные методы широко используются для описания межмолекулярных взаимодействий, характеристик связей и предсказания физико-химических свойств йод-содержащих соединений [143, 144]. Расчеты изолированных полийодидов от трийодидов до I_n^{x-} , их геометрических, спектральных и иных характеристик хорошо представлены в литературе [141, 145, 146]. Однако уже при переходе к ионным парам встречаются существенные сложности, обусловленные большими затратами расчетного времени и принципиальной невозможностью воспроизвести некоторые полийодидные структуры, используя только независимую часть кристаллической ячейки из катиона и части аниона в качестве исходных данных. Это особенно важно для зигзагообразных полийодидов типа I_8^{2-} , в которых для стабилизации фрагмента в газовой фазе необходимо рассчитывать совместно два катиона, два трийодид-аниона и связанный с ними молекулярный йод. Также непростым случаем является расчет трийодидов в кластерном приближении, так как трийодид-анионы часто достаточно удалены как друг от друга, так и от органического катиона, что затрудняет стабилизацию равновесной геометрии ионной пары в газофазном приближении. В связи с этим возникает необходимость расчетов, непосредственно учитывающих влияние кристаллического окружения на получаемые структурные характеристики и физико-химические свойства.

Среди разработанных на сегодняшний день методов полного учета периодичности и симметрии кристаллов представлены следующие методы:

- 1) молекулярной динамики на основе принципов Кар-Паринелло [147], реализованные, например, в программных пакетах SIESTA [148] и CPMD [149],
- 2) с использованием присоединенных плоских волн [150] – программа Wien2K [151],

- 3) с наложением периодических граничных условий [152] с использованием локализованных атомных базисных наборов – программа Crystal14 [152]
- 4) теории возмущений Мёллера-Плессета [153], адаптированные для кристаллов в программе CRYSCOR [154].

Особенности электронного строения исследуемых соединений, образованных органическим катионом и связанным с ним полийодид-анионом, выражаются в достаточно локализованном распределении электронов в кристаллах полийодидов. Это приближает их по типу строения в большей степени к классическим молекулярным кристаллам, нежели к металлам с системой свободно распределенных электронов. Таким образом, из разработанных на сегодняшний день методов описания электронной структуры соединений в конденсированном состоянии, оптимальным для полийодидов с органическим катионом является метод с периодическими граничными условиями в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием локализованных атомных базисных наборов.

В основе теории функционала плотности лежит теорема Хоэнберга-Кона, согласно которой функционал электронной плотности $G[\rho]$, представляет собой сумму кинетической энергии электронов и энергии межэлектронного взаимодействия. Предполагается, что его вид одинаков для всех многоэлектронных систем, причем точная электронная плотность (ЭП) основного состояния обеспечивает минимум этого функционала [155].

Использование в качестве основной вычислительной величины электронной плотности по сравнению с волновой функцией имеет ряд преимуществ, так как она физически определена и экспериментально измеряема в отличие от волновой функции, не имеющей строгого физического смысла. Кроме того, существенным преимуществом является ее зависимость в пространстве только от трех координат, а не от $3N$ координат электронов, как это было бы в случае использования волновой функции для N -электронной системы.

В большинстве современных воплощений теории функционала плотности используется метод Кона-Шэма [156], согласно которому задача описания ряда взаимодействующих электронов в статическом поле атомных ядер сводится к более простому анализу движения независимых электронов в эффективном потенциале. Он включает в себя статический потенциал атомных ядер, а также частично учитывает обменное взаимодействие и электронную корреляцию.

Квантово-механическое рассмотрение кристалла практически осуществимо только с использованием приближенных методов. В основе большинства из них лежит одноэлектронное приближение, физический смысл которого состоит в том, что каждый из электронов в многоэлектронной системе движется в поле атомных ядер и некотором эффективном поле остальных электронов, которое также зависит от состояния каждого из электронов. В основе метода самосогласованного поля лежит итерационная процедура решения систем уравнений, при которой сначала выбирается нулевое приближение для функций $\psi_j(x)$ и на их основе строится матрица плотности. Затем, при фиксированной $\rho(x', x)$ находится решение системы уравнений, а полученные функции используются при построении матрицы плотности для следующего вычислительного шага. Расчет продолжается пока полученные величины одноэлектронных энергий ε_j и полной энергии E системы не совпадут в пределах заданной точности вычисления со значениями, полученными на предыдущем шаге.

Характерный признак кристаллов, проявляющийся в наличии трехмерной периодичности структуры и локальных свойств, лежит в основе метода расчета в кристаллическом приближении с использованием периодических граничных условий. В его основе лежит прямая аналогия с методом молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), однако вместо атомных орбиталей в нем используются кристаллические орбитали, построенные на основе функций Блоха. Они конструируются на основе теоремы Блоха –

основного выражения, описывающего учет периодичности кристаллической решетки на уровне потенциала взаимодействия.

Собственные волновые функции одноэлектронного гамильтониана могут быть выбраны в форме плоской волны, умноженной на функцию с периодичностью решетки Браве:

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi(\mathbf{r}), \text{ где } \mathbf{k} - \text{ волновой вектор} \quad (1.6)$$

Граничные условия для периодического потенциала задаются в таком случае соразмерно параметрам элементарной ячейки по методу Борна-Кармана в виде:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

где $i = 1, 2, 3$; \mathbf{a}_i - тройка основных векторов, N_i – целые числа, достигающие величин порядка $N^{1/3}$, $N = N_1 N_2 N_3$ – полное число элементарных ячеек в кристалле. Предполагается, что объемные свойства кристалла не зависят от выбора граничных условий, которые поэтому могут быть выбраны из соображений удобства вычислений.

Расчеты в кристаллическом приближении невозможны без учета симметрии кристалла. Для химических задач предпочтительным является расчет с использованием атомных базисных функций, так как он позволяет связать полученные для многоатомной системы данные с особенностями реализованных в ней взаимодействий.

При переходе к периодическим расчетам возникает также сложность учета размерности системы. Расчетные функции и подходы, используемые для систем с конечным числом электронов, не могут быть напрямую использованы для анализа движения электронов в идеальном или реальном кристалле. Для решения этой задачи кристалл моделируется циклическим кластером из конечного числа примитивных ячеек. В таком случае в его пределах выполняется условие нормировки полной волновой функции.

Существенной особенностью периодических расчетов является учет трансляционной симметрии систем. В связи с этим все используемые для расчетов выражения, включающие зависимости от ядерных координат,

должны записываться одинаково для всех трансляций элементарной ячейки. Так с учетом периодических граничных условий потенциал взаимодействия электронов с ядрами атомов решетки записывается следующим образом:

$$\hat{V} = \sum_g \sum_A V_A (r - A - g), \quad (1.12)$$

где V_A потенциал ядра атома A . Внутреннее суммирование ведется по всем атомам A одной ячейки, выбранной в качестве центра, а внешнее – по всем возможным трансляциям g в рамках заданного циклического кластера.

В квантово-химических расчетах основное внимание сосредоточено на расчете свойств и характеристик в объеме кристалла, при этом количество атомов в приграничном пространстве оказывается небольшим относительно того количества, которое находится в его объеме. Только такой «безграничный» кристалл обладает свойством трансляционной симметрии. Существуют две модели рассмотрения кристалла, которые используются в расчетах: в модели бесконечного кристалла предполагается, что он занимает собой весь объем пространства, а в рамках второй модели циклического кластера рассматривается конечный фрагмент кристалла определенной формы.

Существенное изменение претерпевает одноэлектронная матрица в кристалле по сравнению с молекулой, так как число электронов в кристалле не фиксировано, а зависит от размера рассматриваемого кластера. При рассмотрении кристалла под действием операторов симметрии происходит совмещение всех эквивалентных точек, в которых одинаковы свойства системы, независимо от того, есть в них атомы или нет. При определении матрицы плотности суммирование ведется по всем занятым энергетическим зонам n , а внутри зоны – по значениям волнового вектора k из зоны Бриллюэна (ЗБ). Сложность процедуры самосогласованного поля для кристалла обусловлена необходимостью суммирования на каждом шаге вычисления по ЗБ. Для практического решения этой задачи применяется приближенный подход суммирования по конечному числу заданных точек в

ЗБ, заданных по сетке Пэка-Монкхорста [157], в которой каждый из трех векторов обратной решетки разбивается на целое число одинаковых интервалов.

Основным используемым типом атомных базисных функций в квантовохимических расчетах кристаллов методом КО ЛКАО являются орбитали гауссова типа. Такие атомные базисы позволяют адекватно описать электронное распределение, как в валентной, так и в остальной области атомов при небольшом общем числе орбиталей [158, 159]. Они могут быть представлены в виде произведения сферических гармоник $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, зависящих от угловых переменных θ и φ , и радиальной функции $R(r)$, если начало координат расположено в атомном ядре. Элементарная гауссова функция может быть записана в общем виде следующим образом:

$$g_{p,q,s}(\alpha; r) = \gamma^{-1} x^p x^q z^s \exp(-\alpha r^2), \quad (1.11)$$

где γ^{-1} – нормировочный множитель. Степени координат p , q , s , определяют угловую зависимость орбитали, причем их сумма $p+q+s$ задает порядок гауссиана и соответствует величине орбитального квантового числа l . Параметр α характеризует пространственную протяженность орбитали: чем меньше α , тем более диффузной является орбиталь.

Описанные выше способы учета симметрии и особенностей химического строения в кристаллическом состоянии лежат в основе расчета их колебательных характеристик [160, 161, 162]. Особенно интенсивно развиваются методы расчета спектров комбинационного рассеяния, в том числе поиск положения максимума полос колебаний, их интенсивностей, моделирование поляризованных спектров [163, 164]. Существенный прогресс в перечисленных направлениях привел к программной реализации разработанных методов в последней версии программы CRYSTAL14 [201].

Большой интерес в последнее время вызывают методы моделирования спектров комбинационного рассеяния для йодсодержащих соединений, так как он является наиболее информативным с позиций изучения особенностей

связей I–I [42, 108]. В широком круге работ рассматриваются теоретические частоты колебаний в кластерном приближении для изолированных полийодидных анионов или ионных пар катион-анион [165, 141]. Однако такой подход не позволяет учитывать влияние кристаллического окружения, межмолекулярных взаимодействий в твердой фазе и затрудняет сравнение с экспериментальными твердофазными спектрами за счет существенного искажения геометрии при оптимизации координат атомов. Динамический подход к кристаллической решетке с учетом колебаний атомов вокруг равновесных позиций позволяет объяснить физико-химические свойства кристаллов, связанные с термическими эффектами, фазовыми переходами, проводниковыми свойствами. Решение спектральной задачи для кристаллов полийодидов дает возможность получить колебательные спектры, предсказать стабильность кристаллической структуры и оценить ряд термодинамических свойств, таких как теплоемкость, энтропию и ряд других [166].

Колебательные частоты в рамках метода, реализованного в программе CRYSTAL14 [152, 201], вычисляются в Γ точке в центре зоны Бриллюэна в гармоническом приближении. Динамическая матрица вторых производных H_{ij} вычисляется с помощью численной оценки первых производных

$$\begin{bmatrix} v_i \\ u_j \end{bmatrix} \approx \frac{v_i}{u_i} (0, \dots, u_i, \dots) \quad (1.13)$$

из аналитических атомных градиентов

$$v_i = \left. \frac{dE}{du_i} \right|_{u=0}, \quad (1.14)$$

где u – вектор перемещения относительно равновесной структуры.

Характерной особенностью точки Γ в центре ЗБ заключаются в наличии трех мод, соответствующих трансляционным колебаниям решетки, с нулевой частотой.

Для ориентированного монокристалла интенсивность комбинационного рассеяния Стокса связана с компонентами тензора поляризуемости соответствующей i -колебательной моды:

$$\Gamma_{xy}^i \sim C(\alpha_{xy} / \delta Q_i)^2 \quad (1.15)$$

Параметр C содержит себе возможности для подстройки расчетных характеристик к наблюдаемым в эксперименте за счет задания частоты лазера ω_L и температуры T :

$$C \sim (\omega_L - \omega_i)^4 (1 + n \cdot \omega_i) / 30 \omega_i \quad (1.16)$$

где выражение $n\omega_i$ – фактор заселенности, определяется как:

$$1 + n(\omega_i) = [1 - e^{(-h\omega_i / K_B T)}]^{-1} \quad (1.17)$$

Расчет порошковых неполяризованных КР-спектров осуществляется за счет суммирования интегралов по всем возможным ориентациям идеальных кристаллов [163]. Эти интегралы могут быть сведены к трем вращательным инвариантам:

$$G_k^{(0)} = 1/3 \sum_{i=x,y,z} (\alpha_{ii}^k)^2 \quad (1.18)$$

$$G_k^{(1)} = 1/2 \sum_{i,j=x,y,z} (\alpha_{ij}^k - \alpha_{ji}^k)^2 \quad (1.19)$$

$$G_k^{(2)} = \sum_{i,j=x,y,z} \frac{(\alpha_{ij}^k - \alpha_{ji}^k)^2}{2} + \frac{(\alpha_{ii}^k - \alpha_{jj}^k)^2}{3} \quad (1.20)$$

Таким образом, на основе достигнутого к настоящему времени уровня квантовохимического моделирования колебательных характеристик кристаллов стало возможным производить прямое сравнение экспериментальных и теоретических данных, применять расчетные данные для неоднозначных в интерпретации экспериментальных спектров.

1.5.3 Использование функций на основе расчетной электронной плотности в описании межмолекулярных взаимодействий полидид-анионов в кристаллах

Функция локализации электронов (electron localization function ELF) широко применяется для сравнения и выявления особенностей различных типов взаимодействий в изолированных молекулах и в кристаллах [167]. Несмотря на удобную визуализацию распределения этой функции, в вопросах физического смысла ELF до сих пор не всегда есть согласие [168]. Функция ELF определяется как:

$$\eta(r) = 1/(1+\chi(r)^2), \quad (1.22)$$

где $\chi(r)$ – ядро функции, а $\eta(r)$ выполняет шкалирующую роль, заключая рассматриваемые значения в диапазон от 0 до 1. В оригинальной формулировке, данной в работе [169], эта функция определяется как:

$$\chi(r) = D(r)/D_h(r), \quad (1.23)$$

где $D(r)$ – это кривизна сферически усредненного распределения ЭП с одинаковым спином, а $D_h(r)$ – это соответствующая величина для однородного электронного газа в анализируемой точке r . Значение парной ЭП с одинаковым спином выражает вероятность нахождения электрона в точке r в случае, если второй электрон с тем же спином однозначно расположен в точке r . Чем меньше величина $D(r)$, тем больше будет электронное отталкивание по Паули между двумя электронами с одинаковым спином и тем выше будет локализация электронов. Однако следует отметить, что если функция $D(r)$ является действительной мерой электронной локализации, то саму нормированную функцию ELF можно рассматривать только как относительную меру электронной локализации. Именно использование относительных величин с характеристиками электронного газа в качестве точки отсчета позволяет выявить особенности связывания во внутренних оболочках, в валентной области, показать неподеленные электронные пары и изменения в этих областях, вызванные межмолекулярными взаимодействиями в молекулах и кристаллах.

Одновременное использование функций деформационной электронной плотности, локализации электронов (ELF) и других расчетных дескрипторов широко используется в литературе для одновременного описания ковалентных и нековалентных взаимодействий [170, 171, 172]. Взаимодополняющий характер получаемых с их помощью данных позволяет восстановить целостную картину межмолекулярных взаимодействий в системах с различным типом связывания. Применительно к полийодидным системам, основной массив расчетных работ касается моделирования изолированных полийодидных фрагментов в газовой фазе. В недавних

работах обсуждаются характеристики расчетной электронной плотности анионных фрагментов в составе для кристаллов тирозина $(\text{Tyr}^+)_4\text{I}_{16}^{4-}$, анионная часть которого представлена цепями $\Gamma \dots \text{I}_2 \dots \text{I}_2 \dots$ [173]. Квантово-химические расчеты более высокого уровня позволяют предсказывать прочностные и проводящие характеристики йодсодержащих соединений, как это было сделано недавно для кристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [143].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

Таким образом, на основании проведенного обзора литературы были обобщены основные области применения и практически значимые свойства полийодидных систем, обуславливающие актуальность объектов исследования. Описание термических, спектральных методов позволило оценить возможности их применения для исследования свойств полийодидных систем. Изучение современных квантово-химических методов позволило выбрать оптимальный метод моделирования структуры и свойств полийодидов, принадлежащих к молекулярным кристаллам. Сформированная целостная картина имеющихся экспериментальных и расчетных данных позволила выделить ряд менее разработанных направлений исследования полийодидных систем. На основе этих заключений были сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Полиiodиды халькогеназола(азино)хинолинииевого и тетраалкиламмониевого ряда как объекты исследования

На основе анализа кристаллографической базы данных CSD были выбраны классы соединений и органические катионы, способные к образованию ряда кристаллических солей с различными полиiodид-анионами (рис. 2.1). Тетраалкиламмониевый ряд синтезированных соединений (тетраметил- **1a–c**, тетраэтил- **2a,b**, тетрабутиламмония йодиды **3a,b**) является удобным с точки зрения изучения термических процессов, связанных с потерей йода из аниона. Наиболее наглядно термические свойства соединений этого ряда будут продемонстрированы на примере солей тетраметиламмония в связи с простым строением катиона, его наибольшей термостойкостью в анализируемом ряду и минимальным количеством возможных конкурирующих реакций при разложении органической части.

Алкилуротропиниевый ряд представлен новой структурой аллилуротропиния триiodида **4b** и соответствующим моноiodидом **4a**. Соединения с уротропиниевым катионом сохраняют характерную для самого уротропина термическую нестабильность и могут быть использованы для исследования совместного разложения катиона и потери йода из аниона.

Структуры хинолинииевого ряда **5–10** [101, 86] относятся к новым кристаллическим структурам, для которых, по аналогии с производными алкилпиридиния, урацилия и других гетероциклических катионов из кристаллографической базы данных, возможно получение ряда солей с анионами различного состава. Вследствие наличия прочных ароматических циклов в структуре, можно предположить, что термическое разложение этих соединений может протекать как через процессы одновременного разложения катиона и аниона, (как например, в соединениях

уротропиниевого ряда), так и с потерей йода из аниона без разложения органического катиона аналогично тетраалкиламмониевым солям.

Анализируемые соединения имеют в своем составе различные анионы: от простых моноидид-анионов до полийодид-анионов комплексного строения, состоящих из нескольких взаимодействующих субъединиц I_3^- и I_2 . Трийодид-анионы в рассматриваемом ряду солей также разнообразны: в нем представлены симметричные, асимметричные и анионы с незначительно различающимися длинами связей; не содержащие сокращенных контактов и образующие галогенные связи с катионом и молекулярным йодом.

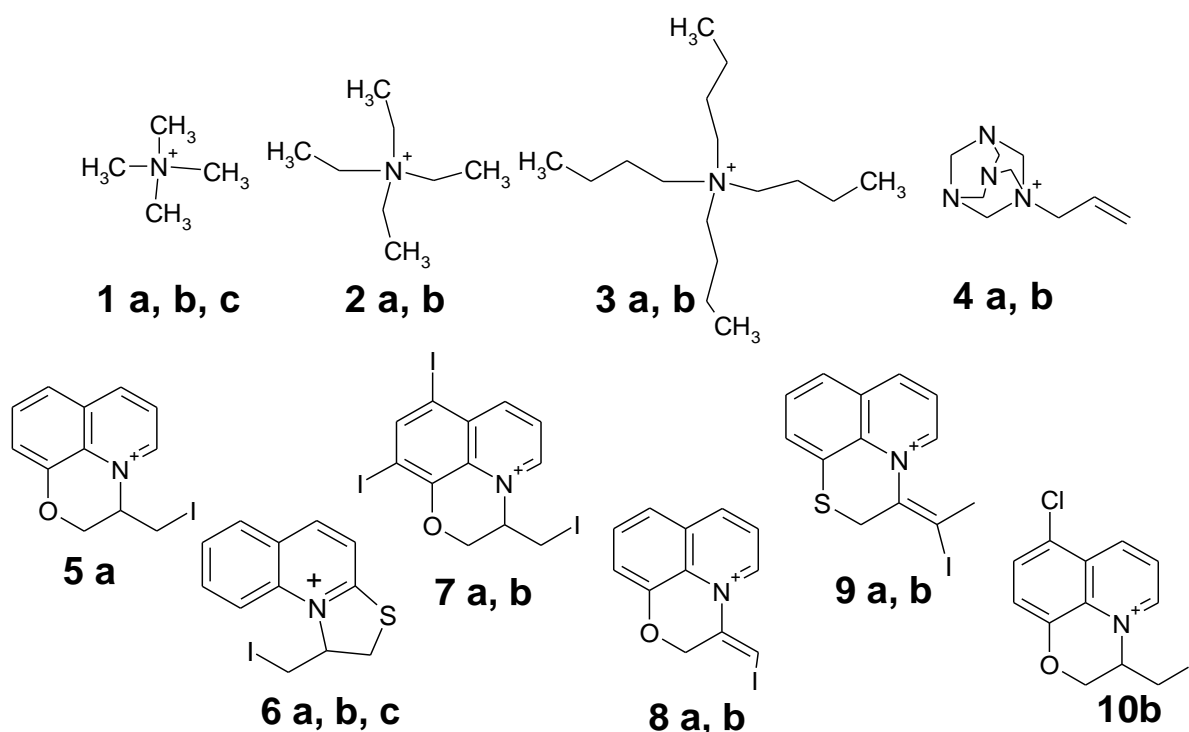


Рис. 2.1 – Объекты исследования

1a: I^- , **1b:** I_3^- , **1c:** I_5^- ; **2a:** I^- , **2b:** I_3^- ; **3a:** I^- , **3b:** I_3^- ; **4a:** I^- , **4b:** I_3^- ;

5a: I^- ; **6a:** I^- , **6b:** I_3^- , **6c:** $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ ($I_3^- \cdot 1/2 I_2$); **7a:** I^- , **7b:** I_3^- ;

8a: I^- , **8b:** $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ ($I_3^- \cdot 1/2 I_2$); **9a:** I^- , **9b:** I_3^- ; **10b:** I_3^- ($I^- \dots I_2$)

Образцы тетраалкиламмониевых полийодидов были синтезированы взаимодействием нагретых растворов моноидидов и йода в этиловом спирте в соотношении 1:1 для трийодидов и 1:2 для пентайодидов [174].

Соответствующие йодиды выпадали из раствора при его охлаждении. После фильтрования были получены визуально разнородные мелкокристаллические полийодиды. Для получения монокристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа, полийодиды были перекристаллизованы из этилового спирта. Монокристаллы полийодидов образовывались при медленном испарении растворителя из насыщенных растворов или при охлаждении.

Методика синтеза новой кристаллической структуры N-аллилуротропиния трийодида включала следующие этапы:

А) Получение аллилуротропиния монойодида:

1,4 г (0,01 моль) уротропина растворяли в 15 мл CHCl_3 , приливали 1,65 г (0,87 мл) йодистого аллила. Реакционная смесь выдерживалась 3 дня при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, промыли хлороформом, высушили под вакуумом при комнатной температуре. Выход составил 3,05 г (100 %).

Б) Получение аллилуротропиния полийодида:

100 мг (0,3 ммоль) аллилуротропиния монойодида растворили при нагревании до кипения в 3 мл этанола, добавили в горячий раствор 0,82 г (0,3 ммоль) йода в 3 мл этанола. Смесь нагревали до 60–70 °С в течение 5 минут, после чего оставили при комнатной температуре на 24 часа. Образовавшиеся бордовые кристаллы отфильтровали, высушили под вакуумом при комнатной температуре. Выход составил 80 мг (44 %).

Соединения **5–10** с трициклическим катионом на основе 2- или 8-окси- или тиохинолина были синтезированы методом галогенциклизации, описанном в работах [101, 175].

Кристаллическая структура полученных монокристаллов тетраметиламмония пентайодида **1c**, тетраэтиламмония трийодида **2b** и тетрабутиламмония трийодида **3b** совпадала с таковой, зарегистрированной в кристаллографической базе данных под идентификаторами DULZOZ01 [57], ТЕТАМІ01 [176], NBАМТІ14 [177] соответственно.

Для установления структуры нового соединения трийодида тиазолохинолиния **6b** был использован обломок кристалла размером 0,099 x 0,066 x 0,025 мм, для соединения тиазолохинолиния полийодида **6c** – обломок кристалла размерами 0,111 x 0,059 x 0,013 мм. PCA структур аллилуротропиния трийодида **4b**, соединений тиазолохинолиниевого ряда **6b,c** зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 1000077, 815955 и 815956 соответственно [178, 86]. Результаты PCA структур 5,7-дийодоксазинохинолиния трийодида **7b**, оксазинохинолиния полийодида **8b** и тиазинохинолиния трийодида **9b** зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 1005550, 1005549 и 1003503 соответственно [179, 180, 181]. Кристаллическая структура и особенности межмолекулярных взаимодействий асимметричного трийодид-аниона в составе 5-хлороксазинохинолиния трийодида **10b** описана в работе [182].

2.2 Исследование термического разложения полийодидов

Термические исследования проводились на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449C Jupiter и F1. Термолиз проводился с различными скоростями нагрева от 1 К/мин до 20 К/мин, измерения производились в атмосфере воздуха или аргона в интервале температур от 20 °С до 700 °С. Варьирование скоростей нагрева позволяло улучшить качество получаемых термических данных: при малых скоростях нагрева 2–5 К/мин достигалось большее разделение пиков на кривой ТГ, а при более высоких скоростях 15–20 К/мин пики на кривой ДСК были более отчетливыми. Использование инертной атмосферы позволило подтвердить окислительный характер разложения в области температур выше 350 °С.

Исследование выделяющихся газообразных продуктов термического разложения проводилось на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aeolos. Регистрация спектров осуществлялась как в сканирующем режиме

для определения всех выделяющихся продуктов с величинами m/z вплоть до 300 единиц, так и в виде более подробной регистрации избранных значений отношений массы к заряду m/z . В таком случае можно было построить зависимость интенсивности ионного тока анализируемых m/z от температуры образца и сопоставить ее с данными термического анализа. Для сравнения использовались также масс-спектры прямого ввода, полученные при непосредственном вводе исследуемого вещества в твердом виде в ионизационную камеру хроматомасс-спектрометра Shimadzu 2010 Ultra в условиях вакуума при нагреве до 350 °С со скоростью 80 К/мин. ИК-спектры газообразных продуктов разложения были получены на приборе Bruker Tensor 27 в динамическом режиме в диапазоне 400–4000 см^{-1} .

2.3 Изучение свойств связей с участием йода методом спектроскопии комбинационного рассеяния

Большая часть спектров комбинационного рассеяния была получена на спектрометре Triplemate, SPEX, USA, оборудованном многоканальным CCD-детектором LN-1340PB, Princeton Instruments, охлаждаемым жидким азотом. Спектры возбуждались линией 633 нм He–Ne⁺ лазера мощностью около 3 мВт и менее на поверхности образца. Образец помещался в фокальной плоскости объектива микроскопа, в котором объектив LD-EPIPLAN, 40/0.60 Pol., Zeiss с рабочим расстоянием 2 мм и апертурой 0.6 служил для фокусировки лазерного пучка и сбора рассеянного излучения. Диаметр пятна лазерного света на поверхности образца 2 мкм. Геометрия рассеяния составляла 180°. Спектральное разрешение спектрометра устанавливалось в 2 см^{-1} . Спектры при длине волны лазера 488 нм получены на приборе LABRAM HORIBA. Спектры с поверхности монокристалла тиазолохинолина полийодида **6c** были получены на приборе NT-MDT Ntegra Spectra при длине волны лазера 633 нм.

Необходимым условием получения качественных спектров координационного рассеяния полийодидов является контроль мощности падающего пучка. Ее избыток может провоцировать как явное разложение образца: наблюдается визуально как горение и потемнение образца в месте облучения, так и протекание фотохимических реакций, что существенно искажает спектральную картину. Для контроля мощности падающего света были использованы различные светофильтры и их комбинации: ослабление осуществлялось 2, 10, 20, 100, 200 раз в зависимости от образца. В каждом случае производился визуальный контроль отсутствия изменений на облучаемой поверхности образца. Было замечено, что трийодиды требовали меньшего ослабления мощности, чем высшие полийодиды. Наибольшее ослабление мощности, вплоть до 200 раз потребовалось для образца тетраметиламмония пентайодида **1c**.

2.3.1 Методика получения спектров ориентированных монокристаллов в поляризованном свете

Спектры комбинационного рассеяния ориентированных монокристаллов на используемом оборудовании могут быть получены при длине волны 633 нм с различным взаимным направлением векторов поляризации падающего и рассеянного света и морфологических осей монокристаллов. Поляризованные спектры позволили идентифицировать сигналы от различных йодных субъединиц по-разному расположенных в объеме кристалла. На их основе была построена зависимость интегральной интенсивности полосы симметричного колебания трийодид-аниона и молекулярного йода от угла поворота кристалла вокруг его морфологических осей. Для получения полной картины колебаний атомов йода в анионах в объеме кристалла были проанализированы спектры в параллельной и перекрестной поляризации. В первом случае векторы поляризации падающего и рассеянного света были сонаправлены, в условиях

проведенного эксперимента они направлены по оси y . Во втором случае вектор поляризации рассеянного света был перпендикулярен вектору поляризации падающего света и был направлен по оси x . Использование двух направлений векторов поляризации позволяет получить величины отношений деполяризации $\rho = I_{\text{перп}}/I_{\text{пар}}$ как отношение интенсивностей полос колебаний аниона в перпендикулярной и параллельной поляризациях [223]. Полосы с $\rho < 0,75$ считаются поляризованными [223]. Перекрестная поляризация также позволяет усилить интенсивности антисимметричных полос колебаний. Применение поляризованных спектров может быть также полезным в идентификации близко расположенных пиков, обусловленных колебаниями различных субъединиц в составе полийодида комплексного строения.

Поляризованные спектры ориентированных монокристаллов были получены для трийодидов аллилуротропиния **4b** и тиазолохинолиния **6b** и полийодида комплексного строения с оксазинохинолиниевым катионом **8b**. Выбранные для измерения кристаллы соединений **4b** и **6b** имели игольчатую форму, а кристалл **8b** представлял собой призму с размерами 2x3x1 мм. В начальной точке измерения все образцы были ориентированы таким образом, чтобы самое длинное направление в кристалле было параллельно направлениям векторов поляризации падающего и рассеянного света. Затем кристалл вращался вокруг своей оси в одной плоскости с шагом 20°. Для каждой точки регистрировались спектры в параллельной и перекрестной поляризации. Для призматического кристалла **8b** измерения проводились в трех плоскостях, соответствующих граням кристалла, так как его достаточно крупные размеры позволяли осуществлять поворот и на другие его грани.

2.4 Квантово-химические расчеты структурных и спектральных характеристик кристаллов полийодидов

2.4.1 Тестирование кристаллических базисных наборов для йода

Кристаллическая структура молекулярного йода была получена и уточнена при 110 К в ряде работ [183, 184, 185]. Для поиска оптимального приближения, наилучшим образом воспроизводящего экспериментальные структурные данные, было произведено тестирование различных базисных наборов на примере расчета структуры кристаллического йода. Были проанализированы две группы базисных наборов. Одна группа включала в себя Штутгартские энергетически-согласованные полнорелятивистские псевдопотенциалы ECP-mdf28 и ECP-mdf46, включающие 28 и 46 остовных электронов соответственно [186, 187]. Псевдопотенциал ECP-mdf28 можно отнести к потенциалам с малым остовом, а ECP-mdf46 – к таковым с большим остовом [188]. При использовании псевдопотенциала ECP-mdf46 в валентную часть включались только электроны внешних оболочек $5s^2$ и $5p^5$. Валентная часть в обоих случаях описывалась трижды-расщепленными базисными наборами VTZ типа. В другой группе были представлены базисные наборы из группы DZVP: базис, состоящий из 14 оболочек [189] и его аналог $DZVP_{mod}$ из 11 оболочек [190]. В базисе $DZVP_{mod}$ для описания внутренних электронных уровней использовались гибридные оболочки sp типа, на которых может находиться до 8 электронов, вместо отдельного использования s и p оболочек с двумя и шестью электронами соответственно. Учет релятивистских эффектов в этой группе был сделан с помощью базиса DZP_{DKH} на основе методологии Дугласа-Кролла-Гесса [191, 192]. Этот базисный набор для йода был получен путем оптимизации коэффициентов сжатия гауссовых функций [193,194], аппроксимирующих решения, получаемые для электронной части гамильтониана Дирака [195].

Установлено, что при использовании полнорелятивистского остовного псевдопотенциала ECP-mdf28 и валентной части, описываемой базисным

набором VTZ длина ковалентных и галогенных связей воспроизводятся наиболее точно: $\Delta R_{I-I} = 0.04 \text{ \AA}$, $\Delta R_{I...I} = -0.03 \text{ \AA}$, где $\Delta R = R^{\text{расч}} - R^{\text{эксп}}$. Остальные проанализированные базисные наборы, согласно данным таблицы 2.1, также приводят к близкой к экспериментальной равновесной геометрии в кристалле в процессе оптимизации атомных позиций при фиксированных параметрах кристаллической ячейки. Для всех рассмотренных случаев наблюдаются положительные значения ΔR_{I-I} , при этом для большинства случаев длины галогенных связей I...I оказываются заниженными.

Таблица 2.1 – Межъядерные расстояния (Å) в кристаллической структуре йода, оптимизированной в различных базисных наборах

Базисный набор	I(1)–I(2) Ковалентная связь $R^{\text{расч}}$	I(1)...I(3) Галогенная связь $R^{\text{расч}}$	I(1)...I(1) Ван-дер- Ваальсово взаимодействие $R^{\text{расч}}$
ECP-mdf46 VTZ	2.876	3.709	3.710
ECP-mdf28 VTZ	2.755	3.474	3.977
DZVP ^{mod}	2.791	3.473	3.940
DZVP	2.802	3.467	3.939
DZPDKH	2.812	3.414	4.060
Эксперимент [24]	$R^{\text{эксп}} = 2.718$	$R^{\text{эксп}} = 3.501$	$R^{\text{эксп}} = 3.980$

Таким образом, по результатам проведенных расчетов были выбраны базисы DZVP^{mod} и DZVP для дальнейшего получения расчетных характеристик полийодидов.

Известные структурные характеристики кристалла йода, выбранные в качестве опорной точки для подбора базисного набора, были дополнены полученными расчетными спектральными характеристиками. Для кристалла йода по данным экспериментальных поляризованных спектров [¹⁹⁶] наблюдается две полосы, соответствующие синфазному и противофазному валентному симметричному колебанию. В первом случае изменение длин

связей соседних молекул происходит согласованно, а во втором – в противофазе: растяжению ковалентной связи в одной молекуле соответствует сжатие связи в соседней.

Проведенный анализ КР-активных мод колебаний в расчетных спектрах показывает хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных в различных базисных наборах (табл. 2.2). Симметрия полученных колебаний также совпадает с экспериментальными данными, полученными из поляризованных спектров [196].

Таблица 2.2 – Значения волновых чисел валентных колебаний в кристалле йода с использованием различных базисных наборов

Базисный набор	$\nu_{\text{расч}}(A_g) \text{ I-I, см}^{-1}$	$\Delta (\nu_{\text{эксп}} - \nu_{\text{расч}}), A_g$	$\nu_{\text{расч}} \nu (B_{2g}) \text{ I-I, см}^{-1}$	$\Delta (\nu_{\text{эксп}} - \nu_{\text{расч}}), B_{2g}$
ЕСР-mdf46 VTZ	166.5	13.5	177.5	11.5
ЕСР-mdf28 VTZ	196.5	-16.5	202.2	-13.2
DZVP ^{mod}	178.6	1.4	187.4	1.6
DZVP	180.7	-0.7	188.5	0.5
DZPDKH	180.5	-0.5	188.8	0.2
Эксперимент [196]	180		189	

На основе анализа полученных теоретических волновых чисел для валентных колебаний в кристалле йода можно выделить группу базисных наборов, воспроизводящих данные экспериментальных поляризованных спектров в пределах ошибки в 2 см^{-1} . К таковым относятся: DZVP_{mod}, DZVP и DZP_{DKH}. Использование основного псевдопотенциала с большим остовом ЕСР-mdf46 приводит к существенному занижению получаемых волновых чисел, а с малым остовом ЕСР-mdf28 – к завышению, причем отклонения от экспериментального значения в этих случаях по модулю равноценны. Представление полученных интегральных теоретических интенсивностей

КР-спектров (рис. 2.5, 2.6) позволяет визуально оценить соотношение интенсивностей синфазного и противофазного колебаний и перекрытие соответствующих им полос.

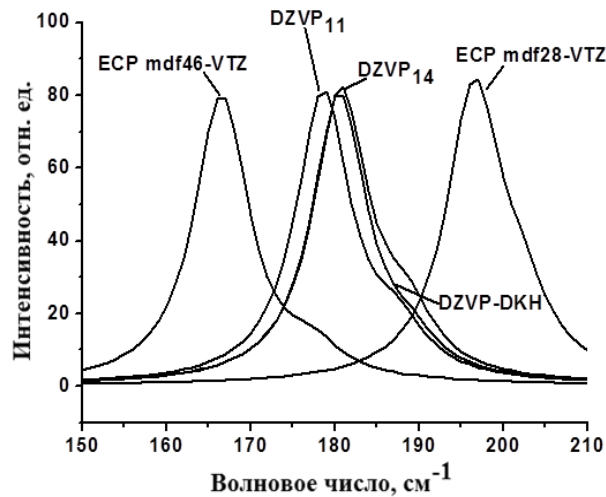


Рисунок 2.5 – Расчетные КР-спектры кристалла йода в различных базисных наборах. Показаны суммарные интенсивности I_{tot} , воспроизводящие характеристики неполяризованных КР-спектров

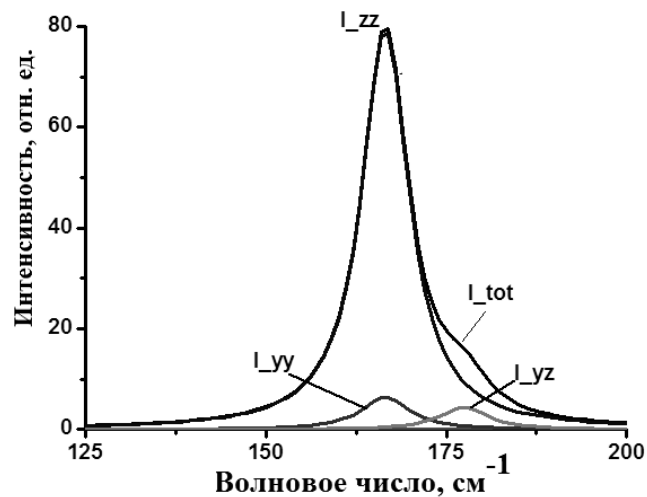


Рис. 2.6 – Относительные интенсивности полос симметричного колебания I–I в расчетном неполяризованном спектре (I_{tot}) и в направлениях с ненулевой интенсивностью колебаний в поляризованных спектрах: yy (I_{yy}), yz (I_{yz}) и zz (I_{zz})

Максимальное разрешение полос достигается при использовании базиса ECP-mdf46 VTZ, разница между максимумами колебаний в этом случае составляет 12.9 см^{-1} .

Наибольшее перекрытие полос наблюдается для базиса ECP-mdf28 VTZ с разницей между максимумами в 5.7 см^{-1} . Базисы группы DZVP демонстрируют примерно одинаковую разницу между волновыми числами синфазного и противофазного колебаний, однако в случае базиса DZPDKH противофазное колебание характеризуется относительно более низкой интенсивностью.

Пиковая интенсивность противофазного валентного колебания как в расчете, так и в эксперименте оказывалась существенно ниже, чем для синфазного. Анализ поляризованных расчетных спектров в отдельных направлениях (рис. 2.6) показывает, что интенсивность спектра ориентированного монокристалла в направлении **zz** практически равна полной интенсивности в неполяризованном спектре, а в направлении **yy** наблюдается только слабоинтенсивная полоса синфазного колебания, а в направлении **yz** – только полоса противофазного колебания.

Если для синфазного колебания пиковые интегральные интенсивности неполяризованных спектров для всех базисных наборов примерно одинаковы, то в случае ориентированных спектров монокристаллов в направлениях **yy**, **yz** и **zz** в интенсивностях полос имеются существенные различия (рис. 2.7).

Наиболее интенсивной оказывается полоса, соответствующая как синфазному, так и противофазному колебанию, при использовании базиса DZVP, наименее интенсивной в случае базиса DZVP_{DKH}. Для всех базисов, кроме ECP-mdf46 VTZ интенсивность обоих колебаний в заданных направлениях примерно одинакова, однако в случае псевдопотенциала ECP-mdf46 VTZ полоса синфазного колебания оказывается более интенсивной.

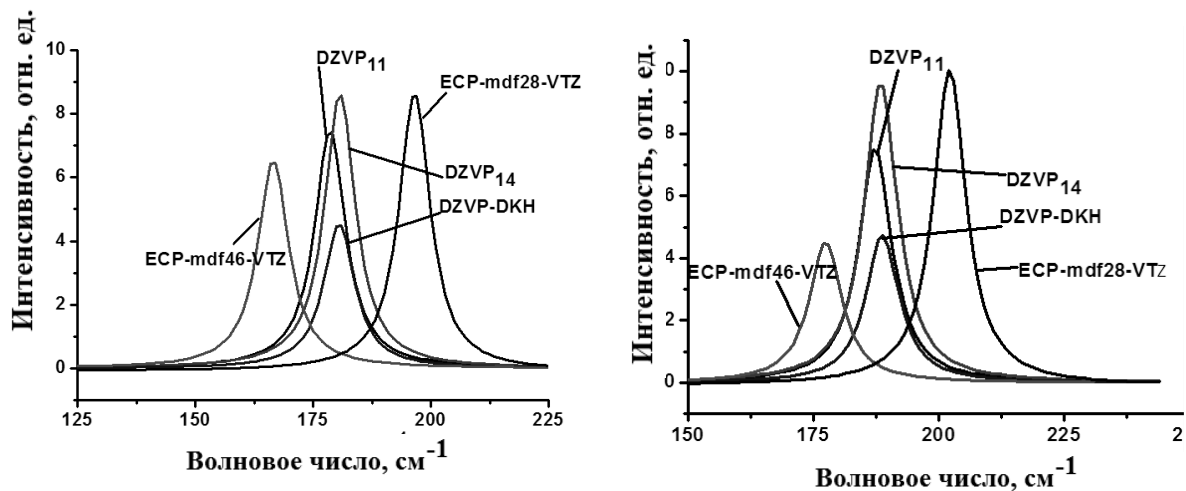


Рис. 2.7 – Поляризованные спектры в направлениях yy I_{yy} (слева) и yz I_{yz} (справа), полученные с использованием анализируемых базисных наборов

Таким образом, было установлено, что расчетные волновые числа колебаний йода в кристалле, полученные в проанализированных базисных наборах, показывают, что использование основных псевдопотенциалов ECP-mdf46 и ECP-mdf28 приводит к существенным отклонениям от экспериментально наблюдаемых значений. Остальные проанализированные базисные наборы воспроизводят экспериментально наблюдаемые волновые числа с точностью до $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, лишь немного занижая разницу между положениями полос синфазного и противофазного колебаний.

2.4.2 Выбор параметров расчета полийодидов

халькогеназоло(азино)хинолиниевое и тетраалкиламмониевое ряда

На основе найденного оптимального приближения для расчетов спектральных характеристик кристалла йода были проведены квантово-химические расчеты структурных и спектральных характеристик в ряду солей тетраметиламмония (монойодид **1a** и пентайодид **1c**), аллилуротропиния **4b**, тиазолохинолиния (монойодид **6a**, трийодид **6b**, полийодид **6c**), для полийодида оксазинохинолиния **8b**, трийодида 5-хлорксазинохинолиния **10b**. Вычисления проводились методом Кона-Шэма

с функционалом B3LYP [197, 198], базисом аналогом DZVP_{mod} для атомов йода [190] и [199] для C, H, N, S атомов с использованием программы CRYSTAL14 [200, 201] в параллельной версии PCrystal с использованием вычислительных мощностей ЛСМ ЮУрГУ, кластер «Торнадо» [202]. В качестве отправной точки при оптимизации положения атомов в независимой части решетки была использована кристаллическая геометрия из CSD ver. 5.34 для структуры **1a**, рефкод QQQCVG03 [203] или непосредственно полученная из рентгеноструктурного эксперимента: структуры **1c** [57], **4b** [178], **6b**, **6c** [86], **8b** [180], **10b** [204]. Оптимизация атомных позиций проводилась для всех атомов независимой части ячейки, причем разрешенными были только такие изменения координат атомов, которые бы не приводили к изменению ее симметрии. Параметры кристаллографической ячейки в процессе оптимизации оставались фиксированными.

Точность параметров расчета, регулирующих вычисление двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов, была определена 5 параметрами, значения которых превышали стандартные. Критерии, разграничивающие области точного и приближенного вычисления интегралов были заданы следующими: критерий точности для отбрасывания кулоновских и одноэлектронных интегралов, критерий точности для мультипольного разложения кулоновских интегралов, критерий одноэлектронного перекрытия для отбрасывания обменных интегралов и первый критерий двухэлектронного перекрытия для отбрасывания обменных интегралов устанавливались равными 10^{-8} ат.ед., второй критерий двухэлектронного перекрытия для отбрасывания обменных интегралов устанавливался равным 10^{-16} ат.ед.

Шкалирующий фактор, заданный в схеме Монкхорста-Пэка [205], использовался для задания сетки обратного пространства. Для всех расчетов он задавался равным 8, и был одинаков во всех направлениях векторов обратной решетки. При задании сетки Гилэта [206] для вычисления матрицы

плотности кристалла задавалось удвоенное количество узлов в ней по отношению к числу специальных точек в сетке Монкхорста-Пэка.

Основные кристаллографические параметры ячеек, используемые для расчета, а также количество точек с волновым вектором k в обратной зоне Бриллюэна (ЗБ) и в сетке Гилэта для рассчитанных кристаллов представлены в таблице 2.3.

Окончание процедуры оптимизации определялось одновременным выполнением 4 предусмотренных программой условий: максимальное значение проекции градиента < 0.00045 ат. ед.; среднеквадратичное значение проекции градиента < 0.00030 ат. ед.; максимальное значение проекции смещения < 0.00180 ат. ед.; среднеквадратичное значение проекции смещения атомов < 0.00120 ат. ед.

Для полученных структур с оптимизированными координатами атомных позиций были рассчитаны частоты колебаний в Γ точке в центре зоны Бриллюэна в гармоническом приближении. Среди всех мод, представленных в матрице Гессе, были отобраны те, которые активны в КР-спектре, вычислены их интенсивности в неполяризованном и в поляризованном свете для различных ориентаций кристалла относительно вектора поляризации модельного падающего излучения. Визуальное представление расчетного КР-спектра было получено с использованием функции псевдо-Войт для аппроксимации спектральных линий.

Таблица 2.3– Характеристики кристаллических упаковок и параметры задания обратного пространства для расчета кристаллических структур

№ структуры	Группа симметрии (сингония)	Параметры ячейки	Число k точек в ЗБ	Число k точек в сетке Гилэта
1a	$P4/nmm$ (тетрагональная)	a 7.9593 c 5.7455	75	405
1c	$C2/c$ (моноклинная)	a 13.3221 b 13.3928 c 8.6905 β 108.506	150	1098
4b	$P-1$ (триклинная)	a 9.4201 b 9.4755 c 9.4973 α 78.951 β 72.807 γ 79.511	260	2052
6b	$P-1$ (триклинная)	a 7.3740 b 8.5051 c 14.833 α 76.454 β 75.725 γ 89.155	260	2052
6c	$P-1$ (триклинная)	a 7.8769 b 9.4099 c 14.0669 α 76.342 β 80.532 γ 81.626	260	2052
8b	$P-1$ (триклинная)	a 8.6099 b 9.7325 c 12.2098 α 108.972 β 101.112 γ 104.315	260	2052
10b	$P 1 21/n 1$ (моноклинная)	a 7.7203 b 14.0285 c 16.1274 β 101.855	260	2052

Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Результаты термического анализа полийодидов

халькогеназоло(азино)хинолиниевое и тетраалкиламмониевого ряда

Полученные данные о термическом разложении полийодидов органических соединений, катионы которых относятся к различным классам, позволяют систематизировать характерные черты, сходства и различия процессов потери йода полийодидами различного состава. Эти обобщения интересны в контексте исследования йодофорных [207] и бактерицидных свойств [208, 209], которые обусловлены процессами поглощения, удерживания и выделения йод в различных экспериментальных условиях [210, 211, 212]. В связи с этим изучение процессов потери йода при нагревании полийодидов с органическим катионом и анионами различного состава является актуальной задачей. В соответствии с этим исследование влияния особенностей строения, состава аниона и межмолекулярных взаимодействий с его участием на характеристики термического разложения полийодидов находится в центре внимания в данном разделе.

3.1.1 Общие черты процессов термического разложения в ряду

халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов

Все проанализированные соединения трициклического халькогеназоло(азино)хинолиниевое ряда демонстрируют ряд характерных особенностей термического разложения:

- разложение происходит многостадийно, совместно с процессом плавления или после него;
- более высокотемпературной стадии, протекающей при температуре больше 350 °С, соответствует интенсивный пик выделения тепла, который не наблюдается при проведении разложения в инертной атмосфере аргона, что говорит о протекании процессов окисления органической части;

- независимо от состава полийодид-аниона одинаковой скорости нагрева 10 К/мин не наблюдалось значимой сублимации йода из кристаллов полийодидов вплоть до температуры плавления (или разложения, если плавление происходит с разложением).

Таким образом, при быстром нагреве образцов йод в составе анионов достаточно прочно удерживается в объеме кристалла за счет образуемых им межмолекулярных взаимодействий по сравнению с возгонкой кристаллического йода, в процессе которой при температуре плавления йода 113 °С в тигле остается только порядка 25 % массы образца, а вся навеска йода испаряется при 120 °С.

Описанные общие черты разложения соединений трициклического хинолиниевоего ряда объединяют все структуры, независимо от строения органического катиона, состава полийодид-аниона и особенностей кристаллической упаковки.

Нами была проведена оценка термостойкости в ряду исследуемых соединений и проверка эмпирической закономерности о снижении температуры плавления и начала разложения с увеличением содержания йода в анионе. Полученные данные (рис. 3.1) позволяют выделить среди объектов исследования несколько групп, различающихся по величинам температур плавления ($T_{пл}$) и начала разложения ($T_{нач}$). Исследование влияния состава полийодид-аниона на температуру плавления и начала разложения показало, все что полийодиды, содержащие связанный молекулярный йод, расположены в области низких температур плавления и разложения (рис. 3.1), тогда как три- и монойодиды халькогеназоло(азино)хинолиниевоего ряда по этим характеристикам различить не удается.

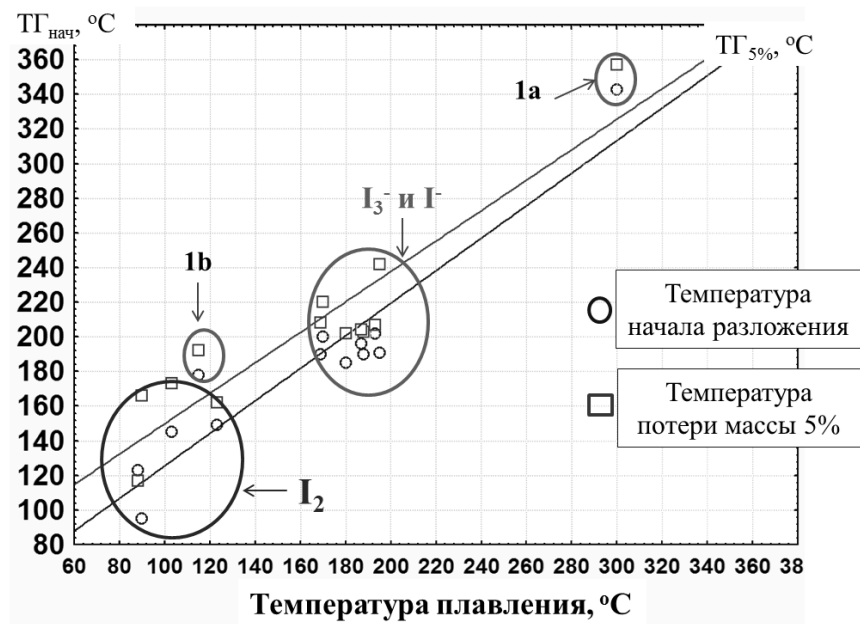


Рис. 3.1 – Зависимость температуры начала разложения ($T_{Г\text{нач}}$) и потери массы $T_{Г\text{5\%}}$ от температуры плавления в ряду рассматриваемых полийодидов различного состава

Полученные данные для хинолиниевых и тетраалкиламмониевых производных подтверждают найденную ранее на основе анализа базы данных закономерность (таблица 1.1), согласно которой наличие в анионе связанного молекулярного йода нивелирует различия в термических свойствах, определяемых органическим катионом, и приводит к более сглаженным значениям $T_{\text{пл}}$ и $T_{Г\text{нач}}$ по сравнению с три- и монойодидами.

3.1.2 Влияние состава полийодид-аниона на термическое разложение халькогеназоло(азино)хинолиниевых йодидов

Среди объектов исследования представлен достаточно полный ряд возможного состава и строения полийодид-аниона: монойодид-анионы, различные виды трийодид-анионов, пентайодид-анион и полийодид-анионы комплексного строения $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$. Наиболее полную информацию о влиянии состава и межмолекулярных взаимодействий с участием аниона на наблюдаемые термические свойства можно получить на основе сравнения пар соединений, образованных одним органическим катионом и анионами

различного строения. Среди объектов исследования (рис. 2.3) таковыми являются пары монойодид – трийодид (соли 5,7-дийод-оксазинохинолиния **7a** и **7b**; тиазинохинолиния **9a** и **9b**), монойодид – полийодид типа $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ (соли оксазинохинолиния **8a** и **8b**) и ряд соединений монойодид – трийодид – полийодид $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ (соли тиазолохинолиния **6a**, **6b** и **6c**). На примере этих рядов соединений будут продемонстрированы закономерности термического разложения солей, включающие полийодид-анионы различного строения.

А) Монойодид 5,7-дийод-оксазинохинолиния 7a и соответствующий ему трийодид 7b

Для термического разложения этих соединений наблюдается ряд общих закономерностей: начало разложения обоих соединений происходит при близких температурах – около 190 °С, схожие температурные диапазоны основных стадий разложения и аналогичный профиль ДСК кривой (рис. 3.2 – 3.3). Однако в термическом разложении йодидов **7a** и **7b** есть и ряд существенных отличий.

- На кривой ДТГ первым двум перекрывающимся пикам монойодида 5,7-дийодо-оксазинохинолиния **7a** соответствует только один пик для трийодида **7b** в этом же температурном диапазоне, потери массы на этих этапах соотносятся как –5.6% и –14.3% для монойодида и – 30.9% для трийодида.
- Максимумы скорости потери массы на стадии разложения от 300 °С до 400 °С по данным кривой ДТГ отстоят друг от друга на 30 °С: для трийодида **7b** он расположен в области 320 °С, в то время как для монойодида **7a** – при 350 °С.
- Разложение органического катиона на последней стадии, соответствующей окислению органического катиона, в случае монойодида **7a** заканчивается на 50 °С позже: 550 °С против 500 °С для трийодида **7b**, в то время как начала этих пиков практически совпадают между собой. Более растянутое во времени и температуре разложение катиона в составе монойодида может быть связано с тем, что процесс испарения йода из

трийодида оказывает дестабилизирующее влияние на катион, что наблюдается и на предыдущей стадии в температурном диапазоне от 300 °С до 400 °С.

- Пики на кривой ДСК в интервале температур 300–550 °С и на кривой ТГ в области от 200 °С до 300 °С лучше разделены друг от друга в случае моноиодида **7a**, что говорит о более дискретном протекании отдельных стадий разложения в нем.
- Анализ величин потери массы, соответствующих первым трем пикам на кривой ДТГ моноиодида **7a** и двум начальным пикам для трийодида **7b** показывает, что разница между ними составляет 269 г/моль. Это близко к значению потери молекулярного йода в 254 г/моль, наличием которого в анионе и отличаются эти две структуры.

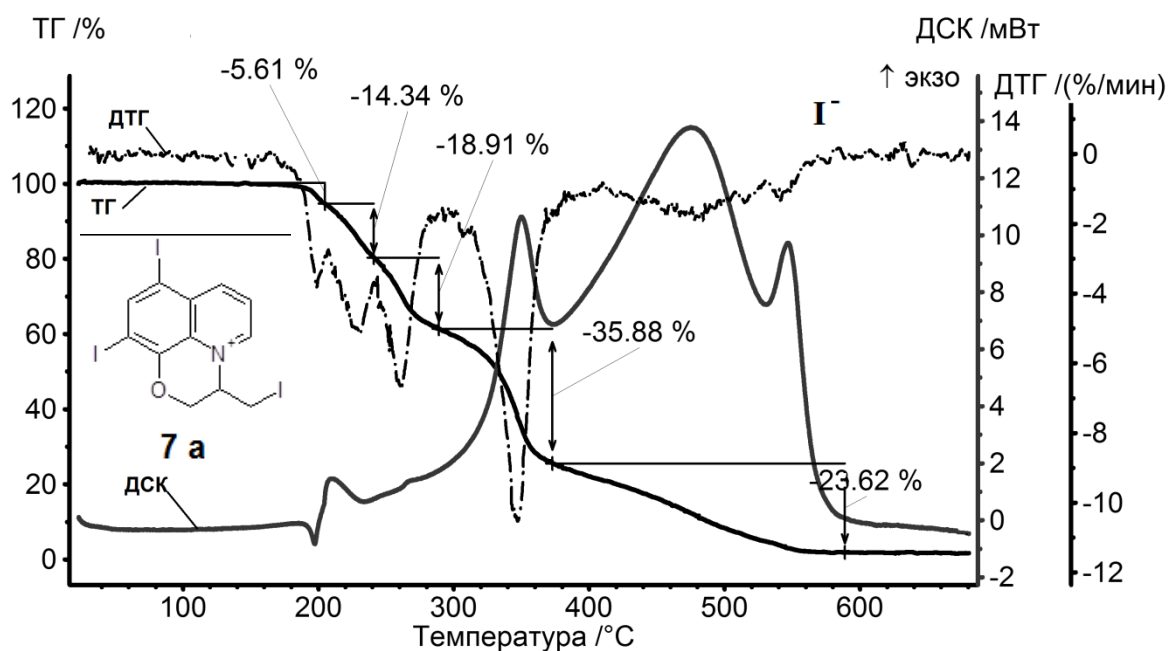


Рис. 3.2 – Термическое разложение 5,7-дийод-оксазинохинолиния моноиодида **7a** (10 К/мин, воздух)

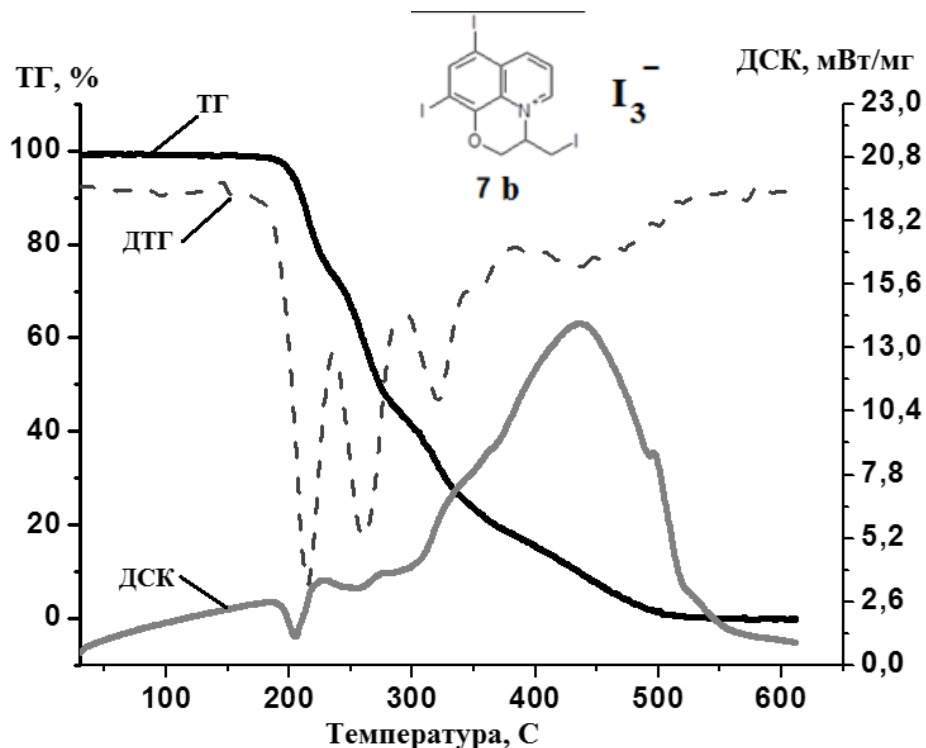


Рис. 3.3 – Термическое разложение 5,7-дийод-оксазинохинолиния трийодида **7b** (10 К/мин, воздух)

Сравнение особенностей разложения моноиодида **7a** и соответствующего ему моноиодида **5a** без атомов йода в хинолиновом кольце показывает, что увеличение числа стадий разложения по кривой ДТГ в области до 300 °С связано с присутствием атомов йода в хинолиновом кольце в качестве заместителей (рис. 3.2–3.4). Следует также отметить, что наличие атомов йода в хинолиновом кольце существенно не влияет на температуру плавления моноиодида **7a** и не приводит к ее понижению относительно таковой в незамещенном моноиодиде **5a**. Для обоих соединений сразу после пика плавления на кривой ДСК наблюдается экзотермический пик, совпадающий с началом процесса разложения.

Для трийодида **7b** не наблюдается существенного сдвига температуры плавления и начала разложения в сторону более низких температур по отношению к соответствующему моноиодиду. Такая ситуация нетипична для пар моноиодид-трийодид, так как например, в ряду исследованных тетраалкиламмониевых йодидов с тетраметил- **1a-1b**, тетраэтил- **2a-2b**, тетрабутиламмониевым катионом **3a-3b**, йодидов аллилуротропиния **4a-4b**

наблюдается систематическое снижение температур плавления и начала разложения трийодидов по отношению к соответствующим моноиодидам.

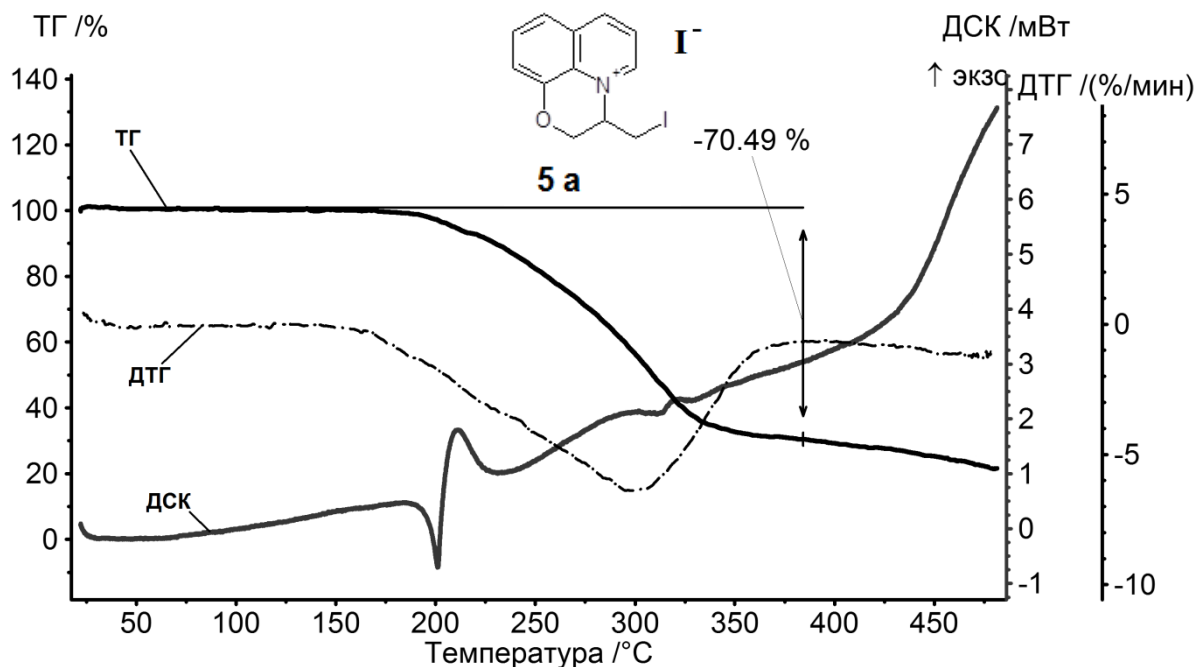


Рис. 3.4 – Термическое разложение оксазинохинолиния моноиодида **5a** (10 К/мин, воздух)

На примере тетраэтиламмониевого катиона эти изменения имеют следующие значения: для моноиодида – температура плавления составляет 194 °С, для трийодида – 142 °С, для пентайодида – 86 °С, начало разложения в случае моноиодида наблюдалось после 250 °С, для трийодида – после 210 °С, для пентайодида – после 110 °С.

Особенности выделения йода при разложении трийодида **7b** можно проследить на основе масс-спектрометрических данных газообразных продуктов реакции разложения (рис. 3.5). Потеря основной части йода из образца происходит после начала разложения органической части (пик I на кривой ДТГ), которое характеризуется наличием интенсивного пика с отношением массы к заряду $m/z=41$, соответствующего аллильному

фрагменту $C_3H_5^+$. Максимумы выделения йода соответствуют концу первого и второму пикам на кривой ДТГ.

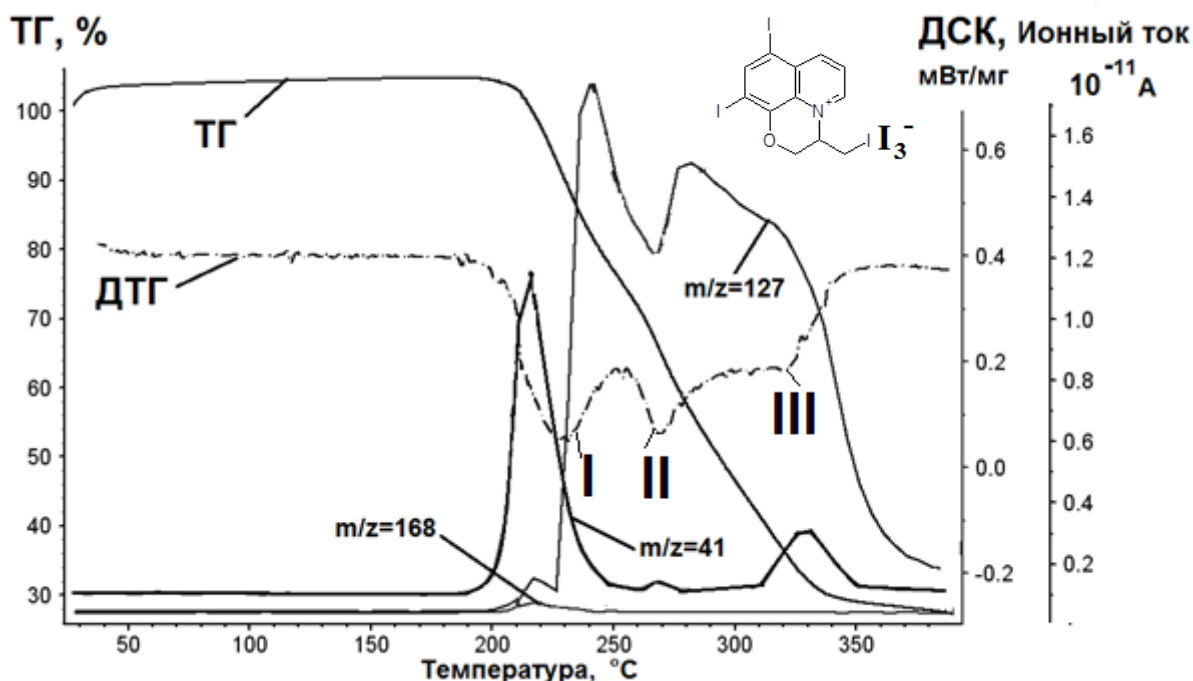


Рис. 3.5 – Масс-спектрометрическая регистрация газообразных продуктов разложения трийодида 5,7-дийод-оксазинохолиния **7b** в виде избранных величин $m/z=41$ ($C_3H_5^+$), 127 и 168 ($C_3H_5I^+$)

Таким образом, по результатам анализа характеристик термического разложения йодидов **7a** и **7b** 5,7-дийодоксазинохолиния, отличающихся составом аниона, найдено, что для данной пары соединений не обнаруживается сдвига температуры плавления и начала разложения в сторону меньших температур при увеличении содержания йода в анионе, а выделение основной части йода из трийодид-аниона происходит после начала разложения органического катиона.

3.1.3 Особенности разложения йодидов тиазолохинолиния с анионами различного строения

При анализе характеристик разложения в ряду солей тиазолохинолиния **ба-с** можно выделить ряд общих черт, обусловленных спецификой разложения

органического катиона и ряд различий, обусловленных строением аниона и особенностями межмолекулярных взаимодействий с его участием. Сравнение характеристик термического разложения моноиодида **6a** и трийодида **6b** (рис. 3.6-3.7, табл. 3.1) показало, что хотя температура плавления трийодида ниже, чем у моноиодида на 26 °С, разложение трийодида **6b** начинается не сразу после процесса плавления, для него характерна наибольшая в ряду проанализированных соединений термическая устойчивость в расплаве в течение 50 °С. По данным о потерях массы на разных этапах разложения можно судить о том, что испарение йода из трийодид-аниона в основном происходит на стадии разложения **I** трийодида **6b**, что было подтверждено масс-спектрами газообразных продуктов разложения. Высокая прочность связи в трийодид-анионе и возможность образования им межмолекулярных взаимодействий приводит к тому, что отрыв молекулы I_2 от I_3^- при быстрых скоростях нагрева в кристаллических трийодидах хинолиниевом ряду происходит совместно с началом разложения органической части или после него. Наличие в составе полийодид-аниона в структуре **6c** связанного молекулярного йода вызывает ряд изменений в характеристиках термического разложения: снижение температуры начала разложения, снижение температуры плавления, появление отдельной стадии на кривой ДТГ, соответствующей выделению только связанного молекулярного йода без разложения органического катиона – пик **A** (рис. 3.6). Эти характерные особенности полийодида комплексного строения **6c** аналогичны таковым для других исследованных полийодидов, содержащих в своем составе связанный молекулярный йод: полийодид оксазинохинолиния **8b**, асимметричный трийодид 5-хлороксазинохинолиния **10b**.

Таблица 3.1 – Сравнительные термические характеристики тиазолохинолиновых йодидов **ба-с**

Соединение	M, г/моль	T _{пл} , °C	n	T _{нач} , °C	T _{кон} , °C	T _x , °C						Δm, %					Пики на ДСК, °C
												г/моль					
						A	I	IIa	IIb	IIc	III	0	I	IIa	IIb	IIc	
1a, 10 К/мин	455	187	5	192	660	–	192	223	315	350	460	–	14,1	55,1		30,2	Экзо ≈480
													62,2	250,7		137,4	
1b 10 К/мин	709	161	5	220	660	–	220	250	276		460	–	36,2	16,2	24,5	22,7	Экзо ≈490
													256,7	114,9	173,7	160,9	
1c 10 К/мин	836	98	6	110	630	110	202	269	317		450	12,1	37,3	16,8	13,3	19,1	Эндо ≈135
												101,1	311,8	140,4	111,2	159,7	Эндо 211 Экзо ≈470
1a 2 К/мин	455	182	5	184	580	–	184	202	297		434	–	14,5	49,5		31,3	Экзо ≈440
													66,0	225,2		142,4	
1b 2 К/мин	709	162	5	191	560	–	191	242	292		423	–					Экзо ≈440
1c 2 К/мин	836	95	6	≈90	560	≈90	≈165	256	290		425	15,1	36,1	17,5	11,7	19,1	Эндо 161
												126,2	301,8	146,3	97,8	159,7	Эндо 195 Экзо ≈440

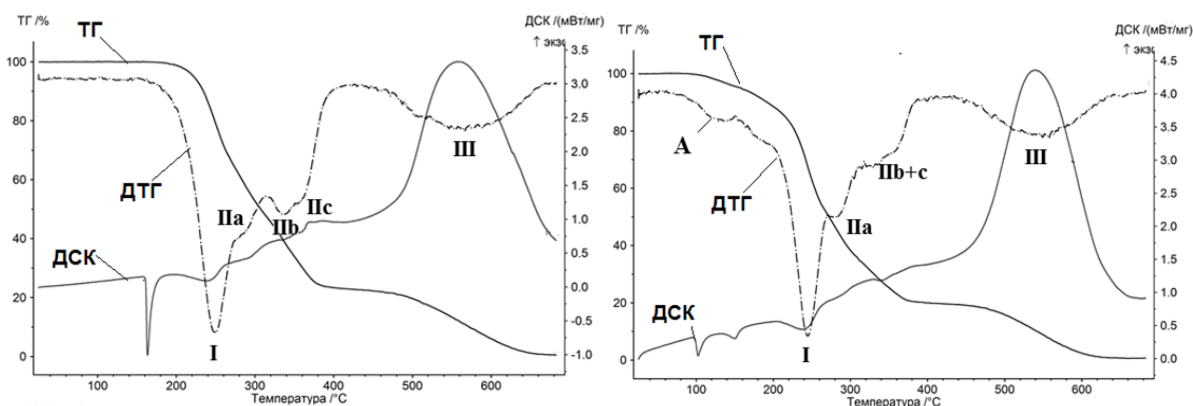


Рис. 3.6 – Термическое разложение в ряду йодидов тиазолохинолина: трийодид **6b** (а) и полийодид комплексного строения **6c** $I_3^- \dots I_2$ (б)

Определяющее влияние связанного молекулярного йода в анионе на характер разложения образцов обусловлено существенно более слабым связыванием между субъединицами $I_3^- \dots I_2$ или $I \dots I_2$ по сравнению с таковым в трийодид-анионе ($I-I-I$). Кроме того, энергия связи во фрагменте типа $I_3^- \dots I_2$ по большинству литературных оценок меньше, чем энтальпия сублимации йода, что объясняет более раннее начало термического разложения полийодидов комплексного строения и создает предпосылки для сублимации йода из кристаллов с течением времени. Однако межмолекулярные взаимодействия по типу галогенных связей между субъединицами $I_3^- \dots I_2$ или $I \dots I_2$ способствуют более позднему испарению йода из полийодидов по сравнению с собственно кристаллическим йодом.

Особенности термического поведения трийодида, проявляющиеся в его более высокой, чем для монойодида **6a**, температуре начала разложения, можно объяснить исходя из ряда факторов. Во-первых, экспериментальные и теоретические величины энергии связи (табл. 1.3) в трийодид-анионе свидетельствуют о достаточно сильном связывании в системе, так что отщепление молекулы I_2 от аниона закономерно происходит при намного больших температурах, чем возгонка кристаллического молекулярного йода. Кроме того, в системах полийодидов реализуются достаточно прочные взаимодействия катиона и аниона за счет электростатических сил,

дисперсионных взаимодействий I...N и в ряде случаев галогенных связей с атомами йода в катионе.

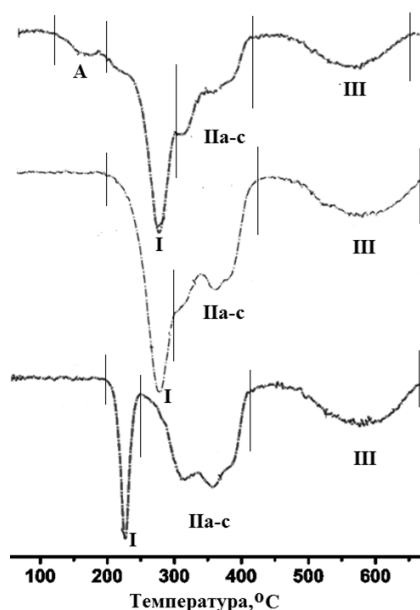


Рис. 3.7 – Сравнительный анализ кривых ТГ в ряду йодидов тиазолохинолинииевого ряда: *внизу* – монойодид **6a**, *в центре* – трийодид **6b**, *вверху* – полийодид $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ **6c**

Комплекс этих факторов приводит к тому, что отрыв молекулы I_2 от I_3^- при быстрых скоростях нагрева производных хинолинииевого ряда происходит совместно с началом разложения органической части или после него.

Сравнение разложения в ряду трийодид **6b** – полийодид комплексного строения **6c**

Появление в составе аниона связанного молекулярного йода вызывает ряд изменений в характеристиках термического разложения:

1. Для полийодида комплексного строения **6c** начало разложения наблюдается при более низких температурах – около 110 °С.
2. Температура плавления составляет 98 °С, что ближе к температуре плавления кристаллического йода – 113 °С, чем к таковой для трийодида **6b**.

3. Появляется новая стадия на кривой ДТГ, соответствующая выделению только связанного молекулярного йода без разложения органического катиона – пик А (рис. 3.9).

Эти характерные особенности полийодида комплексного строения **6c** аналогичны таковым для полийодида оксазинохинолина **8b**. Несмотря на существенные структурные различия катионов этих двух соединений, в их термическом разложении наблюдается больше сходств, чем различий. Этот факт может быть связан с определяющим влиянием наличия связанного молекулярного йода в анионе на характер разложения образцов. Анализ теоретических оценок энергии связи между трийодидом и молекулярным йодом в полийодидах типа $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ (табл. 1.3) показывает существенно более слабое связывание между субъединицами по сравнению с таковым в трийодид-анионе. Кроме того, энергия связи во фрагменте типа $I_3^- \dots I_2$ оказывается по большинству оценок меньше, чем энтальпия сублимации йода, равная 62 кДж/моль [213]. Такие энергетические характеристики объясняют более раннее начало термического разложения полийодидов комплексного строения: входящий в их состав I_2 по своим геометрическим, термическим и спектральным характеристикам ближе к таковому в кристаллическом молекулярном йоде, чем к трийодид-аниону. Однако наличие галогенной связи $I_3^- \dots I_2$ способствует более позднему испарению йода из полийодидов по сравнению с собственно кристаллическим йодом: окончание возгонки кристаллического йода наблюдается при 120 °С, а для полийодида комплексного строения **6c** потеря связанного молекулярного йода оканчивается примерно при 160 °С. Еще одним доказательством удерживания молекулы I_2 за счет галогенной связи является отсутствие значимой потери массы в результате возгонки йода из твердой фазы в условиях быстрого (вплоть до 20 К/мин) и медленного (2 К/мин) нагрева.

Масс-спектрометрическая регистрация выделения йода в процессе разложения йодидов тиазолохинолиния **ба-с**

Более подробную информацию о различии в этапах выделения йода на каждой стадии разложения йодидов тиазолохинолиния **ба-с** можно получить на основе масс-спектров газообразных продуктов реакции разложения, зарегистрированных одновременно с термоаналитическими кривыми (рис. 3.10). Для соединений **ба-с** анализировались выбранные значения величин отношения массы к заряду m/z : 41 ($C_3H_5^+$), 127 (I^+), 128 (HI^+), 44 (CO_2^+), 168 ($C_3H_5I^+$). Стадии разложения **III** соответствует интенсивный пик выделения CO_2 , регистрируемого в виде массового числа $m/z=44$, что подтверждает предположение об окислительных процессах в катионе на этом этапе.

На основе анализа масс-спектрометрических данных можно выделить характерные различия в особенностях выделения йода из йодидов различного состава:

- 1) Только для полийодида **бс** наблюдается пик выделения йода, который не сопровождается разложением органического катиона, он соответствует пику **A** на кривой ДТГ. На этой стадии происходит потеря связанного молекулярного йода из аниона состава $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$.
- 2) Только в случае разложения монойодида **ба** наблюдается пик с $m/z=168$, соответствующий йод-аллильному фрагменту $C_3H_5I^+$. Температурный диапазон его выделения и интенсивность совпадает с пиком выделения йода, а максимумы обоих пиков соответствуют стадии **I** на кривой ДТГ. Исходя из масс-спектрометрических и термических данных, можно предположить, что в большинстве молекул на этой стадии происходит отрыв аллильного фрагмента от трициклической системы. Однако для некоторых молекул происходит потеря йодаллильного фрагмента совместно с йодом, что и обуславливает одинаковый профиль соответствующих им кривых ионного тока. Доля таких молекул должна быть небольшой, так как пиковая интенсивность сигнала $m/z=41$ по меньшей мере в 20 раз превышает таковую

для $m/z=168$. Данные потери массы на этапе **I** согласуются с этим предположением: исходя из соотношения пиковых интенсивностей сигналов $m/z=41$ и 127 на кривой ионного тока, потеря массы на первом этапе должна составлять 54 г/моль против экспериментальных 62 г/моль.

Сравнение интенсивностей наблюдаемых кривых ионного тока при выделении йода можно провести на основе рис. 3.13. Исходя из данных, представленных на рисунке, видно, что для всех трех йодидов наблюдаются 4 общих пика выделения йода, а для полийодида комплексного строения **6с** регистрируется еще и пологий пик в низкотемпературной области, соответствующий выделению связанного молекулярного йода из аниона.

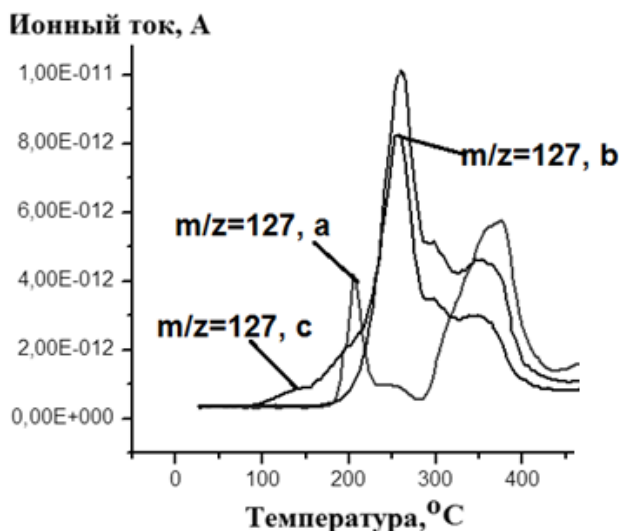


Рис. 3.8 – Кривые ионного тока иона с массовым числом $m/z=127$, соответствующего выделению йода, в ряду монойодид **6а** (а), трийодид **6б** (б) и полийодид комплексного строения **6с** (с)

3.1.4 Сравнительный анализ термических свойств полийодидов, содержащих связанный молекулярный йод

При рассмотрении термического разложения полийодидов, содержащих в составе аниона связанный молекулярный йод, характер потери йода кристаллическими образцами существенно меняется. Среди рассмотренных полийодидов к данной группе можно отнести

асимметричный трийодид-анион в составе соли 5-хлороксазинохинолиния **10b**, полийодиды комплексного строения $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ в составе солей тиазолохинолиния **6c** и оксазинохинолиния **8b** и симметричный пентайодид-анион типа $I_2 \dots I \dots I_2$ в структуре соли тетраметиламмония **1c**. Несмотря на различия в брутто-составе анионов, различных длинах связей внутри аниона и сокращённых контактах между различными взаимодействующими йодными субъединицами, эти соединения демонстрируют характерные общие черты в КР-спектрах и термограммах разложения, обусловленные наличием связанного молекулярного йода. Описанию обнаруженных закономерностей будет посвящен данный раздел.

Термическое разложение трийодида **10b** с 5-хлор-оксазинохинолиниевым катионом и асимметричным трийодид-анионом $I_2 \dots I$

Несмотря на формальное наличие трех атомов йода в анионе, по характеристикам термического разложения соединение **10b** ближе к солям с анионами, включающими в состав связанный молекулярный йод (рис.3.9). Пик **I** на кривой ДТГ соответствует потере связанного молекулярного йода, пики **II**, **III** и **IV** аналогичны трийодидам (например, соединениям **6b**, **7b**) по своим температурным диапазонам и процентам потери массы.

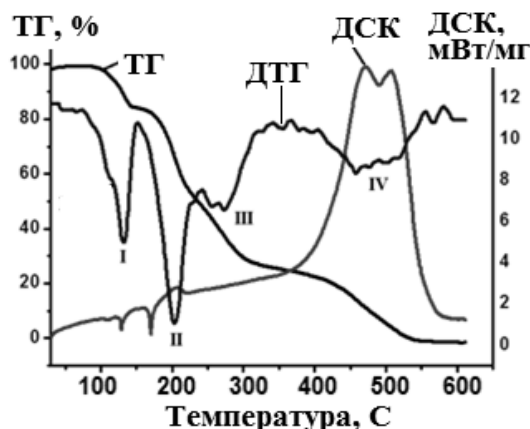


Рис. 3.9 – Термическое разложение асимметричного трийодида $I_2 \dots I$ **10b** с 5-хлор-оксазинохинолиниевым катионом

Аналогично соединениям **6c** и **8b**, температура плавления трийодида **10b** оказывается близкой к таковой для кристаллического йода, что существенно ниже, чем наблюдается в среднем для трийодидов согласно статистическому анализу кристаллографической базы данных и проанализированных соединений хинолиниевых ряда. На пике **I** по кривой ДТГ происходит потеря массы в 17 %, что вдвое меньше, чем ожидаемая при потере молекулы йода. Такая величина может соответствовать или потере одной молекулы йода из каждых двух асимметричных трийодид-анионов или одного атома йода из каждого I_3^- аниона. После окончания первого этапа разложения на кривой потери массы наблюдается плато стабильности, что существенно отличает данное соединение от полийодидов **6c** и **8b**, на термограммах которых пик потери связанного йода перекрывается с последующим разложением соответствующего трийодида.

Термическое разложение полийодида $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$

оксазинохинолиния **8b**

Появление в составе аниона оксазинохинолиния **8b** связанного молекулярного йода приводит к ряду отличий в наблюдаемых термических свойствах (рис. 3.10) от соответствующего монойодида **8a**.

- Наблюдается существенное понижение температуры плавления полийодида **8b** по сравнению с таковой для трийодидов тиазолохинолиния **6b**, 5,7-дийодоксазинохинолиния **7b**, тиазинохинолиния **9b** и приближение ее к температуре плавления кристаллического йода при 113 °С. Начало термического разложения также смещается в сторону меньших температур до 110 °С.
- На кривой ДТГ появляется отсутствующий для монойодида **8a** пик в интервале температур 110–220 °С, соответствующий потере связанного молекулярного йода из аниона.

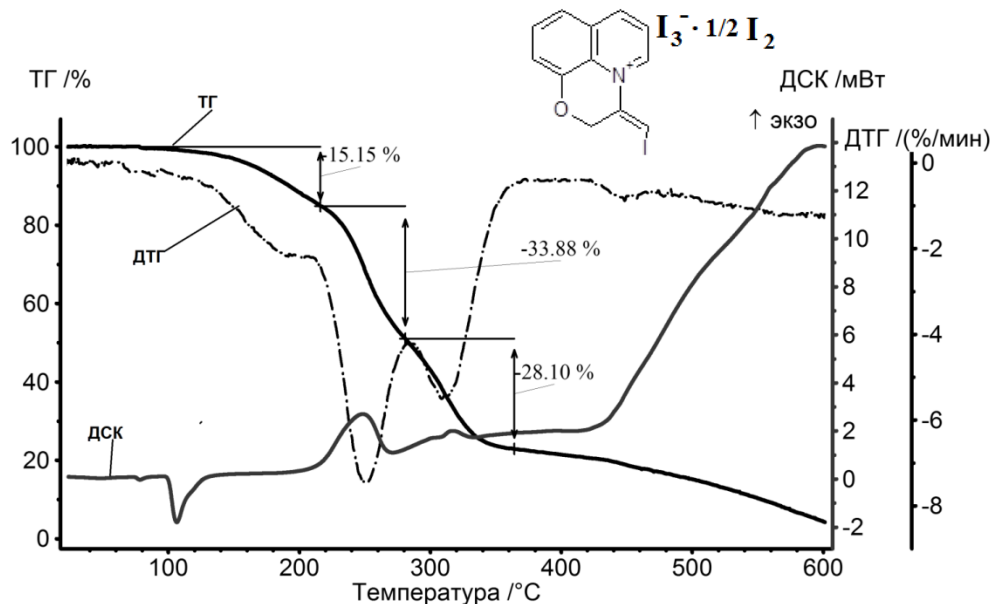


Рис. 3.10 – Термическое разложение полийодида комплексного строения I_3^- ... I_2 ... I_3^- **8b** с оксазинохинолиниевым катионом

В масс-спектрах газообразных продуктов реакции разложения наличие связанного молекулярного йода проявляется в виде пика выделения йода в области температур 180–230 °С, не сопровождающегося разложением органической части (рис. 3.11).

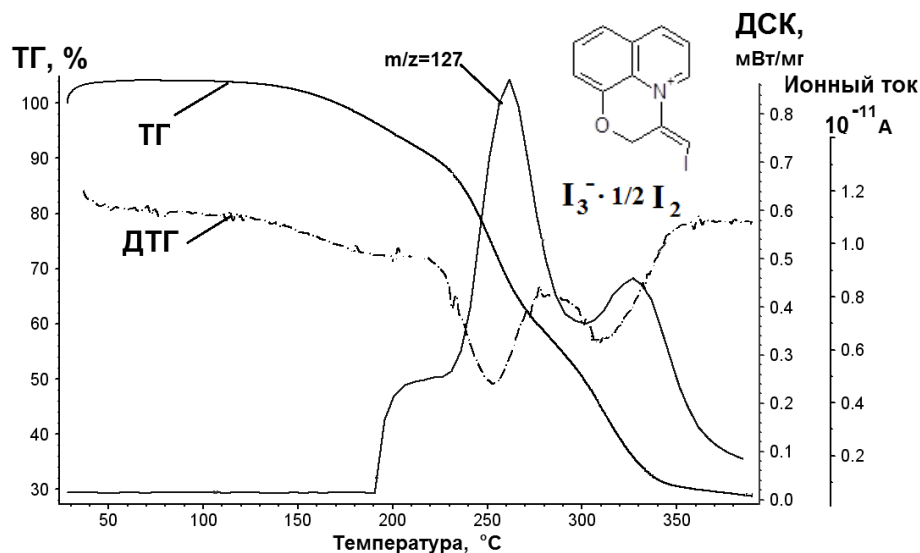


Рис. 3.11 – Масс-спектрометрическая регистрация выделения йода в газообразных продуктах реакции термического разложения полийодида I_3^- ... I_2 ... I_3^- оксазинохинолиния **8b**

Аналогичные особенности были описаны выше (пункт 3.1.2) для полийодида I_3^- ... I_2 ... I_3^- **6c** с тиазолохинолиниевым катионом.

Таким образом, на примере анализа особенностей термического разложения полийодидов тиазолохинолиния **6c** и оксазинохинолиния **8b** показано, что присутствие в анионе связанного молекулярного йода приводит к появлению новой стадии разложения на ДТГ кривой, соответствующей потере I_2 из состава аниона $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ без разложения органической части.

**Обобщение полученных данных по термическому разложению
полийодидов халькогеназола(азино)хинолиниевых ряда:**

- Потеря йода из трийодид-анионов происходит в рамках тех же стадий разложения, что и для соответствующих монойодидов и не образует отдельного пика потери йода из трийодид-аниона.
- Известное эмпирическое правило снижения термической стабильности полийодидов при увеличении содержания йода в составе анионов, в ряду хинолиниевых полийодидов соблюдается не всегда. Для взаимодействующего с катионом трийодида 5,7-дийод-оксазинохинолиния **7b** наблюдается отсутствие значимого сдвига в величине температуры плавления и начала процесса разложения относительно соответствующего ему монойодида **7a**. А в трийодиде тиазолохинолиния **6b**, несмотря на меньшую температуру плавления, наблюдается более высокая температура начала разложения, чем в соответствующем монойодиде **6a**.
- Для полийодидов с оксазинохинолиниевым **8b** и тиазолохинолиниевым **6c** катионами наличие в анионе связанного молекулярного йода увеличивает число стадий разложения по сравнению с соответствующим монойодидом за счет появления отдельной стадии потери связанного йода из аниона, не сопровождающейся разложением органического катиона. Температура плавления полийодидов комплексного строения находится вблизи таковой для кристаллического йода.

3.1.5 Закономерности потери йода из полийодидов тетраалкиламмониевого ряда

Основное внимание в данном разделе будет сосредоточено на исследовании особенностей потери йода из йодидов тетраметиламмония. Это связано с тем, что они являются наиболее термостойкими соединениями в ряду проанализированных тетраалкиламмониевых солей и имеют максимально простое строение органического катиона, что минимизирует количество возможных конкурирующих реакций в процессе разложения и позволяет максимально надежно выявить влияние именно аниона на характер термического разложения. В этом ряду были изучены три монокристаллических йодида: монойодид **1a**, три- и пентайодид **1b** и **1c** соответственно.

В исследованном ряду йодидов увеличение содержания йода в анионе ведет к появлению дополнительного пика на кривой ДТГ: монойодид **1a** разлагается в одну стадию, трийодид **1b** – в две с плато стабильности между ними, пентайодид **1c** – в две или три стадии в зависимости от скорости нагрева. Такая зависимость числа стадий разложения от стехиометрии аниона в случае более термостойкого катиона тетраметиламмония прослеживалась и для трийодида **1b**, в отличие от соединений хинолинииевого ряда, для которых отдельный пик выделения йода наблюдается только для полийодидов комплексного строения. Согласно рис. 3.12 максимумы и форма пиков на кривой ДТГ и кривой ионного тока иона с $m/z=127$, соответствующей выделению йода, совпадают. Потеря массы в % на первой стадии разложения соответствует потере I_2 из трийодид-аниона: 254 г/моль – ожидаемая потеря массы, 252 г/моль – экспериментальная.

За этой стадией следует плато стабильности за счет образования устойчивого при температурах менее 230 °С монойодида **1a**. ИК-спектр образца трийодида **1b** в твердом состоянии после нагревания до 190 °С и последующего охлаждения хорошо согласуется со спектром исходного

кристаллического моноиодида **1a**: характеристические полосы при 940 см^{-1} для колебания $\delta\text{ H-C-I}$, 1490 см^{-1} $\delta\text{ H-C-H}$, 3010 см^{-1} $\nu\text{ C-H}$.

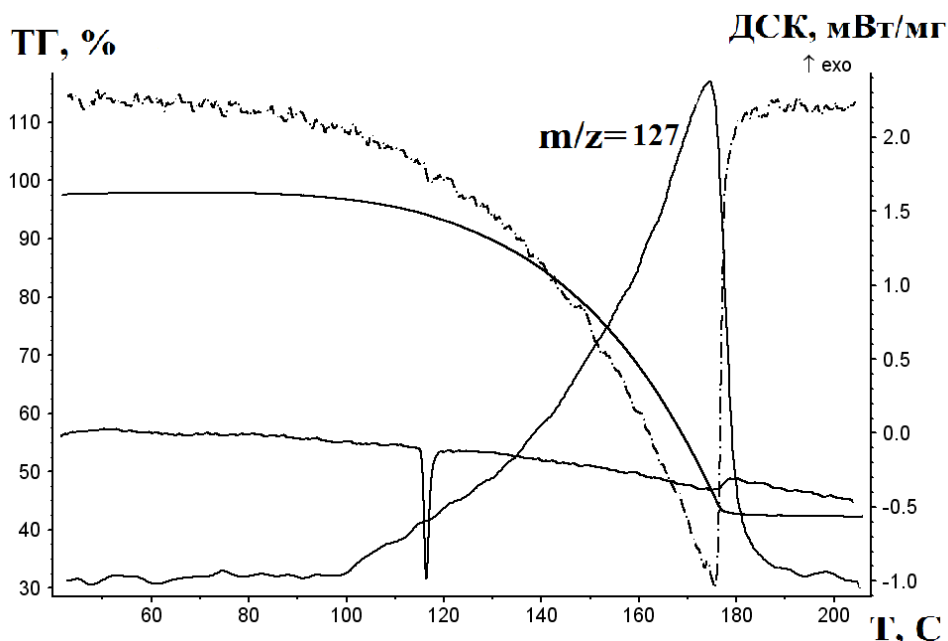


Рис. 3.12 – Термическое разложение трииодида тетраметиламмония **1b** (10 К/мин) с одновременной масс-спектрометрической регистрацией выделения йода

При более высоких скоростях нагрева плато стабильности сдвигается в сторону бо`льших температур: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 1 К/мин в сравнении с $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 10 К/мин и сокращается по протяженности. Потеря массы в этом случае увеличивается до 61% , что превышает долю молекулярного йода в составе трийодид-аниона. Такое увеличение потери массы на первом этапе может быть обусловлено началом разложения катиона в условиях более быстрого нагрева. Однако четвертичная структура катиона в целом сохраняется, так как на кривой ТГ по-прежнему присутствует соответствующее моноиодиду **1a** плато стабильности. Аналогичное превышение наблюдаемой потери массы относительно ожидаемой исходя из стехиометрического состава, наблюдалось также в работе [125] для полийодидов тетраэтиламмония.

Появление еще одной молекулы I_2 в структуре пентайодид-аниона **1c** ($I_2 \dots \Gamma \dots I_2$) приводит к более явной зависимости характеристик процесса разложения от скорости нагрева по сравнению с трийодидом **1b** (таб. 3.2). Наилучшее согласование потери массы и процента содержания йода в структуре наблюдается только для скорости нагрева 1 К/мин, в этом случае потеря массы на этапах, предшествующих разложению моноиодида, совпадает с долей йода в структуре: 28.3% исходя из формулы $(CH_3)_4NI_5$ и 28.2% экспериментально. Однако даже при таких низких скоростях нагрева пики на кривой ДТГ, соответствующие потере обеих молекул йода из аниона не разделяются, что может говорить о том, что эти процессы взаимозависимы или происходят в перекрывающихся диапазонах температур. Снижение скорости нагрева практически не влияет на величину первого пика потери массы (потеря одной молекулы I_2): разница между минимальным и максимальным значением не превышает 1.2%, что находится в пределах ошибки эксперимента. Однако величина потери массы на втором этапе возрастает с увеличением скорости нагрева, доходя до 50.1% для скорости 5 К/мин – максимальной скорости, при которой наблюдается плато стабильности соответствующее моноиодиду. При этой скорости нагрева потеря массы на этапе разложения моноиодида примерно в два раза меньше: 15.3% по сравнению с 28.2% для скорости 1 К/мин, что говорит о существенном повреждении структуры катиона при потере йода в условиях быстрого нагрева образца.

Количественное сравнение температурной стабильности в ряду моно-, три-, пентайодид тетраметиламмония можно провести на основе данных таблицы 3.3. Величина $T_{5\%}$ (температура, при которой потеря массы достигает 5%), выбранная как мера начала процесса разложения, уменьшается в ряду $\Gamma > I_3^- > I_5^-$ для одинаковых скоростей нагрева. Однако температурные интервалы разложения три- и пентайодида перекрываются в широкой области. Отсюда можно объяснить отсутствие плато стабильности, соответствующего трийодиду, при разложении пентайодида после потери им

одной молекулы I₂. Потеря второй молекулы I₂ из (CH₃)₄Ni₅ начинается при большей температуре, чем величина T_{5%} (CH₃)₄Ni₃: 160 °С по сравнению со 122 °С при одинаковых скоростях нагрева.

Таблица 3.2 – Потери массы и температурные диапазоны этапов разложения пентайодида **1c** (CH₃)₄Ni₅ для каждого пика на кривой ДТГ при различных скоростях нагрева

Скорость нагрева, К/мин	M ₁	Темп ₁ , °С	M ₂	Темп ₂ , °С	M _Σ	M ₃	Темп ₃ , °С
1	33.9%	100–160	39.1%	160–220	73.0%	28.2%	290–370
2	33.6%	100–180	40.8%	180–250	74.4%	25.5%	290–380
5	35.1%	100–200	50.1%	200–295	85.2%	15.3%	295–380
10	34.4%	120–230	64.1%	230–320	98.5%	–	–
15	32.3%	120–230	65.5%	230–350	97.8%	–	–

M₁, M₂, M_Σ, M₃ – потери массы на I, II, I+II совместно и на III этапах соответственно, Темп₁, Темп₂, Темп₃ – температурные диапазоны I, II и III этапов разложения.

Таблица 3.3 – Сравнительная термическая стабильность йодидов **1a-c**

	(CH ₃) ₄ Ni 1a	(CH ₃) ₄ Ni ₃ 1b		(CH ₃) ₄ Ni ₅ 1c	
	(10 К/мин)	(10 К/мин)	(1 К/мин)	(10 К/мин)	(1 К/мин)
T _{5%}	343 °С	178 °С	122 °С	149 °С	118 °С
T _{I₂} [*]	–	**	180 °С	230 °С	160 °С
T _{2I₂} [*]	–	–	–	**	220 °С

* T_{I₂} – Температура, соответствующая окончанию процесса потери молекулы йода I₂,

T_{2I₂} – Температура, соответствующая окончанию процесса потери двух молекул йода 2I₂

** Невозможно разделение окончания процесса потери йода и начала разложения органического катиона, процессы перекрываются.

Это наблюдение может быть объяснено наличием большого количества I...I взаимодействий в структуре пентайодида **1c** обеспечивает лучшее

удерживание йода в расплаве по сравнению с трийодидом **1b**, структура которого содержит достаточно изолированные друг от друга трийодид-анионы.

На рис. 3.13 видно, что разложение кристаллического пентайодида $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ при высоких скоростях нагрева (кривая **2**) заканчивается задолго до начала разложения кристаллического монойодида $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ в тех же условиях (кривая **1**) и не содержит плато стабильности, как на кривой **3**, соответствующей скорости нагрева 1 К/мин.

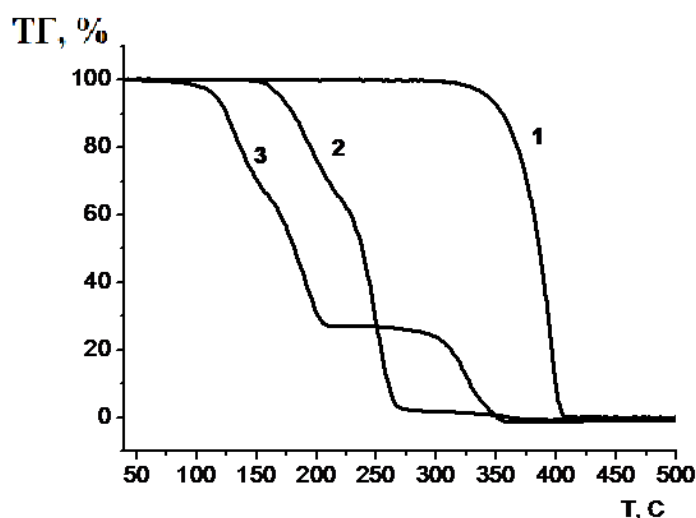


Рис. 3.13 – Потеря массы при разложении тетраметиламмония монойодида **1a** (10 К/мин) – кривая **1**, тетраметиламмония пентайодида **1c** (10 К/мин) – кривая **2**, тетраметиламмония пентайодида **1c** (1 К/мин) – кривая **3**.

После испарения йода из аниона наблюдается разложение монойодида **1c** и окисление его органического катиона, что подтверждается интенсивным экзотермическим пиком на кривой ДСК в атмосфере воздуха в области температур выше 300 °C. Влияние инертной атмосферы (рис. 3.14) проявляется в отсутствии выделения тепла на стадии разложения органического фрагмента, что подтверждает окислительный характер разложения. Однако температурные диапазоны стадий разложения, потери масс на каждом из этапов практически аналогичны как для атмосферы

воздуха, так и для аргона. Влияние тока аргона на кривую ТГ также практически отсутствует, что подтверждается данными на рис. 3.14.

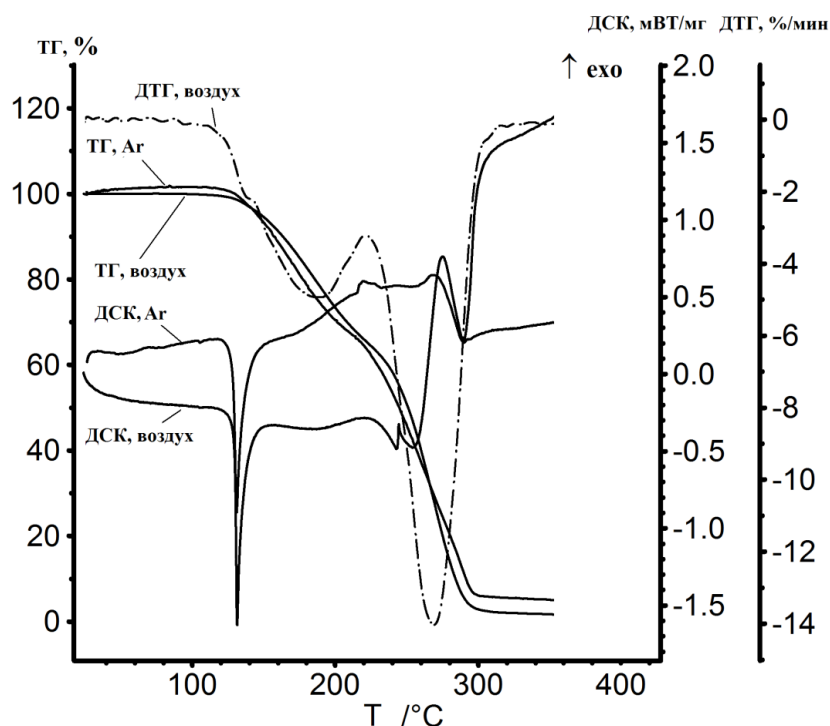


Рис. 3.14 – Сравнение термического разложения $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ **1c** при 10 К/мин в окислительной атмосфере воздуха и в инертной атмосфере аргона

Дополнительную информацию о продуктах разложения могут предоставить масс-спектрометрические измерения отходящих газообразных продуктов реакции (рис. 3.15). При разложении пентаиодида $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ со скоростью 10 К/мин были зарегистрированы ионы с отношением заряда к массе $m/z = 15$ (CH_3^+), 42 ($\text{CH}_2\text{NCH}_2^+$), 58 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$), 127 (I^+), 142 (CH_3I^+). Известно, что четвертичные аммониевые соли могут разлагаться по механизму обратной реакции Меншуткина с образованием третичного амина и алкилгалогенида [123]. Регистрируемые ионы подтверждают этот реакционный путь. На этапе разложения органического катиона в окислительной среде наблюдаются также типичные продукты окисления, такие как углекислый газ $m/z=44$, формальдегид и/или оксид азота $m/z=30$.

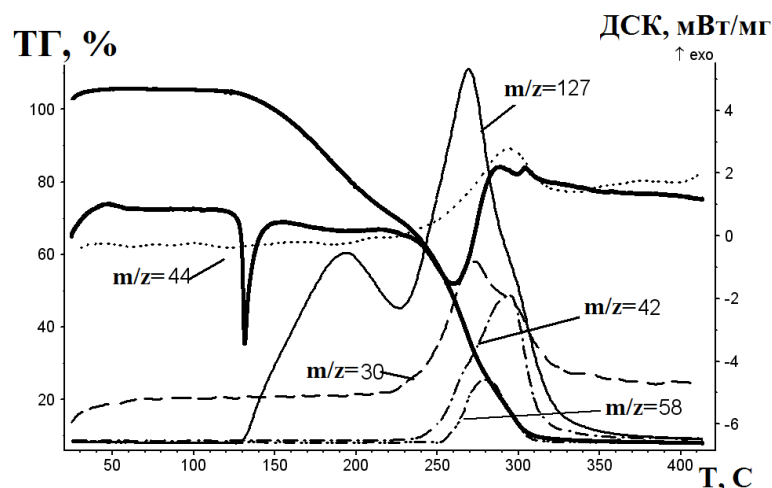


Рис. 3.15 – Термическое разложение пентаиодида **1c** $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ и кривые ионного тока газообразных продуктов реакции в условиях нагрева 10 К/мин

ИК-спектры образующихся газообразных продуктов реакции, зарегистрированные при 280–290 °С при скорости нагрева 10 К/мин на этапе разложения органической части представлены на рис. 3.16. Наибольшую интенсивность на нем имеют полосы, соответствующие колебаниям CO_2 в области 2300 см^{-1} , валентным колебаниям С–Н связей при $2800\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ и деформационным колебаниям $\delta\text{ CH}_3\text{--}$, N–С–Н и Н–С–Н при $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. На трехмерном графике изменения интенсивности ИК-спектра газообразных продуктов в процессе термического разложения (рис. 3.16, б) можно наблюдать накопление продуктов разложения со временем, причем максимальное увеличение интенсивности наблюдается для полосы углекислого газа, что позволяет считать его одним из основных продуктов разложения органической части.

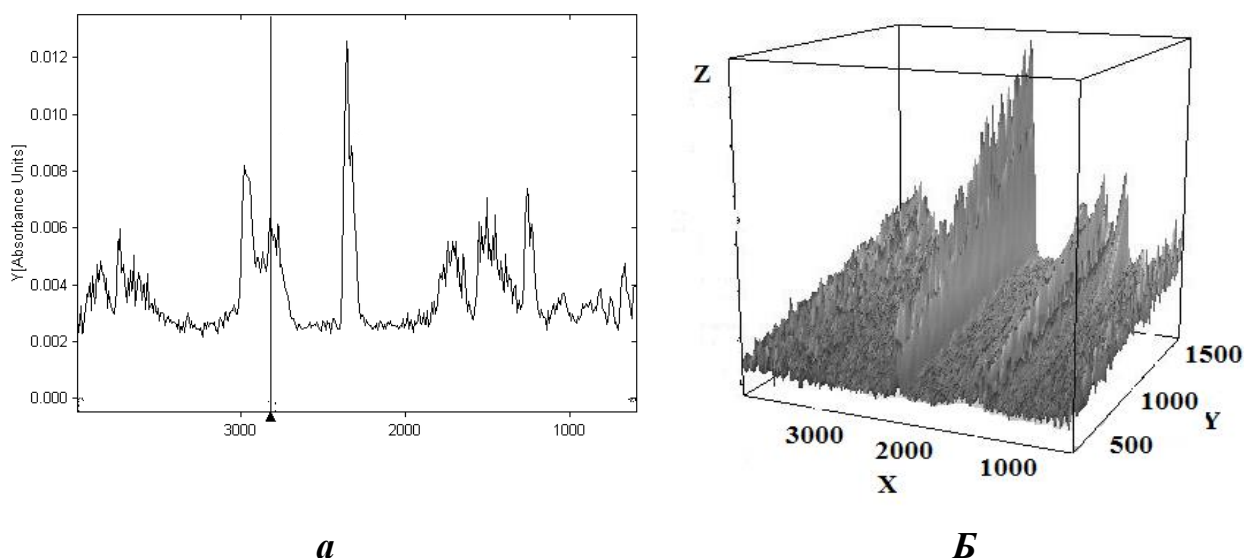


Рис. 3.16 – Спектр $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ **1c**, зарегистрированный при температуре 280–290 °С (**a**); 3d-отражение изменения интенсивностей различных колебаний в ходе термолиза (**б**).

По оси X представлены волновые числа колебаний (cm^{-1}), по оси Y – время разложения, (сек.), по оси Z –интенсивности колебаний.

По результатам анализа термического поведения образцов в ряду тетраметиламмониевых йодидов с различной стехиометрией аниона можно сформулировать следующие заключения:

- Снижение скорости нагрева кристаллов $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ способствует такому процессу потери йода из пентайодид-аниона, который не затрагивает органический катион. При низких скоростях нагрева можно добиться полной потери связанного йода из аниона с образованием стабильного монойодида **1a**.
- Плато стабильности, соответствующее монойодиду, образуется при больших температурах в случае разложения $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$, чем при разложении $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_3$ при одинаковых условиях нагрева, что говорит о более прочном удерживании йода в пентайодиде **1c**.
- Наблюдаемые особенности разложения пентайодида $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ при низких скоростях нагрева аналогичны закономерностям потери

слабосвязанного йода из полийодидов $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ хинолиниевых ряда **6c** и **8b** и асимметричного трийодида $I \dots I_2$ **10b**.

3.2 Результаты исследования полийодидов халькогеназоло(азино)хинолиниевых ряда методом спектроскопии комбинационного рассеяния

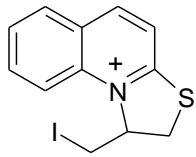
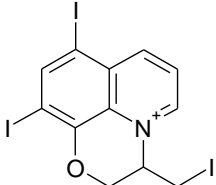
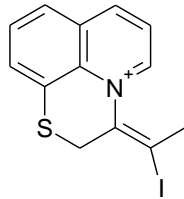
Было показано [42, 108], что спектральные характеристики сложных полийодидов зависят, прежде всего, от типа субъединиц, входящих в их состав: все многообразие полийодидных организаций состоит из различной комбинации монойодид-аниона, трийодид-аниона, пентайодид-аниона и связанного молекулярного йода. Для спектров полийодидов наиболее характеристичными являются полосы колебаний трийодид-аниона и связанного молекулярного йода. В особенностях положения и интенсивности этих полос следует ожидать проявления эффектов межмолекулярных взаимодействий катион...анион и анион...анион. В соответствии с этим, задачей данного раздела является исследование влияния межмолекулярных взаимодействий с участием йода в кристаллах трициклических хинолиниевых полийодидов на положение и интенсивность полос колебаний трийодид-аниона и связанного молекулярного йода в экспериментальных КР-спектрах.

3.2.1 Сравнение структурных и спектральных характеристик монокристаллических хинолиниевых и тетраалкиламмониевых трийодидов

Экспериментальные спектральные данные и геометрические характеристики анионов новых монокристаллических трийодидов с известной кристаллической структурой [86, 179, 180, 181,] представлены в таблице 3.4. Для корректного анализа и сопоставления спектральных характеристик трийодидов тетраалкиламмониевого ряда **2b** и **3b** с известной

кристаллической структурой (рефкоды DULZIT03 [214] и NBAMTI14 [177] соответственно) их спектральные свойства воспроизводились нами в тех же условиях эксперимента, что и свойства новых кристаллических структур халькогеназоло(азино)хинолинииевого ряда. Для них также была уточнена кристаллическая структура методом рентгеноструктурного анализа для исключения влияния возможной неоднородности состава образцов.

Таблица 3.4 –Геометрические характеристики и экспериментальные спектральные данные для новых кристаллических структур трийодидов хинолинииевого ряда

Номер соединения	Структура катиона	D_{I-I} , Å	$\delta(I_3^-)$, cm^{-1}	$\nu_{sym}(I_3^-)$, cm^{-1}	$\nu_{asym}(I_3^-)$, cm^{-1}
6b		2.902 2.933	52	116	137
7b		2.892 2.949	66	111	127
9b		2.909 2.910	–	115	131

Жирным шрифтом обозначены наиболее интенсивные полосы в экспериментальных спектрах

Только для трийодидов тиазолохинолиния **6b** и 5,6-дийод-оксазинохинолиния **7b** в полученных экспериментальных спектрах наблюдались все три характерные для трийодидов полосы [42, 108]. Для трийодидов тетраэтиламмония **2b**, тетрабутиламмония **3b**, аллилуротропиния

4b, тиазинохинолиния **9b** отсутствовала полоса деформационного колебания, а для трийодида тетрабутиламмония **3b** не обнаруживалась полоса антисимметричного колебания. Отсутствие полос деформационного или антисимметричного колебаний в спектрах достаточно часто встречается и описано в литературе, например для алкилуротропиниевых трийодидов [215].

Анализ геометрических характеристик в хинолиниевых, тетраалкиламмониевых и аллиуротропиниевом трийодидах был сделан на основе сравнения длин короткой l_1 (Å) и длинной l_2 связей в каждом анионе. Минимальная величина l_1 в 2.887 Å наблюдалась в структуре тетрабутиламмония **3b**, а максимальная величина l_2 – в кристалле тетраэтиламмония **2b** 2.980 Å. Величина усредненной длины связи в трийодид-анионе $(l_1 + l_2)/2$ в исследуемых выборке из 10 трийодид-анионов равна 2.92 ± 0.03 Å, что совпадает с таковой по литературным данным (2.92 Å), определенной исходя из значения максимума гистограммы распределения связей в трийодидах по их длинам [42].

По результатам анализа экспериментальных КР-спектров можно выделить три группы соединений, назовем их условно: **А**, **Б**, **В**, характеризующихся одинаковыми или близкими волновыми числами полосы симметричного колебания трийодид-аниона. Для соединений 5,7-дийод-оксазинохинолиния **7b** и тетрабутиламмония **3b**, относящихся к группе **А**, расположение максимума полосы симметричного колебания трийодид-аниона наблюдается при 111 см^{-1} ; для группы **Б** в составе йодидов тиазолохинолиния **6b**, аллиуротропиния **4b** и тиазинохинолиния **9b** максимум этой полосы расположен при 116, 115 и 114 см^{-1} соответственно. Для группы **В**, включающей трийодиды тетрабутиламмония **3b** и тетраэтиламмония **2b**, он регистрируется в более низкочастотной области при 105 и 104 см^{-1} соответственно. При сравнении величин l_1 и l_2 в анионах оказывается, что длины связей внутри каждой из групп достаточно близки друг к другу. Более детальный анализ можно провести на основе данных таблицы 3.5.

Таблица 3.5 – Величины сравнительных геометрических характеристик связей в трийодид-анионах

	Группа А 7b и 3b	Группа Б 6b, 4b, 9b	Группа В 2b и 3b	Вся выборка (8 анионов)
Δl_1	0.003	0.005	0.008	0.024
Δl_2	0.008	0.003	0.023	0.093
Усредненные и разностные характеристики длин связей во всей выборке трийодидов				
$l_{1,cp}$	2.900			
$l_{2,cp}$	2.942			
(min $l_1 - l_{1,cp}$)	0.013			
(max $l_1 - l_{1,cp}$)	0.011			
(min $l_2 - l_{2,cp}$)	0.032			
(max $l_2 - l_{2,cp}$)	0.038			

Δl_1 – разница между величинами длин короткой связи l_1 внутри каждой из групп соединений. Для всей выборки эта величина вычислялась как разница между самой маленькой и самой большой величиной l_1 ;

Δl_2 – разница между величинами длин длинной связи l_2 внутри каждой из групп соединений. Для всей выборки эта величина вычислялась как разница между самой маленькой и самой большой величиной l_2 ;

$l_{1,cp}$ – усредненное значение величины l_1 в каждой из групп и во всей выборке трийодидов;

$l_{2,cp}$ – усредненное значение величины l_2 в каждой из групп и во всей выборке трийодидов;

(min $l_1 - l_{1,cp}$) – разница между наименьшим значением величины l_1 и усредненным значением $l_{1,cp}$;

(max $l_1 - l_{1,cp}$) – разница между наибольшим значением величины l_1 и усредненным значением $l_{1,cp}$;

(min $l_2 - l_{2,cp}$) – разница между наименьшим значением величины l_2 и усредненным значением $l_{2,cp}$;

(max $l_2 - l_{2,cp}$) – разница между наибольшим значением величины l_2 и усредненным значением $l_{2,cp}$;

Данные таблицы 3.5 демонстрируют, что различия в характеристиках длин связей внутри каждой из групп, выделенных на основе близости величин волновых чисел симметричного колебания трийодида, существенно меньше, чем во всей выборке. Кроме того, как для длинной, так и для короткой связи наблюдаются примерно равные отклонения наибольших и наименьших значений l_1 и l_2 от величин $l_{1,cp}$ и $l_{2,cp}$. Однако диапазон изменений величины l_2 существенно больше, чем l_1 . Следует также отметить,

что полосе в 108 см^{-1} , которая не близка ни к одной из групп волновых чисел, соответствует самый асимметричный анион в структуре тетраэтиламмония **2b**: разница между l_1 и l_2 внутри данного аниона составляет 0.089 \AA .

Несмотря на рассмотренную выше возможность классификации анализируемых трийодидов, исходя из близости их волновых чисел ν_{sym} колебания, следует отметить, что обратное разбиение, при котором трийодиды группируются по близким длинам связей, не является достаточным условием появления близких волновых чисел внутри группы. Примером такого наблюдения может служить сравнение свойств трийодидов тетрабутиламмония **3b** и аллилуротропиния **4b**, в которых разница в длинах коротких и длинных связей между анионами составляет всего 0.007 \AA в обоих случаях, а разница в волновых числах составляет уже 9 см^{-1} .

В исследуемых трийодидах не обнаружено корреляции волнового числа полосы симметричного колебания ни от усредненной длины связи в анионе, ни от длины каждой связи в отдельности. Величина усредненной длины связи оказывается особенно малоинформативна, так как разница между самым большим ее значением и самым малым составляет всего 0.026 \AA , что согласуется с литературными данными, согласно которым для трийодидов с небольшой степенью асимметрии характерна практически постоянная сумма длин связей – примерно 5.81 \AA [42].

Обращает на себя внимание то, что соединения с близкими волновыми числами симметричных колебаний могут существенно отличаться по положению полос асимметричных ν_{asym} колебаний, что наблюдается, например, для трийодидов **4b**, **6b** и **9b**. В этом случае максимальный разброс в величинах ν_{sym} составляет 2 см^{-1} , тогда как для ν_{asym} он достигает 10 см^{-1} . Одно из возможных объяснений такому различию может быть дано исходя из неодинакового участия анионов в этих трех кристаллах в межмолекулярных взаимодействиях, что влияет на изменение поляризуемости связей в анионе при противофазном движении атомов в ходе антисимметричного колебания [216].

Таким образом, внутри каждой из групп трийодидов, сформированных по принципу близости волновых чисел симметричного колебания ν_{sym} , наблюдается сходство длин связей в анионах. Однако при этом не обнаруживается количественной зависимости между длинами связей в анионе и экспериментальными волновыми числами, что свидетельствует о недостаточной информативности геометрического критерия для описания межмолекулярных взаимодействий в трийодид-анионах и предсказания их спектральных характеристик.

3.2.2 Особенности спектров комбинационного рассеяния трийодидов халькогеназоло(азино)хинолинииевого и тетраалкиламмониевого ряда

Влияние межмолекулярных взаимодействий с участием йода в кристаллах тетраалкиламмониевых и трициклических хинолинииевых системах на особенности экспериментальных КР-спектров обсуждается в данном разделе на примере сравнения спектральных характеристик трийодид-анионов в различном кристаллическом окружении. В литературе предложена классификация трийодидов на «изолированные» (не имеют направленных взаимодействий и сокращенных контактов с катионом и другими анионами) и «взаимодействующие» анионы, образующие сокращенные контакты с другими полийодидными единицами и/или атомами-акцепторами электронной плотности [47].

В соответствии с этой классификацией объекты данного исследования могут быть разделены на три группы. К первой группе (**I**) относятся изолированные трийодиды, которые не имеют сокращенных контактов с соседними анионами и связаны с катионом только через достаточно слабые, но многочисленные I...N взаимодействия. Вторая группа (**II**) включает в себя взаимодействующие трийодиды, образующие сокращенные контакты с соседними трийодид-анионами и галогенные связи с атомами йода в катионе. Третью группу (**III**) структур образуют полийодиды комплексного строения,

включающие в свой состав триодид-анионы как одну из взаимодействующих субъединиц. В этом случае зигзагообразные анионы типа $I_3^- \dots I_2^- \dots I_3^-$ образуются за счет галогенных связей между триодид-анионом и молекулярным йодом. Обсуждение влияния межмолекулярных взаимодействий в каждой из описанных выше групп соединений на особенности КР-спектров будет являться задачей данного раздела.

В соответствии с изложенной выше классификацией, необходимо более подробно остановиться на сравнении спектральных характеристик с особенностями кристаллической упаковки и межмолекулярных взаимодействий для каждой описанной группы исследуемых соединений.

1) «Изолированные» триодид-анионы, со слабыми межмолекулярными взаимодействиями (группа **I**), представлены соединениями тетраэтиламмония **2b** и тетрабутиламмония **3b**, аллилуротропиния **4b** тиазолохинолиния **6b**. Известные по литературным данным кристаллические структуры тетраэтиламмония **2b** и тетрабутиламмония **3b** имеют в составе анионной решетки два симметрически независимых триодид-аниона с отличающимися длинами связей. В структуре **2b** один триодид-анион имеет длины связей равные 2.891 и 2.980 Å, а другой – 2.911 и 2.946 Å; для тетрабутиламмония **3b** длины связи в одном анионе составляют 2.887 и 2.952 Å, а в другом – 2.908 и 2.938 Å. Для каждого из них в КР-спектре наблюдалось две полосы симметричного колебания триодид-аниона, соответствующие двум различным по длинам связей триодид-анионам: 108 и 104 cm^{-1} для тетраэтиламмония **2b**; 111 и 105 cm^{-1} для тетрабутиламмония **3b**. Это позволяет заключить, что в КР-спектре возможно различить сигналы от двух симметрически независимых триодидов в случае, если расстояния между полосами их ν_{sym} колебаний больше разрешающей способности прибора, используемого для регистрации КР-спектра.

В спектрах соединений **2b** и **3b** не наблюдалось специфических особенностей по сравнению с типичным триодид-анионом [42]. Для них

характерно достаточно низкое по сравнению с хинолиниевыми трийодидами значение усредненного волнового числа симметричного колебания в 107 см^{-1} , что может быть отражением меньшей вовлеченности аниона в межмолекулярные взаимодействия. Донорные свойства трийодид-аниона реализуются в этих соединениях только за счет множественных I...H взаимодействий.

Изолированный трийодид-анион в составе новой кристаллической структуры тиазолохинолиния **6b** можно отнести к слабо асимметричным трийодидам за счет небольшой разницы в длинах связей в 0.031 \AA , что приводит к появлению в его КР-спектре асимметричного колебания в области 137 см^{-1} (рис. 3.1). Трийодид-анионы в этом соединении не образуют сокращенных I...I контактов между соседними анионами, кратчайшее расстояние $d(\text{I}_3^- \dots \text{I}_3^-)$ составляет 4.9 \AA . Положение полосы симметричного колебания трийодид-аниона **6b** оказывается смещено ближе к верхним границам характерного для этого колебания диапазона, что говорит о более сильном связывании внутри аниона.

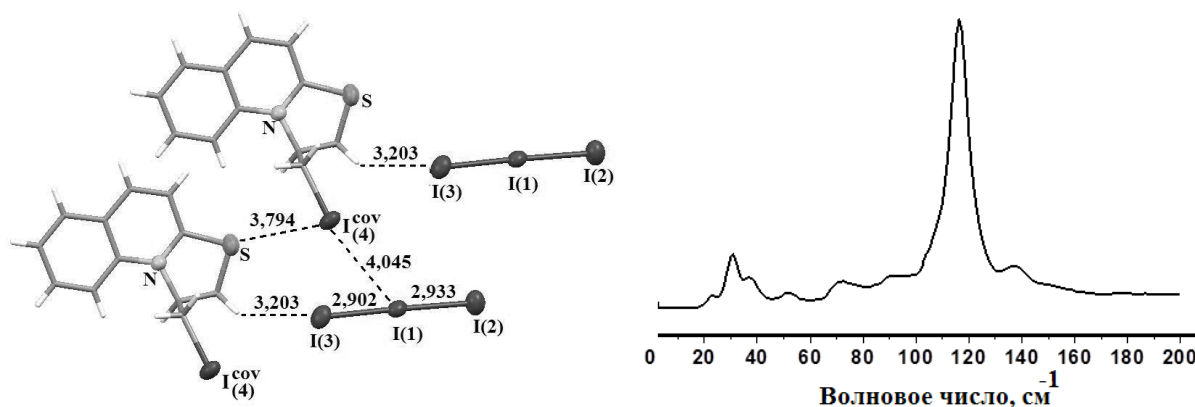


Рис. 3.16 – КР-спектр трийодида тиазолохинолиния **6b** (справа) и геометрия его взаимодействий в системе взаимодействий катион...анион в (слева)

В низкочастотной области для трийодида тиазолохинолиния **6b** наблюдается шесть полос, причем три из них находятся в диапазоне,

характерном для деформационного колебания трийодид-аниона $\delta_{I_3^-}$: 52, 61 и 67 см^{-1} . Выбор полосы, соответствующей $\delta_{I_3^-}$ колебанию, может быть сделан с помощью эксперимента в поляризованном свете. В ходе регистрации поляризованных КР-спектров монокристалл **6b** помещался таким образом, чтобы в начальной точке самое длинное морфологическое направление игольчатого кристалла совпадало с направлениями векторов поляризации падающего и рассеянного света. Далее производилось вращение кристалла в плоскости игольчатого кристалла с шагом 20° . В таком случае в поляризованных спектрах максимум интенсивности полосы деформационного колебания должен соответствовать минимуму интенсивности полосы валентного симметричного колебания трийодид-аниона, так как направления смещения атомов при этих колебаниях перпендикулярны друг другу. При направлении вектора поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярно оси трийодида интенсивность колебания в области 52 см^{-1} существенно увеличивается, что и должно наблюдаться для полосы деформационного колебания. Другие наблюдающиеся в низкочастотной области полосы могут соответствовать либрационным колебаниям [217] типа катион...катион, катион...анион и анион...анион. Низкочастотная область до 50 см^{-1} для полийодидов с органическим катионом обычно остается за пределами экспериментальных исследований, так как интерпретация полос в ней является достаточно сложной задачей.

Следует отметить, что только в спектре тиазолохинолина **6b** в области до 600 см^{-1} наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям в катионе. В этом случае обнаруживаются полосы средней интенсивности, соответствующие валентным колебаниям C–I в катионе при 498, 513 и 523 см^{-1} . Их положение согласуется с известным из литературы диапазоном для колебаний $-\text{CH}_2\text{I}$ группы: $490 - 620 \text{ см}^{-1}$ в виде нескольких достаточно сильных полос [218].

Таким образом, трийодиды из группы **I** демонстрируют типичные спектральные характеристики трийодид-анионов в соответствии с литературными данными [42].

2) К группе трийодидов (группа **II**), характеризующихся наличием множественных нековалентных взаимодействий, относятся трийодиды 5,7-дийод-оксазинохинолиния **7b** и тиазинохинолиния **9b**.

Трийодид-анион структуре **7b** образует ряд сокращенных контактов с катионом через $I_3^- \dots ICH_2^-$ взаимодействия (рис. 3.2). В литературе сообщается, что такие $C^{(cat)}-I \dots I-C^{(cat)}$ и $C^{(cat)}-I \dots I_3^-$ контакты могут существенно влиять на кристаллическую упаковку и направление межмолекулярных взаимодействий [219]. В данном случае это выражается в более существенной по отношению к остальным трийодидам хинолиниевому ряду асимметризации связей в трийодиде: разница в длинах связей в анионе **7b** составляет 0.061 Å. Такое различие длин связей в анионе реализуется за счет разной степени вовлеченности концевых атомов трийодид-аниона в межмолекулярных взаимодействиях с катионом. Катион...анионные взаимодействия в этой структуре позволяют проявить донорные свойства трийодид-аниона (рис. 3.17), способствуя перераспределению электронной плотности с аниона на атомы йода в составе органического катиона.

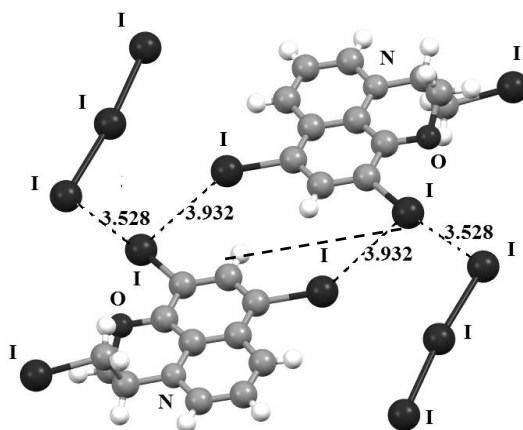


Рис. 3.17 –Фрагмент кристаллической упаковки, демонстрирующий межмолекулярные взаимодействия с участием атомов йода в трийодиде 5,7-дийод-оксазинохинолиния **7b**

На уровне колебаний трийодид-аниона это отражается на более низких волновых числах симметричного и асимметричного валентных колебаний по сравнению с трийодидами **6b** и **9b** (табл. 3.5).

Трийодид-анион в структуре **9b** с тиазинохинолиниевым катионом, кристаллизующийся в centrosymmetric пространственной группе $C2/c$, имеет практически одинаковые длины связи l_1 и l_2 в анионе, разница в длинах связей в анионе составляет всего 0.001 \AA (рис. 3.18). Для полностью симметричного трийодида согласно правилам отбора полоса антисимметричного колебания аниона не должна быть активна [42]. Однако даже такой небольшой асимметрии связей в анионе тиазинохинолиния **9b** оказывается достаточно для снятия ограничения по симметрии. Это приводит к появлению в экспериментальном КР-спектре полосы антисимметричного колебания при 131 см^{-1} . Интенсивность этой полосы сравнима с таковой для других асимметричных трийодидов. Отношение пиковых интенсивностей полос колебаний $\nu_{\text{sym}} : \nu_{\text{asym}}$ составляет для трийодида тиазолохинолиния **9b** примерно 6:1, что совпадает с такой же величиной для трийодида тиазолохинолиния **6b** с большей асимметрией длин связей. Положение полосы симметричного колебания при 115 см^{-1} смещено в сторону больших значений внутри характерного диапазона ν_{sym} колебания.

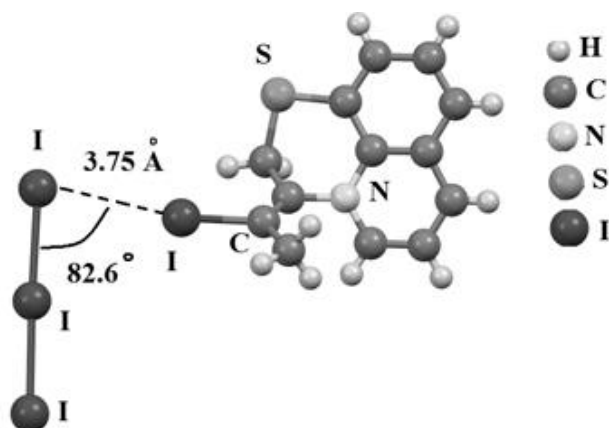


Рис. 3.18 – Фрагмент кристаллической структуры тиазинохинолиния **9b**, демонстрирующий взаимодействие катион...анион по типу галогенной связи.

В кристалле тиазолохинолиния **9b** наблюдается взаимодействие катион...анион посредством сокращенного контакта $I_3^- \dots ICH=C_{ar}$ между концевым атомом трийодида и ковалентно связанным атомом йода в катионе. Только один из концевых атомов трийодида участвует в нековалентном взаимодействии с атомом йода в катионе (рис. 3.18). Взаимная ориентация областей концентрации и истощения экваториальной плотности позволяет предположить возможность образования галогенной связи в соответствии с геометрическим критерием [72, 220].

Для трийодидов хинолиниевого ряда, относящихся как к группе **I (6b)**, так и к группе **II** (соединения **7b** и **9b**), характерно более высокое волновое число симметричного колебания по сравнению с тетраалкиламмониевыми соединениями **2b**, **3b**. Среди рассмотренных трийодидов наибольшее волновое число наблюдалось для трийодида тиазолохинолиния **6b**, не образующего сокращенных контактов с катионом и соседними анионами. Для трийодида тиазинохинолиния **9b**, обнаруживающего взаимодействие только одного концевого атома йода в трийодиде, волновое число было немного меньше, а трийодид **7b**, образующий большое количество более коротких контактов, характеризовался самым низким волновым числом в ряду хинолиниевых трийодидов.

Среди анализируемых трийодидов только в трийодиде 5-хлороксаинохинолиния **10b** достигается такая степень асимметрии связей внутри аниона, при которой связи в нем можно описать структурой типа $I_2 \dots I$. По своим спектральным характеристикам соединение **10b** не относится к трийодидам, так как не обнаруживает обычных для трийодида полос, а демонстрирует только полосу связанного молекулярного йода. В связи с этим спектральные особенности этого соединения более подробно будут рассмотрены в параграфе 3.2.4, посвященном свойствам соединений со связанным молекулярным йодом.

Таким образом, в ряду проанализированных структур при сравнении спектральных характеристик трийодидов, не образующих сокращенных

контактов (группа **I**), и анионов, участвующих в галогенных связях (группа **II**), не обнаружено новых полос в спектрах трийодидов группы **II**, по отношению к анионам из группы **I**. Статистически значимого сдвига в сторону больших или меньших волновых чисел внутри диапазона, характерного для симметричного колебания трийодид-аниона, также не наблюдается. В этих двух группах не обнаруживается значительного влияния эффектов межмолекулярных взаимодействий на наблюдаемые волновые числа полос колебаний трийодид-анионов.

Группа трийодидов (**III**), взаимодействующих посредством галогенных связей со связанным молекулярным йодом, представлена трийодид-анионами в составе полийодидов комплексного строения с тиазоло- **6c** и оксазинохинолиниевым катионами **8b**.

В спектре полийодида комплексного строения с оксазинохинолиниевым катионом **8b** (рис. 3.20) наблюдаются с типичные полосы трийодид-аниона: 62 см^{-1} – деформационное колебание, 114 см^{-1} – симметричное колебание I–I, 134 см^{-1} – антисимметричное колебание, и присутствует интенсивная полоса связанного молекулярного йода при 172 см^{-1} . Сравнение характеристик полос колебания трийодид-аниона, взаимодействующего с молекулярным йодом, в составе аниона **8b** (группа **III**) и изолированного в составе тиазолохинолиния **6b** (группа **I**) показывает, что, несмотря на существенное различие в длинах связей между ними, величины волновых чисел симметричного и асимметричного колебаний меняются незначительно. Однако интенсивность полосы антисимметричного колебания в трийодиде в составе аниона комплексного строения **8b** намного больше, чем для «изолированного» трийодида тиазолохинолиния **6b**: отношение пиковых интенсивностей симметричного и асимметричного колебаний для трийодида в анионе **8b** составляет приблизительно 2:1, а для трийодида **6b** – примерно 6:1. Более высокая интенсивность полосы антисимметричного колебания в случае полийодида комплексного строения может быть обусловлена более сильным изменением поляризации в единой

системе зигзага при движении атомов йода в трийодиде в различных направлениях в ходе антисимметричного колебания.

Трийодид-анионы в составе структур **6c** и **8b** характеризуются большей асимметрией длин связей ($l_2 - l_1$) внутри аниона, чем полийодиды хинолиниевых ряда **6b**, **7b**, **9b**, имеющие в своем составе только трийодид-анион. Величина ($l_2 - l_1$) для трийодид-аниона в составе структуры **6c** составляет 0.75 Å, а для аниона **8b** 0.82 Å.

В КР-спектре полийодида тиазолохинолиния **6c** полосы при 108 и 122 см^{-1} соответствуют симметричному и асимметричному колебанию трийодид-аниона, взаимодействующего с молекулярным йодом. В ряду хинолиниевых соединений для трийодида в составе полийодида комплексного строения **6c** наблюдаются минимальные величины волновых чисел симметричного и асимметричного колебаний. Это может свидетельствовать о более сильном взаимодействии между катионом и анионом, а также между полийодидными субъединицами в мотиве $\text{I}_3^- \dots \text{I}_2 \dots \text{I}_3^-$, что может приводить к ослаблению связи внутри самого аниона.

Таким образом, по результатам анализа спектральных характеристик во всех трех группах трийодидов **I**, **II** и **III** показано, что наличие галогенных связей не приводит к появлению новых полос в спектре и значимому сдвигу положения полос. Для трийодидов из группы **III**, связанных с молекулярным йодом, наблюдается большая асимметризация длин связей в анионе и большая относительная интенсивность полосы антисимметричного колебания трийодид-аниона.

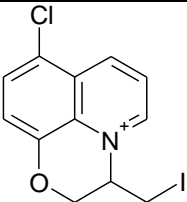
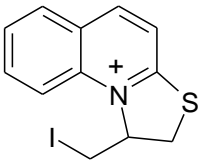
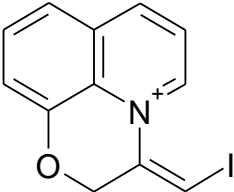
3.2.3 Свойства связи в молекуле йода в составе полийодид-анионов различного строения

В данном разделе основное внимание сосредоточено на анализе особенностей полосы колебания связанного молекулярного йода в анионах различного строения. К таким соединениям относятся пентайодид

тетраметиламмония **1c**, асимметричный трийодид 5-хлороксаинохинолиния **10b** и полийодиды комплексного строения с тиазоло- **6c** и оксаинохинолиниевым **8b** с зигзагообразным анионом $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$.

Интерпретация спектров полийодидов комплексного строения является сложной процедурой, так как увеличивающееся количество входящих в состав полийодида йодных субъединиц, их взаимодействие и взаимная ориентация друг относительно друга увеличивают количество полос в спектрах. Экспериментальные структурные и КР-спектральные данные новых халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов с уточненной методами рентгеноструктурного анализа структурой представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Спектральные и структурные данные монокристаллических полийодидов халькогеназоло(азино)хинолиниевых ряда, содержащих связанный молекулярный йод

Номер	Структура катиона	Длины связей, Å	Волновое число, cm^{-1}
Асимметричный трийодид $I_2 \dots I^-$			
10b		$D_{I-I}, I_2: 2.871$ $D_{I \dots I}, I^- \dots I_2: 3.005$	149 (ν_{I-I}, I_2)
Полийодид комплексного строения $I_8^{2-} (I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-)$			
6c		$D_{I-I}, I_3^-:$ 2.863, 2.938 $D_{I-I}, I_2: 2.765$ $D_{I \dots I}, I_3^- \dots I_2: 3.444$	108 ($\nu_{\text{sym}I-I}$), 122 ($\nu_{\text{asym}I-I}$), 165 (ν_{I-I}, I_2)
8b		$D_{I-I}, I_3^-:$ 2.875, 2.957 $D_{I-I}, I_2: 2.747$ $D_{I \dots I}, I_3^- \dots I_2: 3.445$	62 (δ_{I-I}) 113 ($\nu_{\text{sym}I-I}$) 134 ($\nu_{\text{asym}I-I}$) 172 (ν_{I-I}, I_2)

* наиболее интенсивные полосы обозначены **жирным шрифтом**

А) Асимметричный трийодид $I_2 \dots \Gamma$ **10b** с 5-хлороксазиниевым катионом

Несмотря на формальную стехиометрию из трех атомов йода в анионе, соединение **10b** по своим термическим свойствам и спектральным характеристикам ближе к анионам со связанным молекулярным йодом. Геометрические характеристики этого аниона соответствуют типу $I_2 \dots \Gamma$, галогенные связи между субъединицами формируют в кристалле непрерывный цепочечный мотив $I_2 \dots \Gamma \dots I_2 \dots \Gamma$ с расстояниями между субъединицами в 3.717 Å (рис. 3.19).

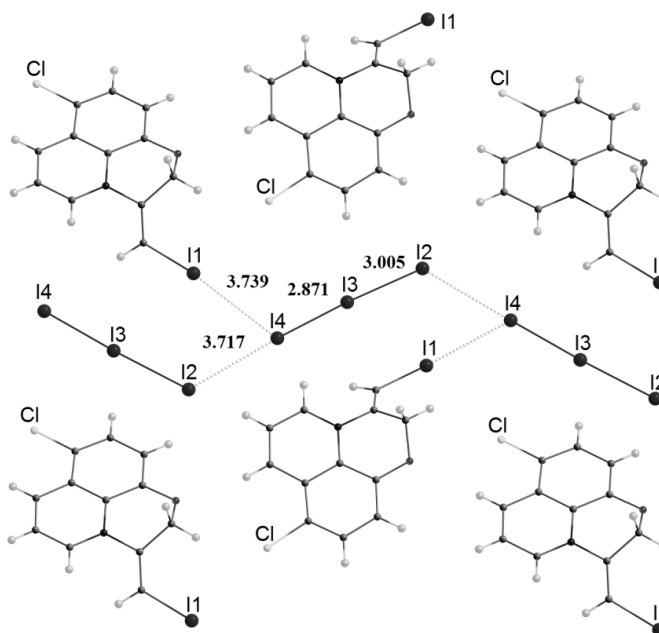


Рис. 3.19 – Фрагмент кристаллической упаковки трийодида 5-хлороксазинохинолина **10b**, демонстрирующий взаимодействия с участием асимметричного трийодид-аниона $I_2 \dots \Gamma$

Длина связи в молекулярном йоде в структуре **10b** существенно удлинена и находится близи условной границы в 2.86 Å, определенной по корреляции между волновым числом полосы связанного йода и длиной связи I-I [109]. Предполагается, что при длине связи I-I, превышающей это условное значение, комплекс связанного молекулярного йода следует уже описывать формулой D-I-I, а не D...I-I (D – донор, в случае структуры **10b**

им является ион Г) [108, 109]. Аналогичная асимметричному трийодиду **10b** структура описаны в литературе [111]. Она была интерпретирована как анион I_6^{2-} ($I_3^- \dots I_3^-$), длины связи I–I и I...I внутри такого аниона $I_2 \dots \Gamma$ составляли 2.774 и 3.178 Å соответственно, а расстояние $I_3^- \dots I_3^-$ равнялось 3.502 Å. В КР-спектре этого соединения аналогично структуре **10b** наблюдалась только интенсивная полоса связанного молекулярного йода при 165 см^{-1} .

В случае структуры **10b** длина связи I–I оказывается еще более длинной, чем в [110], что приводит к сдвигу полосы связанного молекулярного йода в сторону меньших волновых чисел (рис. 3.20). Исходя из нижнего значения диапазона колебания I_2 в 140 см^{-1} , можно предположить, что соединения с еще более длинной связью I–I будут все еще сохранять мотив I_2 и демонстрировать характерные термические и спектральные свойства. Отсутствие линейной корреляции в области между пограничным значением 2.86 Å и средней длиной связи в типичных трийодидах в 2.92 Å говорит о том, что в этой области наблюдается существенный разброс геометрических и спектральных характеристик.

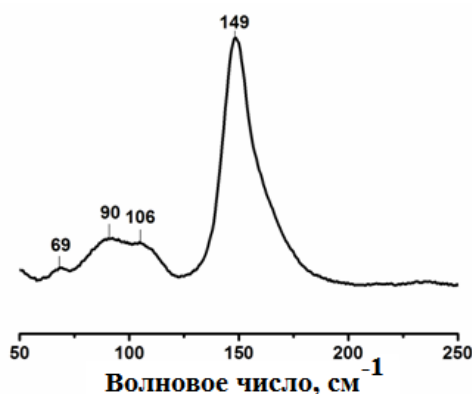


Рис. 3.20 – КР-спектр $I_2 \dots \Gamma$ трийодида **10b** с 5-хлор-оксазинохинолиниевым катионом

Это может быть предположительно объяснено влияниями различных факторов, которые оказываются существенными именно в пограничной области между $I_2 \dots \Gamma$ и I_3^- , в числе которых можно назвать особенности

межмолекулярных взаимодействий с участием йода и взаимного расположения субъединиц, структура донора, характеристики кристаллических упаковок.

Таким образом, отнесение структур с пограничными длинами связей I–I к трийодидам или к соединениям, содержащим связанный молекулярный йод, на основе только структурных данных не является надежным. Совместное рассмотрение проявляемых такими соединениями термических и спектральных свойств позволяет более достоверно определить, сохраняется ли в их составе мотив I₂ или перераспределение длин связей уже привело к единой системе I–I–I.

Б) Полийодид комплексного строения I₃[–]...I₂...I₃[–] **8b** с
оксазинохинолиниевым катионом

Кристалл **8b** является представителем полийодидов комплексного строения, состоящих из трийодид-аниона и взаимодействующего с ним молекулярного йода (рис. 3.21). Сравним рассматриваемые анионы с представленными в кристаллографической базе данных, например, в структурах полийодидов производных метилуротропиния AZADPI01 и тетрапропиламмония NAGPAM [63, 64]. Анион в кристалле оксазинохинолиния **8b** (рефкод ZOYPAR) относится к конечным зигзагам I₃[–]...I₂...I₃[–] плоского строения, так как концевые атомы трийодид-анионов с обеих сторон зигзага взаимодействуют с атомами йода в катионе.

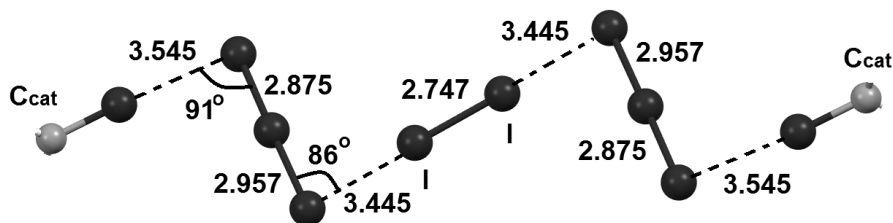


Рис. 3.21 – Строение зигзагообразного аниона I₃[–]...I₂...I₃[–] в кристалле оксазинохинолиния **8b** с указанными расстояниями (Å) и валентными углами между взаимодействующими субъединицами

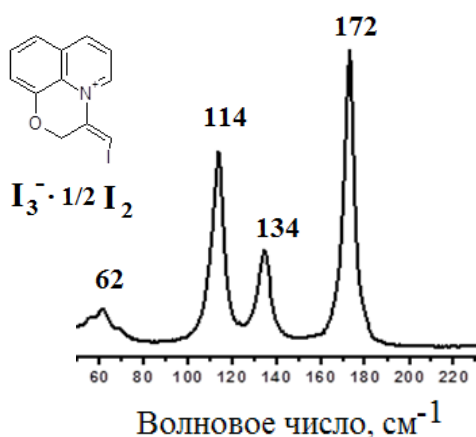


Рис. 3.22 – КР-спектр полийодида комплексного строения $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ с оксазинохинолиниевым катионом **8b**

Согласно описанным в литературе данным, величина сдвига полосы связанного йода в сторону меньших волновых чисел позволяет охарактеризовать межмолекулярные взаимодействия с участием йода [42]. В случае полийодида **8b** (рис. 3.22) этот сдвиг составляет 8 см^{-1} относительно полосы кристаллического йода в области 180 см^{-1} . Согласно выводам в работе [108] такой сдвиг полосы йода свидетельствует о более сильном связывании между субъединицами, чем в соединениях включения и слабых нейтральных комплексах йода, но менее сильное, чем в случае комплексов йода с тионной серой. В последнем случае при комплексообразовании происходит перераспределение длин связей, приводящее к тому, что связь в молекулярном йоде существенно удлиняется и образуется единый фрагмент типа S–I–I или в предельном случае $(S-I)^+ \dots I_3^-$.

Согласно предложенной авторами [108] структурной классификации на основе спектральных данных, для случая взаимодействий типа $D \dots I_2$ длина связи в молекулярном йоде составляет $2.72 - 2.85 \text{ \AA}$, для типа S–I–I примерно 2.9 \AA , для фрагмента $(S-I)^+ \dots I_3^-$ больше 3.0 \AA . В случае таких сильных взаимодействий по статистическим данным длина связи молекулярного йода находится выше 2.85 \AA . В нашем случае структурные и спектральные данные позволяют отнести межмолекулярные взаимодействия в анионе $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ к

типу $D...I_2$, донором в данном случае выступает концевой атом трийодид-аниона, участвующий в галогенном связывании с молекулярным йодом.

В) Полийодид комплексного строения $I_3^-...I_2...I_3^-$ с

тиазолохинолиниевым катионом **6c**

Зигзагообразный анион полийодида тиазолохинолиния **6c** также имеет плоское строение, но в отличие от оксазинохинолиния **8b**, он носит континуальный характер, продолжаясь до бесконечности в объеме кристалла в виде $...I_3^-...I_2...I_3^-...$ звеньев. Полоса в области 165 см^{-1} соответствует связанному молекулярному йоду, присутствующему в анионе $I_3^-...I_2...I_3^-$. В данном случае сдвиг полосы его колебания составляет 15 см^{-1} относительно кристаллического йода, что характеризует взаимодействия в данном зигзагообразном анионе как более сильные по сравнению с аналогичным строению полийодидом оксазинохинолиния **8b**.

Несмотря на схожесть геометрических особенностей строения зигзагообразных полийодидов в структурах **6c** и **8b**, их спектральные характеристики оказываются различными. Более подробно рассмотреть геометрические и спектральные различия этих двух структур можно на основе данных таблицы 3.7.

В данном случае обращает на себя внимание, что одинаковое расстояние между субъединицами $I_3^-...I_2$ не является определяющим фактором в наблюдении близких волновых чисел полосы колебания связанного йода. В таком случае можно предположить, что большее влияние оказывает не собственно расстояние между взаимодействующими субъединицами, а проявление электронодонорных свойств трийодид-аниона по отношению к молекулярному йоду.

Таким образом, для полийодидов комплексного строения показано, что однотипная геометрическая организация в зигзагообразных анионах может приводить к различным спектральным характеристикам за счет особенностей межмолекулярных взаимодействий с участием аниона и перераспределения электронной плотности в кристаллах полийодидов.

Таблица 3.7 – Сравнительные структурные характеристики полийодидов комплексного строения с тиазоло- **6c** и оксазинохинолиниевым **8b** катионами

Признак	Полийодид 6c	Полийодид 8b
Волновые числа в КР-спектрах	108, 122, 165 cm^{-1}	114, 134, 172 cm^{-1}
Пространственное строение зигзага	Непрерывный зигзаг	Зигзаг с обеих сторон ограничен взаимодействиями с атомом йода в катионе
Способ реализации донорных свойств трийодид-аниона при взаимодействии с катионом	Донорные свойства трийодид-аниона реализуются за счет I...N взаимодействий	Донорные свойства трийодид-аниона реализуются за счет I...π взаимодействий с ароматическим кольцом и атомом йода в катионе
Удлинение связи в связанном молекулярном йоде относительно кристаллического йода	+0.050 Å	+0.032 Å
Расстояние $\text{I}_3^- \dots \text{I}_2$	3.444 Å	3.445 Å
Асимметрия длин связей в трийодиде, $\Delta l = l_2 - l_1$	0.075 Å	0.082 Å

Г) Пентайодид тетраметиламмония **1c**

Кристаллическая структура пентайодида тетраметиламмония **1c** (пространственная группа $C2/c$) была известна и обсуждалась ранее в ряде литературных работ [221, 57]. В основе его кристаллической упаковки лежат два взаимодействующих пентайодид-аниона, образующих слои из «квадратов», внутри которых расположены органические катионы (рис. 3.6). Расстояние между соседними анионами сравнительно короткое: контакты длиной 3.66 Å между концевыми атомами I_3^- расположены под углом около 90° . Если рассматривать подобные кристаллические структуры в ряду тетраалкиламмониевых солей, представленные в базе данных, то лишь для тетраметиламмониевого производного, обладающего минимальным объемом

катиона, квадраты из анионов являются полностью замкнутыми. В случае, например, тетраэтиламмониевых и тетрапропиламмониевых производных (HALTAP [222]; NAGRAM [64]) пентайодид-анионы более отдалены друг от друга и образуют между собой более слабые взаимодействия.

Пространственная организация взаимодействующих анионов в пентайодиде **1c** существенно отличается от таковой для полийодидов комплексного строения хинолиниевых ряда **6c** и **8b**. Анион в кристалле **1c** относится к симметричному V-типу $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$, расстояние между йодными субъединицами в этом случае существенно меньше, чем для связанного йода в мотиве $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ в полийодидах **6c** и **8b**. Это приводит к смещению полос колебания связанного йода в сторону меньших волновых чисел по сравнению с колебаниями I_2 в полийодидах типа $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$.

Для тетраметиламмония пентайодида **1c** наблюдалась максимальная чувствительность к мощности падающего излучения (рис. 3.7). Для получения качественных спектров и достижения отсутствия визуальных изменений на поверхности образца после облучения его лазером с длиной волны 633 нм необходимо было ослаблять мощность лазера более чем в 100 раз. В этом случае в спектре наблюдались полосы при 110 см^{-1} , 144 и 157 см^{-1} . Однако при дальнейшем снижении мощности до 200 раз от исходной величины полоса в области 110 см^{-1} , соответствующая колебаниям связей в трийодид-анионе, исчезает из спектра. Полученный в таких условиях спектр **1c** больше согласуется с ожидаемым спектральным поведением исходя из его отнесения к типу $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$. Такой агломерат, состоящий из двух связанных молекул йода и монойодид-аниона, исходя из теоретических соображений о входящих в него субъединицах и типах связывания в них [42], не должен обнаруживать полосы колебания трийодида. Аналогичные по строению анионы характеризуются типичными полосами связанного йода в диапазоне $140\text{--}180 \text{ см}^{-1}$, как например, в случае анионов I_4^{2-} ($\Gamma \dots I_2 \dots \Gamma$) и I_7^{3-} ($\Gamma \dots I_2 \dots \Gamma \dots I_2 \dots \Gamma$), для которых наблюдались полосы при 161 см^{-1} и 163 см^{-1} соответственно [22]. В полученных спектрах монокристалла $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ при

возбуждении их лазером с длиной волны в 488 нм наблюдается только полоса колебания связей в трийодиде в области 110 см^{-1} и не обнаруживались полосы колебания связанного йода. При этом на поверхности образца не наблюдалось никаких визуальных изменений, свидетельствующих о возможном разложении полийодида.

В проведенных нами спектральных измерениях этого соединения при понижении мощности лазера с длиной волны 633 нм (рис. 3.23) удалось достигнуть результатов, согласующихся с ожидаемым спектральным поведением пентайодид-аниона типа $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$, исходя из особенностей его строения; с литературными данными, полученными при использовании Фурье-КР метода с длиной волны 1064 нм Nd:YAG лазера [215], а также с полученными расчетными КР-спектрами.

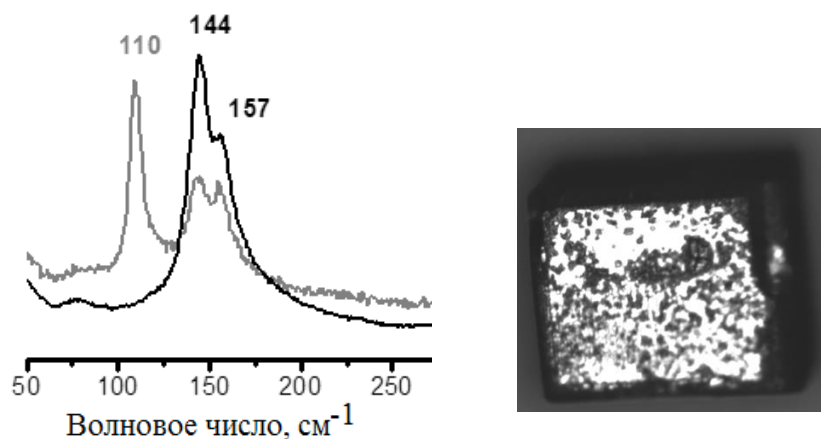


Рис. 3.23 – Внешний вид монокристалла и КР-спектры тетраметиламмония пентайодида **1c**, полученные при различной мощности падающего излучения лазера с длиной волны 633 нм: серая линия – около 0.1 мВт на поверхности образца; черная линия – около 0.05 мВт

Исчезновение полосы при 110 см^{-1} из спектра тетраметиламмония пентайодида при снижении мощности лазера с длиной волны 633 нм и ее отсутствие в литературных спектрах, полученных с лазером с большей длиной волны, позволяет предположить, что она с большей вероятностью

относится к продуктам частичного разложения пентайодид-аниона до трийодид-аниона под действием лазерного излучения: $I_5^- \rightarrow I_3^- + I_2$.

Таким образом, для тетраметиламмония пентайодида **1c** обнаружена зависимость получаемых полос в спектре от мощности и длины волны падающего лазерного излучения. Полученный спектр при минимальной мощности лазера с длиной волны 633 нм наиболее согласуется со строением аниона, литературными и расчетными данными.

Для группы взаимодействующих трийодидов в составе полийодидов более сложного строения (группа **III**) обнаружено, что полосы колебаний обнаруживаются в типичных спектральных диапазонах, однако наличие галогенной связи $I_3^- \dots I_2$ может проявляться в большей интенсивности антисимметричного колебания, как например, в структуре оксазинохолиния **8b**, или в сдвиге положения полос симметричного и антисимметричного колебания в сторону меньших волновых чисел, как наблюдается для полийодида тиазолохолиния **6c**.

Показано, что для полийодидов, содержащих в своем составе связанный молекулярный йод, положение его полосы в спектре зависит не только от типа и взаимной ориентации взаимодействующих с ним единиц, но и от реализации их электронодонорных свойств. Критерием перераспределения электронном плотности в системе взаимодействующих полийодидных единиц могут выступать заряды атомных бассейнов в трийодид-анионе и связанном молекулярном йоде.

3.2.4 Экспериментальные спектральные характеристики ориентированных монокристаллов полийодидов тиазоло- **6b и оксазинохолиния **8b** в поляризованном свете**

Более полную информацию о взаимном расположении йодных субъединиц в полийодидах сложного состава могут дать поляризованные спектры ориентированных монокристаллов. Варьируя ориентации векторов

поляризации падающего и рассеянного света относительно основных кристаллографических направлений в случае известной морфологии кристалла или вдоль визуально наблюдаемых осей и граней кристалла, можно получить более полную картину изменения интенсивностей полос при вращении кристалла в различных направлениях.

Для исследованных трийодидов тетраэтил- **2b**, тетрабутиламмония **3b**, аллилуротропиния **4b**, тиазолохинолиния **6b** были получены поляризованные КР-спектры с различной ориентацией образцов относительно векторов поляризации падающего и рассеянного света. Так как все перечисленные трийодиды имели игольчатую форму кристаллов, для них были построены графики изменения интенсивности полос в спектре от угла поворота кристалла относительно самой длинной морфологической оси кристалла.

А) Трийодид тиазолохинолиния **6b**

Для игольчатого кристалла трийодида тиазолохинолиния **6b** была получена угловая зависимость интегральной интенсивности полосы симметричного колебания $\nu_{\text{sym}} \text{I}_3^-$ от угла поворота кристалла в плоскости самой длинной грани. По виду полученной зависимости можно предположить, что трийодид-анионы расположены параллельно друг другу и располагаются в объеме кристалла так, как показано на рис. 3.25 (вверху) для углов поворота кристалла в 0° и 80° .

Все трийодид-анионы в кристалле одинаковы по длинам связей и располагаются в одном направлении. Ориентация кристалла, соответствующая повороту на $80 \pm 10^\circ$ в плоскости самой длинной грани, характеризуется максимальной интенсивностью полосы $\nu_{\text{sym}} \text{I}_3^-$ колебания. В этом случае достигается наибольшее совпадение направлений векторов поляризации падающего и рассеянного света и осей трийодид-аниона в кристалле.

Таким образом, эксперимент в поляризованном свете для трийодида тиазолохинолиния **6b** позволяет получить информацию о расположении трийодид-анионов в объеме кристалла, что может быть полезно для

дальнейшего изучения его электрических, магнитных и прочностных свойств в направлении, максимально совпадающем с расположением трийодидных цепей, и в перпендикулярном им направлении.

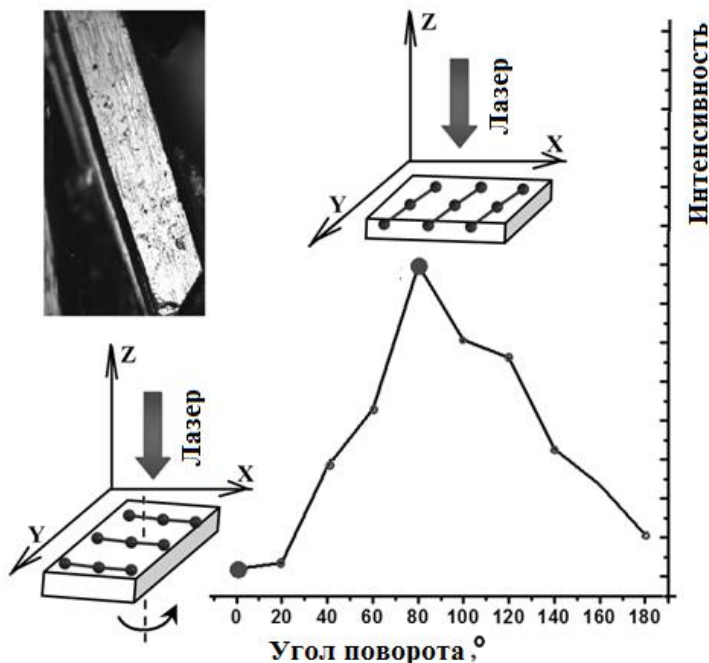


Рис. 3.25 – Внешний вид кристалла трийодида тиазолохинолиния **6b** под микроскопом (*вверху слева*); зависимость пиковой интенсивности полосы симметричного колебания трийодида от угла поворота кристалла. Показаны ориентации кристалла и расположение трийодид-анионов внутри него для минимальной и максимальной интенсивности полосы симметричного валентного колебания аниона I_3^- . Направление облучения лазером обозначено стрелкой, векторы поляризации падающего и рассеянного света направлены вдоль оси y .

При анализе расчетных поляризованных спектров монокристаллов в направлениях максимальной интенсивности полос (I_{xx} и I_{xy}) можно предположить, что именно они максимально совпадают с направлением расположения трийодид-анионов в кристалле (рис. 3.26-3.27). В таком случае можно рассчитать теоретическое отношение деполаризации как отношение интенсивностей полос колебаний в перпендикулярной и параллельной поляризациях.

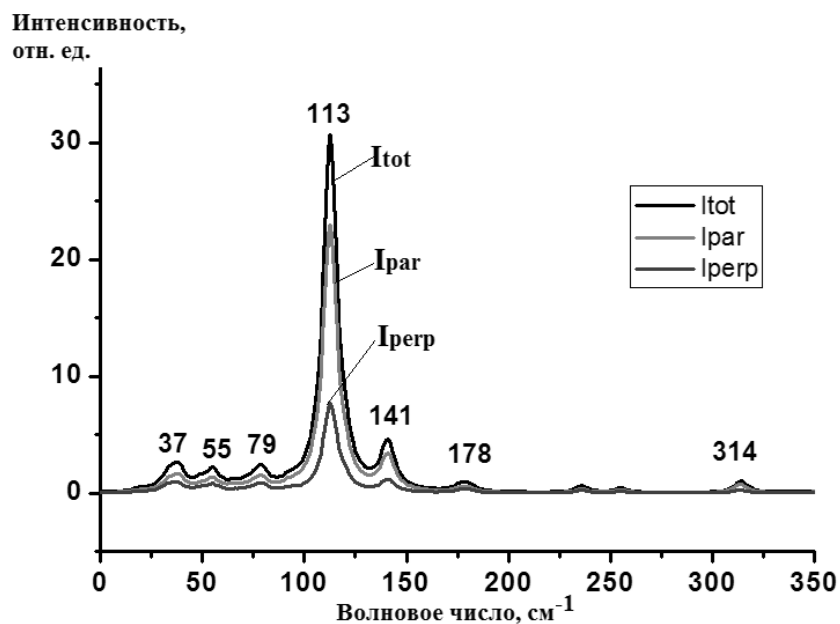


Рис. 3.26 – Фрагмент расчетного порошкового КР-спектра в неполяризованном свете (I_{tot}) и в параллельной (I_{par}) и перпендикулярных (I_{perp}) поляризациях тиазолохинолиния трийодида **6b** в низкочастотной области

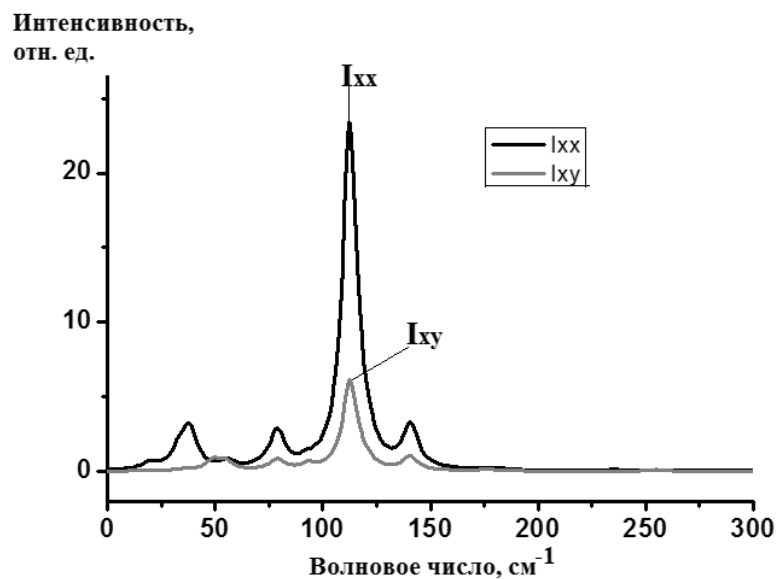


Рис. 3.27 Поляризованный спектр трийодида тиазолохинолиния **6b** в направлении максимальной интенсивности полосы симметричного колебания трийодид-аниона (I_{xx}) и в перпендикулярном ему направлении (I_{xy})

Отношение $I_{xy}:I_{xx}$ для полосы симметричного колебания трийодида в расчете равняется 0.22, что совпадает с экспериментально определенным отношением деполаризации 0.22 для ориентации игольчатого кристалла с поворотом его длинной оси на 80° относительно направлений векторов падающего и рассеянного света.

Полученные экспериментальные и расчетные величины отношений деполаризации согласуются между собой и свидетельствуют о том, что полоса симметричного колебания является сильно поляризованной [223].

Б) Полийодид $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ оксазинохинолиния **8b**

Поляризованные КР-спектры полийодидов сложного состава могут дать информацию о входящих в его состав йодных субъединицах и оценить особенности их взаимного пространственного расположения. Это может быть проиллюстрировано на примере спектров полийодида комплексного строения с оксазинохинолиниевым катионом **8b**. На рис. 3.28 показаны основные направления облучения лазером при регистрации КР-спектров и полученные КР-спектры в указанных направлениях. Максимальная интенсивность полос в спектре наблюдается, в случае совпадения направления лазерного луча со стрелкой **1** на рис. 3.28. В направлениях стрелок **2** и **3** на рис. 3.26 наблюдаемые интенсивности существенно ниже. Спектр в направлении **2** содержит только полосы колебаний трийодида, а в направлении **3** – только связанного молекулярного йода. Такое распределение полос позволяет предположить, что полийодидный зигзаг $I_3^- \dots I-I \dots I_3^-$ в данном случае имеет плоское строение и расположен в плоскости, перпендикулярной направлению **1**.

Вращение монокристалла **8b** в плоскости, перпендикулярной направлению стрелки **1** (рис. 3.28, б), позволяет получить зависимость вклада интенсивности каждого колебания δ , % в анионе $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ от угла поворота кристалла относительно направлений векторов падающего и рассеянного света. В соответствии с данными, представленными на рис. 3.28, б, максимум интенсивности полосы симметричного колебания трийодид-

аниона совпадает с минимумом интенсивности колебания связанного йода. Разница между максимумами обеих кривых составляет $70 \pm 10^\circ$.

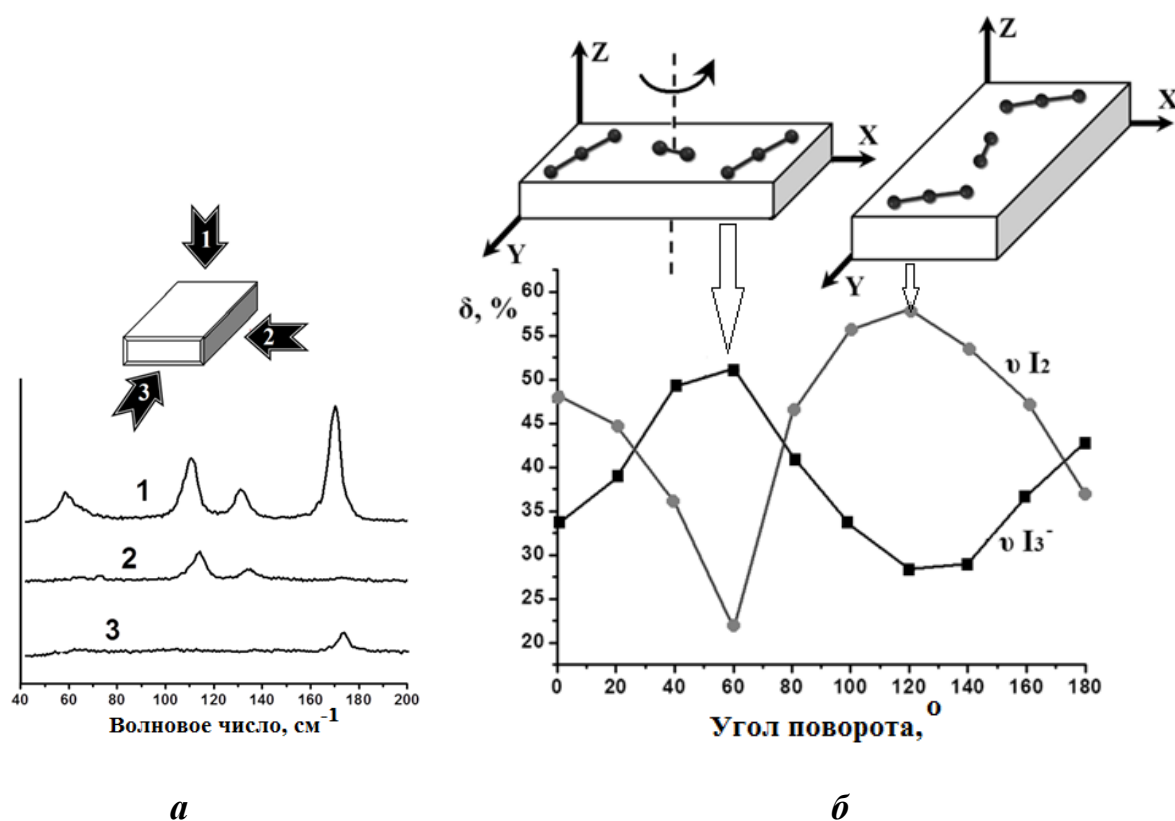


Рис. 3.28 – Схематическое изображение исследуемого кристалла полийодида оксазинохинолина **8b**. **а**: направления лазерного облучения и полученные в этих направлениях поляризованные КР-спектры; **б**: зависимость доли интегральных интенсивностей δ , % полос симметричного колебания трийодида νI_3^- и молекулярного йода νI_2 от угла поворота кристалла. Вверху показаны ориентации кристалла и расположение трийодид-анионов и молекулярного йода внутри него для максимальной интенсивности полосы νI_3^- (вверху слева) и νI_2 (вверху справа), облучение лазером происходит по оси Z , изогнутой стрелкой обозначена плоскость, в которой происходит поворот кристалла, векторы поляризации падающего и рассеянного света направлены вдоль оси Y

Экспериментальная величина угла θ в зигзаге между трийодид-анионом и йодом по данным рентгеноструктурного анализа составляет 86° . Достаточно крупный шаг в 20° при повороте кристалла не позволил получить удовлетворительное согласие с экспериментальной величиной угла в $I_3^- \dots I_2$

фрагменте. Занижение экспериментально определенного по поляризованным спектрам угла θ может также быть объяснено некоторым отклонением зигзага от плоскости XU в терминах рисунка 3.28.

При ориентации, соответствующей 0° на рис. 3.28, были получены спектры в параллельной и перекрестных поляризациях для вычисления величины отношения деполяризации ρ [223].

В соответствии с теорией поляризуемости Г.Плачека [224], эта величина должна находиться в диапазоне $0 \leq \rho < 0.75$ для полносимметричного колебания и быть равной $\rho = 0.75$ для неполносимметричного колебания. Для деформационного колебания трийодид-аниона в полийодиде **8b** отношение деполяризации $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ равняется 0.36, для симметричного колебания трийодида – 0.1, для асимметричного – 0.12, для колебания связи I–I в молекулярном йоде – 0.18. Для всех экспериментальных полос эти величины существенно меньше 0.75 [225], так что все они могут считаться поляризованными, причем в наибольшей степени это относится к полосе симметричного колебания трийодида.

Таким образом, на примере поляризованных спектров ориентированного монокристалла полийодида комплексного строения с оксазинохинолиниевым катионом **8b** 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 проводимости монокристаллов, измерения деформаций под действием внешнего давления и температур в направлениях, соответствующих расположению трийодидных цепей и полийодидных слоев.

3.2.5 Исследование сублимации йода с поверхности монокристалла полийодида тиазолохинолиния

Метод КР-спектроскопии может использоваться для установления спектральной однородности образца в случаях, если исследуемые соединения представляют собой разнородные поликристаллические смеси или имеют под микроскопом визуально отличающиеся участки поверхности. Проиллюстрировать различные спектральные свойства визуально отличающихся участков поверхности монокристалла можно на примере полийодида комплексного строения с тиазолохинолиниевым катионом **6c**.

Поверхность кристалла представляла собой чередование гладких, темных и блестящих участков с коричневыми, рыхлыми и матовыми. Спектры, полученные с гладкого темного участка поверхности, образованной путем свежего скола, являются типичными спектрами полийодида комплексного строения и согласуются с рентгеноструктурными данными. Их характеристики обсуждались в пункте 3.1.4. Бордовые матовые участки поверхности кристалла полийодида тиазолохинолиния **6c** демонстрирует спектральные характеристики типичного трийодида, причем значения волновых чисел симметричного и антисимметричного колебаний близки к таковым для соответствующего кристаллического трийодида **6b**. Полосы в области 122 см^{-1} и 165 см^{-1} в этом случае практически исчезают: интенсивность полосы связанного йода примерно в 20 раз меньше, чем полоса симметричного колебания трийодида в области 113 см^{-1} . Такие спектральные изменения на различных участках поверхности образца подтверждает возможность потери йода с поверхности кристалла полийодидов комплексного строения и частичного его перехода в соответствующий трийодид при его старении.

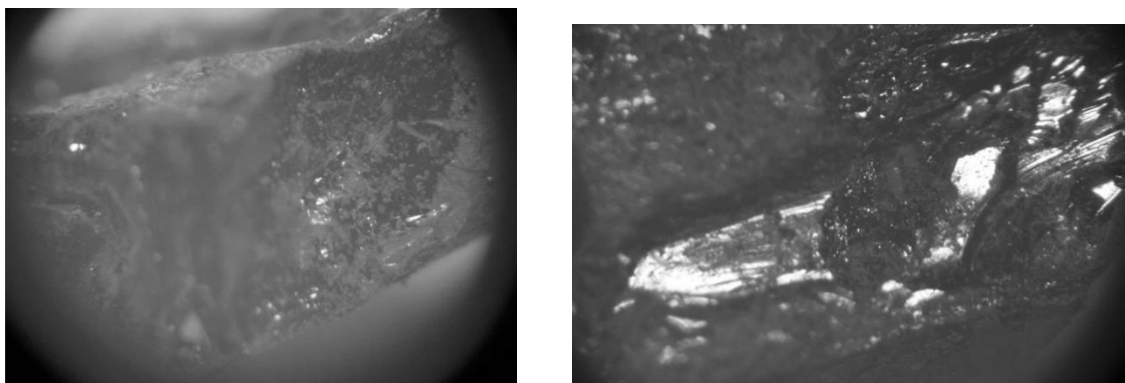


Рис. 3.29 – Внешний вид кристалла полийодида тиазолохинолина **6c** под оптическим микроскопом: слева – увеличение 5 раз, справа – 20 раз. Блестящие участки соответствуют структуре аниона $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ по данным рентгеноструктурного анализа, а матовые – продукту его разложения до I_3^-

Таким образом, полученные данные подтверждают возможность перехода высших полийодидов в более термодинамически устойчивые три- и монойодиды при длительном хранении монокристаллов.

3.2.6 Сравнение теоретических и экспериментальных спектральных характеристик в ряду полийодидов различного состава

Для ряда полийодидов различного состава был произведен теоретический расчет спектров комбинационного рассеяния, обобщение полученных результатов представлено в табл. 3.9.

Полученные спектральные данные (табл. 3.9) хорошо согласуются с экспериментальными: для валентного симметричного колебания трийодида максимальная разница составляет 6 см^{-1} , для антисимметричного колебания – 12 см^{-1} , для полосы связанного молекулярного йода – 10 см^{-1} . В большинстве случаев расчетное волновое число оказывается выше наблюдаемого в эксперименте.

При рассмотрении теоретических спектральных характеристик тетраметиламмония пентайодида **1c** видно, что максимальная интенсивность

расчетных спектров наблюдается в низкочастотной области в районе полос колебаний связей I–I в анионе (рис. 3.30). Полученные теоретические волновые числа хорошо согласуются с экспериментальными, разница между расчетом и экспериментом для полос антисимметричного и симметричного колебания внешних атомов йода составляет 8 и 10 см⁻¹ соответственно. Выбранный метод расчета несколько недооценивает взаимодействие между полийодидными субъединицами I₂...Г...I₂ и переоценивает ковалентную связь I–I в I₂, что приводит к сдвигу расчетных волновых чисел в более высокочастотную область, однако относительная разница между максимумами двух наблюдаемых полос колебания связанного йода сохраняется.

Табл. 3.9 – Расчетные моды колебаний, активные в КР-спектре и включающие смещения атомов йода в пространстве

Тип колебания	ω_{calc} , расчет, см ⁻¹	ω_{exp} , эксперимент, см ⁻¹	$\Delta = (\omega_{\text{exp}} - \omega_{\text{calc}})$ см ⁻¹
Пентайодид тетраметиламмония 1c			
$\nu_{\text{asym}}(\text{I}_2)$	151	143	-8
$\nu_{\text{sym}}(\text{I}_2)$	165	155	-10
Трийодид аллилуротропиния 4b			
δI_3^-	76	–	–
$\nu_{\text{sym}} \text{I}_3^-$	119	114	-5
$\nu_{\text{asym}} \text{I}_3^-$	146	127	-19
Трийодид тиазолохинолиния 6b			
δI_3^-	55	52	-3
$\nu_{\text{sym}} \text{I}_3^-$	113	113	0
$\nu_{\text{asym}} \text{I}_3^-$	141	137	-4
Полийодид I₃⁻...I₂...I₃⁻ оксазинохинолиния 8b			
$\nu_{\text{sym}} \text{I}_3^-$	115	113	-2
$\nu_{\text{asym}} \text{I}_3^-$	142	134	-8
$\nu(\text{I}_2)$	168	172	+4
Полийодид I₃⁻...I₂...I₃⁻ тиазолохинолиния 6c			
$\nu_{\text{sym}} \text{I}_3^-$	114	108	-6
$\nu_{\text{asym}} \text{I}_3^-$	134	122	-12
$\nu(\text{I}_2)$	165	165	0
Асимметричный трийодид Г...I₂ 10b			
$\nu(\text{I}_2)$	148	149	+1

Более подробно следует остановиться на теоретических спектральных характеристиках тетраметиламмония пентайодида **1c** в связи с известной для него проблемой зависимости получаемых КР-спектров от условий получения [106]. В полученном нами экспериментальном спектре при минимальной мощности лазера с длиной волны 633 нм и в расчетном спектре наблюдаются только две полосы симметричного 155 см^{-1} и антисимметричного 143 см^{-1} колебания внешней пары атомов йода.

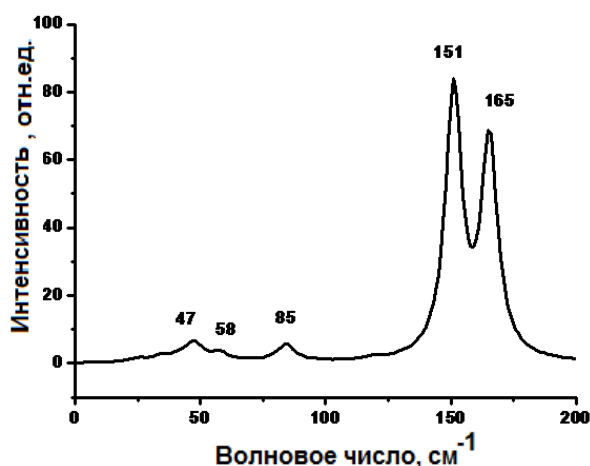


Рис. 3.30 – Расчетный КР-спектр тетраметиламмония пентайодида **1c** в низкочастотной области

Однако относительные интенсивности этих двух полос отличаются в расчете и эксперименте: в расчете более интенсивной оказывается полоса с меньшим волновым числом, а в эксперименте – наблюдается обратное соотношение. Расчетный спектр показывает отсутствие моды колебания в пентайодид-анионе в области 113 см^{-1} . Этот факт подтверждает, что экспериментально наблюдаемая в определенных условиях эксперимента полоса колебания в области 113 см^{-1} [106] не соответствует колебаниям в пентайодид-анионе и является, скорее всего, результатом частичного изменения структуры аниона под действием лазерного излучения или примеси в образце соответствующего трийодида.

Таким образом, характеристики полученных расчетных КР-спектров полийодидов не только надежно воспроизводят эксперимент для различных

стехиометрий анионов, но и могут быть использованы для сопоставления с экспериментальными спектрами, в задачах идентификации связанного молекулярного йода в составе полийодидов сложного строения, а также в спорных случаях для идентификации неоднозначных полос в экспериментальных КР-спектрах нестабильных соединений.

3.2.7 Особенности межмолекулярных взаимодействий в трийодид-анионах различных типов с использованием функций на основе расчетной электронной плотности

Рассмотрим различия в межмолекулярных взаимодействиях по данным распределения расчетной деформационной электронной плотности и функции локализации электронов в структурах, содержащих практически симметричный трийодид-анион, вовлеченный в галогенное связывание (**9b**), трийодид-анион с небольшой асимметрией связей и практически не участвующий в межмолекулярных взаимодействиях (**6b**) и анион I_3^- в составе полийодида комплексного строения $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ (**6c**).

Анализ особенностей межмолекулярных взаимодействий внутри трийодид-аниона в трийодиде **6b** и в составе аниона $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ **6c** можно провести на основе рис. 3.31, показывающего распределение деформационной электронной плотности в плоскости полийодид-анионов.

При сравнении распределения деформационной ЭП трийодида тиазолохинолиния **6b** и полийодида $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ **6c** видно отличие связей в трийодид-анионе от таковых в молекулярном йоде, при этом сам трийодид-анион в структуре **6b** достаточно изолирован и практически не участвует в межмолекулярных взаимодействиях. Существенных различий между короткой и длинной связью I–I внутри аниона не наблюдается. Для двух соседних трийодид-анионов (рис. 3.31, слева) видно, что области концентрации ЭП обоих анионов направлены практически друг на друга, что

подтверждает достаточно дальнейшее расположение их друг от друга за счет отталкивающего эффекта электронных оболочек.

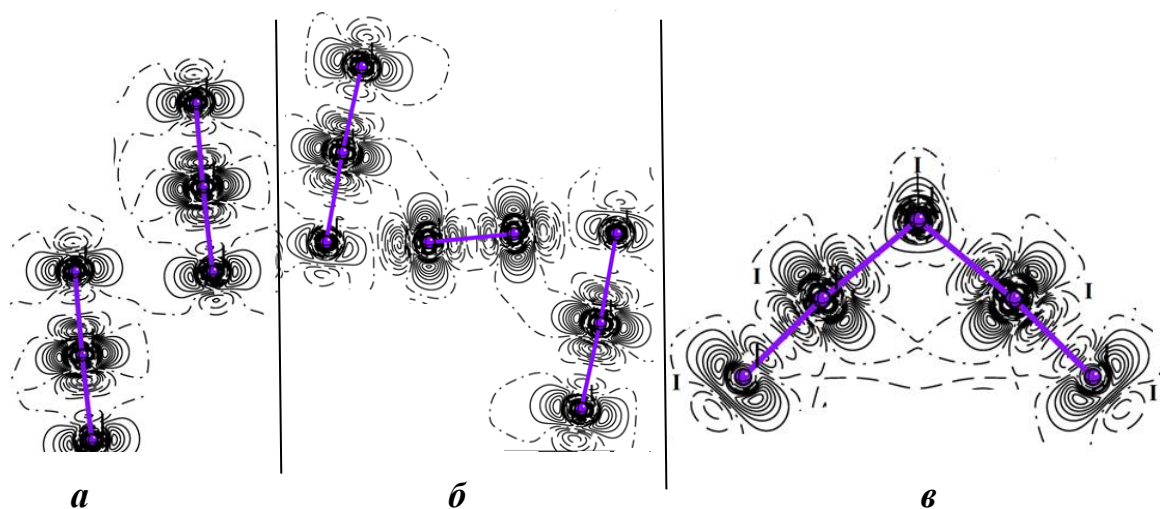


Рис. 3.31 – Деформационная электронная плотности в плоскости анионов в структурах тиазолохинолина трийодида **6b** (a), полийодида $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ **6c** (б) и тетраалкиламмония пентайодида **1c** $I_2 \dots I \dots I_2$ (в). Диапазон рассматриваемых значений от -0.03 до 0.03 с шагом 0.002 ат.ед.

Трийодид в составе аниона $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ в структуре тиазолохинолина **6c** уже имеет некоторую асимметрию связей в нем, а концевой атом, участвующий во взаимодействии с I_2 , имеет значительно обедненные области концентрации электронной плотности. Взаимодействие $I_3^- \dots I_2$ является типичной галогенной связью, так как области концентрации электронной плотности концевой атома трийодида направлены прямо на область σ -дырки, расположенной на продолжении связи I–I в I_2 . Такое расположение удовлетворяет геометрическому критерию определения галогенной связи [71] и относится к типу II по классификации [72].

3.2.8 Взаимосвязь экспериментальных структурных характеристик и дескрипторов на основе расчетной электронной плотности

Различия в особенностях электронных характеристик связей в полийодид-анионах различной стехиометрии можно продемонстрировать на основе распределения функции локализации электронов (ELF) (рис. 3.32). Она используется в качестве индикатора расположения электронных пар. ELF, являясь нормированной функцией, заключена в промежутке от 0 до 1, верхнему пределу соответствует состояние локализованных электронных пар, значению 0.5 соответствует состояние однородного электронного газа, а значения, близкие к 0, наблюдаются для областей между электронными парами с высокой плотностью кинетической энергии [155].

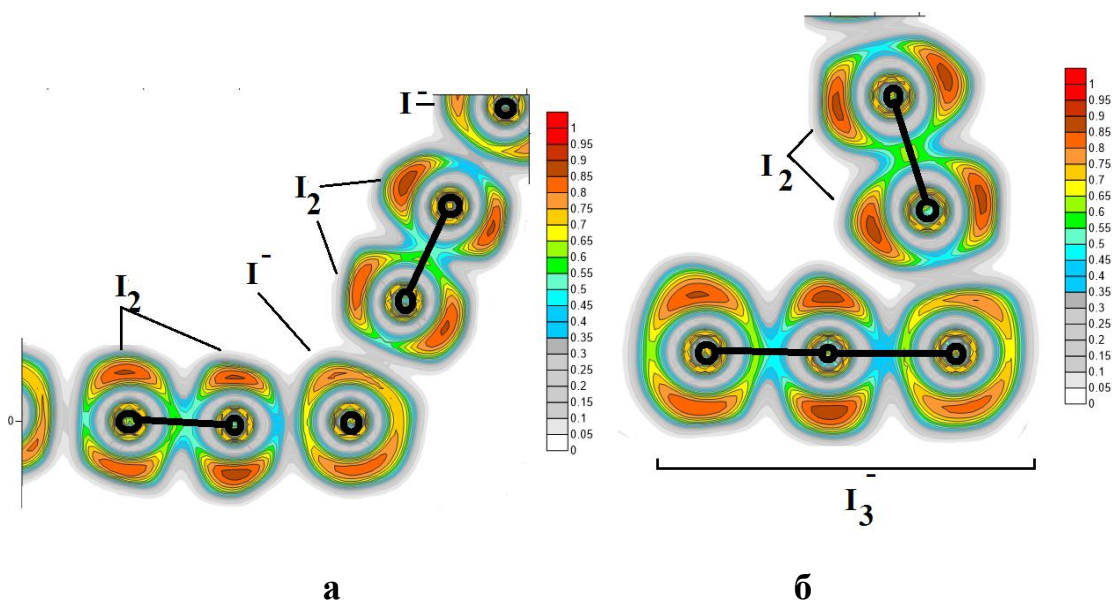


Рисунок 3.32 – Распределение функции локализации электронов (ELF) в плоскости анионов: а) $I_2 \dots I^-$ фрагмент в структуре асимметричного трийодида 5-хлороксазинохолиния **10b**, б) в анионе $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ в полийодиде тиазолохолиния **6c**.

В анионе $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ **6c** (рис. 3.32, б) видна деформация областей концентрации ЭП концевых атомов трийодид-аниона, вовлеченного в галогенную связь – нековалентное взаимодействие, в котором атом галогена выступает в роли акцептора электронной плотности. В структуре асимметричного трийодида $I_2 \dots I^-$ 5-хлороксазинохолиния **10b** (рис. 3.32, а) выявлены принципиальные отличия от I_3^- аниона в составе структуры **6c**

достаточно близкими между собой длинами связи (рис. 6, б). Электронные характеристики соединения **10b** находятся в согласии с его экспериментальными термическими и спектральными свойствами, которые демонстрируют характерные черты, вызванные наличием в составе аниона связанного молекулярного йода. В литературе известна зависимость волнового числа колебания связанного молекулярного йода от длины связи I-I [226, 227]. Линейная часть этой корреляции ограничена условным значением длины связи в 2.86 Å [2], выше которого наблюдается большой разброс экспериментальных спектральных данных в связи с образованием сильной связи в комплексах типа D-I-I [1]. Однако для трийодидов ранее не была обнаружена взаимосвязь наблюдаемых волновых чисел от длин связей в анионе, их среднего значения или суммы.

В связи с этим, актуальной остается задача классификации полийодидов с пограничными длинами связей для выяснения, относятся ли они к полийодидам со связанным молекулярным йодом или к трийодидам. Одним из подходов к решению этой задачи может быть поиск корреляции между экспериментальными волновыми числами и дескрипторами на основе расчетной электронной плотности. Был проанализирован массив экспериментальных спектральных данных для объектов исследования и нейтральных комплексов йода (табл. 3.8).

Показано, что зависимость волнового числа полосы колебаний связанного йода от значений ELF в критической точке ЭП для связи I-I (рис. 3.33) не является функциональной, так как области величин ELF вблизи значения 0.5 по оси X соответствует два набора волновых чисел по оси Y. В этой области волновых чисел расположены полосы симметричного колебания трийодидов при 108–116 см⁻¹ и нейтральных комплексов йода при 145–152 см⁻¹.

Таблица 3.8 – Спектральные и структурные характеристики нейтральных комплексов молекулярного йода с N-, S-содержащими гетероциклами из обучающей выборки

Рефкод	$\nu_{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$	$D(\text{I-I})_{\text{exp}}, \text{Å}$	$D(\text{S-I})_{\text{exp}}, \text{Å}$	Литература
WURGEW	104.0	3.031	2.545	[228]
BIMMEP	135.0	2.808	2.716	[229]
DIJYUR	135.4	2.950	2.658	[230]
EGEREO	141.0	2.991	2.593	[228]
PEJKIY	145.0	2.823	2.715	[108]
DAYBOU	146.0	2.812	2.755	[231]
XOVRIJ	147.0	2.877	2.729	[232]
HAFLEG	148.9	2.861	2.634	[233]
HAFLAC	150.9	2.826	2.780	
KUWDEL	152.0	2.817	2.748	[234]
KUWDOV	158.0	2.802	2.773	
TIJLUU	160.0	2.778	2.823	[235]
DAXXOQ	160.5	2.791	2.808	[109]

Граничным значением по оси X является величина $\text{ELF}=0.5$, отражающая переход в область повышенной вероятности нахождения электронной пары в критической точке связи I–I по сравнению с однородным электронным газом. Граничным значением по оси Y, ниже которого теряется линейный характер зависимости экспериментальных спектральных характеристик от расчетных электронных является величина 150 cm^{-1} . Условная граница при 150 cm^{-1} соответствует величине расчетной ЭП выше 0.050 ат. ед. и ELF выше 0.55 ат. ед. и определяет линейную область зависимости волновых чисел от расчетных дескрипторов для структур типа I–I...D, аналогично известной зависимости от длин связи.

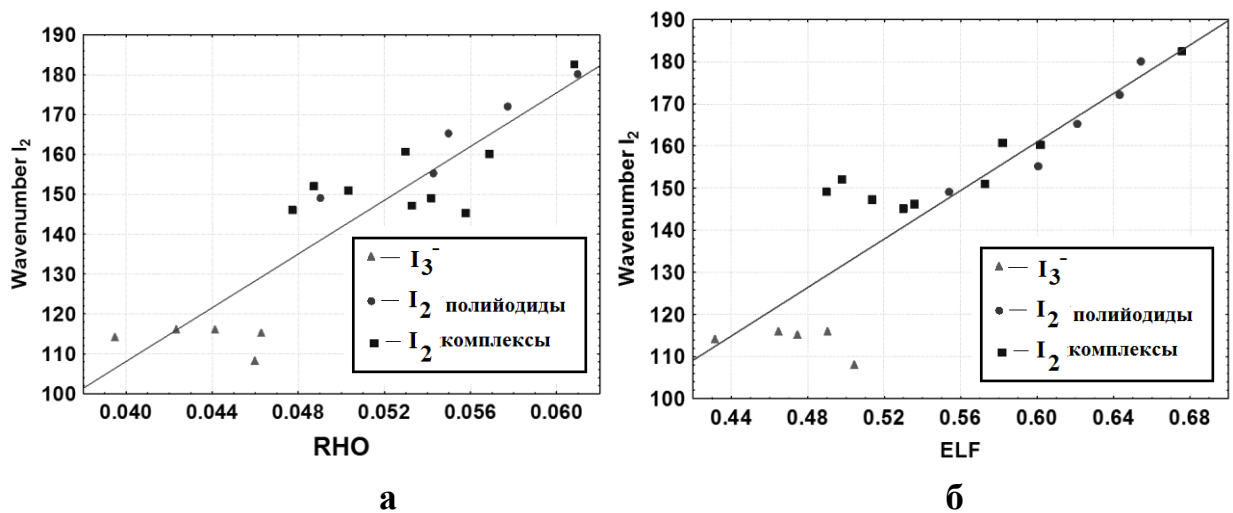


Рисунок 3.33 – Экспериментальные волновые числа валентного колебания I–I в I_2 и I_3^- и значения: а) электронной плотности $\rho(r_b)$; б) ELF в критической точке связи I–I.

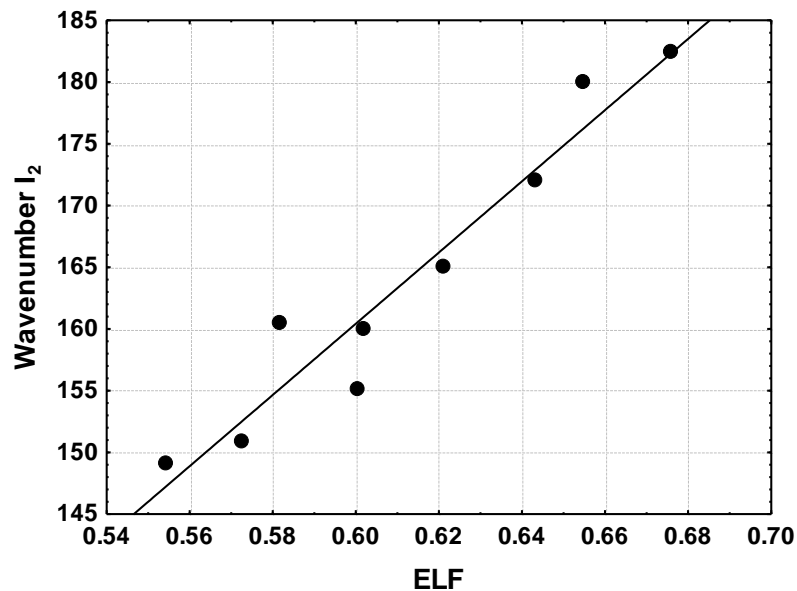


Рисунок 3.34 – Взаимосвязь экспериментального волнового числа полосы колебания в молекулах I_2 в зависимости от их степени вовлечения в галогенную связь ($R^2 = 0.928$)

Таким образом, на основе сравнения расчетных и экспериментальных данных, можно провести границу, позволяющую разделить трийодид-анионы и молекулярный йод в составе полийодид-анионов. В качестве информативного критерия выступает значение ELF в критической точке ЭП для связи I–I выше 0.5.

Перекрытие диапазонов по оси X, аналогичного описанному для функции ELF, для расчетной электронной плотности не наблюдается. Для зависимости волнового числа от значения ЭП в критической точке связи I–I граничным значением, разделяющим выборки трийодидов и соединений, содержащих связанный молекулярный йод, является величина 0.048 ат. ед.

Таким образом, на основе сравнения расчетных и экспериментальных данных, можно провести границу, позволяющую разделить трийодид-анионы и молекулярный йод в составе полийодид-анионов. В качестве классифицирующего критерия выступает значение ELF в критической точке связи I–I выше 0.5.

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 3.2

1. Методами КР-спектроскопии на примере полийодида тиазолохинолиния **6c** показана возможность потери молекулярного йода из монокристалла полийодида комплексного строения $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$ при его хранении на воздухе и превращении в соответствующий более устойчивый трийодид.
2. На основе анализа трийодидов, участвующих в слабых ненаправленных взаимодействиях (группа I), галогенных связях с атомами йода в катионе (группа II) и с молекулярным йодом (группа III) показано, что только для группы III наблюдаются изменения в наблюдаемых спектральных характеристиках, вызванные участием трийодид-аниона в межмолекулярных взаимодействиях. В этом случае наблюдается увеличение относительной интенсивности полосы антисимметричного колебания трийодид-аниона.
3. КР-спектры в поляризованном свете позволили получить информацию о расположении полийодидных субъединиц в объеме кристалла для структур трийодида тиазолохинолиния **6b** и полийодида комплексного строения с оксазинохинолиниевым катионом **8b**. Для структуры **8b** на основе зависимости интенсивности полос колебаний от угла поворота кристалла в

поляризованном свете определен угол между субъединицами $I_3^- \dots I_2$ и плоскостное строение зигзагообразного аниона $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$.

4. КР-спектры пентайодида тетраметиламмония **1с** при низкой мощности лазера с длиной волны 633 нм позволили получить спектры, согласующиеся с литературными данными, полученными с помощью более длинноволнового лазера 1064 нм, и ожидаемыми полосами колебаний исходя из структуры аниона $I_2 \dots \Gamma \dots I_2$. Совокупность полученных экспериментальных и теоретических данных о спектре соединения **1с** позволяет считать описанную ранее в литературе полосу при 113 см^{-1} как полосу трийодид-аниона, образующегося при разложении пентайодид-аниона под действием лазерного излучения.

5. Найдена взаимосвязь экспериментальных волновых чисел симметричного колебания трийодид-аниона и связанного молекулярного йода со значением функции локализации электронов (ELF) в критической точке связи $I \dots I$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

- По данным синхронного термического анализа и масс-спектрометрии продуктов разложения установлено, что в халькогеназоло(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.
- 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.
- В ряду халькогеназоло(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 разложения, чем для соответствующего монойодида; для моно- и трийодида 5,7-дийод-оксазинохинолиния наблюдается одинаковая температура плавления и начала процесса разложения.
- Проявление нетипичных для трийодидов физико-химических свойств в кристалле 5-хлороксазинохинолиния трийодида: испарение йода без разложения органического катиона, температура плавления и начала разложения ниже 120 °С, наличие полосы колебания связанного йода в спектре комбинационного рассеяния, связано с экстремально асимметричными длинами связей в анионе 2.871 Å и 3.005 Å.
- 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.

- 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.

5. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

DFT Теория функционала плотности

SCF Самосогласованное поле

КР Комбинационное рассеяние

ЭП электронная плотность

ЭСР электростатический потенциал

ELF Electron localization function – Функция локализации электронов

6. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

-
- 1 Stegemann, H. Room temperature molten polyiodides / H. Stegemann, A. Rohde, A. Reiche [и др.] // *Electrochimica acta.* – 1992. – 37. – 3. – P. 379–383.
 - 2 Tebbe, K.-F. Untersuchungen an Polyhalogeniden. XXII [1]. Dimethyldiphenylammoniumpolyiodide $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})\text{I}_n$ mit $n = 3, 13/3, 6, 8$: Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines Triiodids $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})\text{I}_3$, Tridecaiodids $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})_3\text{I}_{13}$, Dodecaiodids $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})_2\text{I}_{12}$ und Hexadecaiodids $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})_2\text{I}_{16}$ / K.-F.Tebbe, T.Gilles // *Z.Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – 622. – 138.
 - 3 Welton, T. Room-temperature ionic liquids / T. Welton // *Chem. Rev.* – 1999. – 99. – P. 2071–2084.
 - 4 Freemantle, M. An introduction to ionic liquids / M. Freemantle – Royal Society of Chemistry, 2009.
 - 5 Raabe, G. Thermodynamical and structural properties of imidazolium based ionic liquids from molecular simulation / G. Raabe, J. Köhler // *J. Chem. Phys.* – 2008. – 128. – 15. – P. 154509.
 - 6 Estager, J. Halometallate ionic liquids / J. Estager, J.D. Holbrey, M. Swadźba-Kwaśny // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – 43. – P. 847.
 - 7 MacFarlane, D.R. Energy applications of ionic liquids / D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howle, G.D. Ellio, J.H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C.A. Angell // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – 7. – P. 232.
 - 8 Hallett, J.P. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. Part 2 / J. P. Hallett, T. Welton // *Chem. Rev.* – 2011. – 111. – P. 3508.
 - 9 Freudenmann, D. Ionic liquids: new perspectives for inorganic synthesis? / D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – 50. – P. 11050.
 - 10 Le Bideau, J. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials / J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – 40. – P. 907.

-
- 11 Yamanaka, N. Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Imidazolium-Type Ionic Liquid Crystal Systems as Effective Electrolytes / N. Yamanaka, R.Kawano, W.Kubo [и др.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – 111. – P. 4763–4769.
- 12 Kong, F.-T. Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells / F.-T. Kong, S.-Y. Dai, K.-J. Wang // *Advances in OptoElectronics.* –2007. – Article ID 75384. – 1–13.
- 13 O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Gratzel // *Nature.* – 1991. – 353. – P. 737–740.
- 14 Yum, J.-H. Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells / J.-H. Yum, E. Baranoff, S. Wenger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel // *Energy and Environmental Science.* – 2011. – 4. – 3. – P. 842–857.
- 15 Andrade, L. Dye-sensitized solar cells: an overview / L. Andrade, H.A. Ribeiro, A. Mendes // *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry.* – 2011. – 1–20.
- 16 Mehmood, U. Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells / U. Mehmood, S. Rahman, K. Harrabi, I.A. Hussein, B.V.S. Reddy // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2014. – Article ID 974782. – 1–12.
- 17 Wu, J. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells / J. Wu, Z. Lan, S. Hao et al. // *Pure and Applied Chemistry.* – 2008. – 80. – 11. – P. 2241–2258.
- 18 Gerrit, B. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells / B. Gerrit, H. Anders // *Accounts of Chemical Research.* – 2009. – 42. – 11. – P.1819–1826.
- 19 He, J. Highly polarizable triiodide anions (I₃⁻) as cross-linkers for coordination polymers: closing the semiconductive band gap / J. He, P. Cao, C. Wu, J. Huang, J. Huang, Y. He, L. Yu, M. Zeller, A.D. Hunter, Z. Xu // *Inorg. Chem.* – 2015. – 64. – P. 6087–6089.
- 20 Fei, Z. A supercooled imidazolium iodide ionic liquid as a low-viscosity electrolyte for dye-sensitized solar cells / Z.Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein,

W.H. Ang, S.M. Zakeeruddin, M.Grätzel, P.J. Dyson // *Inorg. Chem.* – 2006. – 45. – 26. – P. 10407–10409.

21 Merrigan, T.L. New fluoros ionic liquids function as surfactants in conventional room temperature ionic liquids / T.L. Merrigan, E.D. Bates, S.C. Dorman, J.H. Davis Jr. // *Chemical Communications.* – 2000. – P. 2051–2052.

22 Abate, A. Dimensional encapsulation of $\Gamma \dots I_2 \dots \Gamma$ in an organic salt crystal matrix / A. Abate, M. Brischetto, G. Cavallo [и др.] / *Chem. Commun.* – 2010. – 46. – P. 2724.

23 Huo, Z. Low molecular mass organogelator based gel electrolyte with effective charge transport property for long-term stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells / Z. Huo, S. Dai, C. Zhang, F. Kong, X. Fang, L. Guo, W. Liu, L. Hu, X. Pan, K. Wang // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – 112. – 41. – P. 12927-33.

24 Dahms, H. Electronic conduction in aqueous solution / H. Dahms // *J. Phys. Chem.* – 1968. – 72. – P. 362.

25 Ruff, I. Transfer diffusion. I. Theoretical / I. Ruff, V.J. Friedrich // *J. Phys. Chem.* – 1971. – 75. – P. 3297.

26 Papageorgiou, N. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications / N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – 143. – P. 3099-3108.

27 Wang, P. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells / P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel // *J. Am. Chem.Soc.* – 2003. – 125. – P. 1166-1167.

28 Thorsmølle, V.K. Extraordinarily efficient conduction in a redox-active ionic liquid / V.K. Thorsmølle, G. Rothenberger, D. Topgaard, J.C. Brauer, D.-B. Kuang, S.M. Zakeeruddin, B. Lindman, M. Grätzel, J.-E. Moser // *Chem.phys.chem.* – 2011. – 17. – 12. – P. 145-149.

-
- 29 Grotthuss, C.J.T. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique / C.J.T. de Grotthuss // *Ann. Chim.* – 1806. – 58. – P. 54–73.
- 30 Mohammed, O.F. Sequential Proton transfer through water bridges in acid-base reactions / O.F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines, E.T.J. Nibbering // *Science.* – 2005. – 310. – P. 83-86.
- 31 Metrangolo, P. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry / P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – 47. – P. 6114 – 6127.
- 32 Shigekazu, K. The Band Structure of Tetramethylammonium Pentaiodide / K.Shigekazu, M. Hiroshi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1966. – 39. – 4. – P. 736–741.
- 33 Yanagida, S. Molecular orbital-based verification of conductivity of tetramethylammonium pentaiodide and pentaiodide-based electrolytes in dye-sensitized solar cells / S. Yanagida, S. Yanagisawa, H.Segawa // *Journal of the electrochemical society.* –2015. – 162. – 10. –P. E263–E270 .
- 34 Kawai, S. Semiconducting properties of tetramethylammonium polyiodides and the irradiation effect / S. Kawai, R. Kiriyaama, M. Uchida, S. Kusabayashi, H. Mikawa // *Bull. Chem.Soc. Jpn.* –1965. – 38. – P. 799–805.
- 35 Punyani, S. Iodine based water disinfection: A review / S. Punyani, P. Narayana, H. Singh, P. Vasudevan // *J. of scientific and industrial research.* – 2006. – 65. – P. 116–120.
- 36 Water quality and treatment: Handbook of public water supplies – New York, 1971.
- 37 Lawrence, C. Iodophors as disinfectants / C. Lawrence, C. Carpenter // *J. Am. Pharm. Assoc.* – 1957. – 46. – 500–505.
38. Taylor, S. New water disinfectant: an insoluble quaternary ammonium resin – triiodide combination that releases bactericide on demand / S. Taylor, L. Fina, J. Lambert // *Appl. Microbiology.* – 1970. – 20. – 720–722.

-
- 39 Atwater, J. Numerical simulation of iodine speciation in relation to water disinfection aboard manned spacecraft / J. Atwater, R. Sauer, J. Schultz // *Journal of environmental science and health. Part A, environmental science and engineering & toxic and hazardous substance control.* – 1996. – A.31. –8. – 1965–1979.
- 40 Jorgensen, S. M. Ueber Einige Anorganische Superjodide / S.M. Jorgensen // *J. Prakt. Chem.* – 1870. – V. 2. – P. 347.
- 41 Mooney, R. C. L. The Configuration of the Triiodide Group in Ammonium Triiodide Crystals / R.C.L. Mooney // *Z. Kristallogr.* – 1935. – V. 90. – P. 143
- 42 Svensson, Per H. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems / Per H. Svensson, L. Kloo // *Chemical Reviews.* – 2003. – Vol. 103. – 5. – P. 1649 – 1684.
- 43 Allen, F. H. The Cambridge Structural Database: A quarter of a million crystal structures and rising / F. H. Allen // *Acta Crystallogr., Sect. B.* – 2002. – 58. – P. 380–388.
- 44 Groom, C. R. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Cryst.* – 2016. – B72. –P. 171–179.
- 45 Aragoni, M.C. The nature of the chemical bond in linear three-body systems: from I_3^- to mixed chalcogen/halogen and trichalcogen moieties / M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini // *Bioinorg Chem Appl.* – 2007. – 17416.
- 46 Martin, L. Contrasting crystal packing arrangements in triiodide salts of radical cations of chiral bis(pyrrolo[3,4-d])tetrathiafulvalenes / L. Martin, S. Yang, A.C. Brooks, P.N. Horton [и др.] // *CrystEngComm.* – 2015. – 17. –P. 7354–7362.
- 47 Groenewald, F. Extensive theoretical investigation: influence of the electrostatic environment on the $I_3^- \dots I_3^-$ anion–anion interaction / F. Groenewald, C. Esterhuysen, J. Dillen // *Theor Chem Acc.* – 2012. – 131. – P. 1281.
- 48 Yin, Z. Iodine release and recovery, influence of polyiodide anions on electrical conductivity and nonlinear optical activity in an interdigitated and interpenetrated

bipillared-bilayer metal-organic framework / Z.Yin, Q.-X.Wang, M.-H. Zeng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134. – P. 4857–4863.

49 Alvarez, S. The mechanism of electrical conductivity along polyhalide chains / S. Alvarez, J.Novoa, F. Mota // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – 132. – P. 531–534.

50 Zeng, M.-H. Rigid pillars and double walls in a porous metal-organic framework: single-crystal to single-crystal, controlled uptake and release of iodine and electrical conductivity / M.-H. Zeng, Q.-X. Wang, Y.-X. Tan, S. Hu, H.-X. Zhao, L.-S. Long, M. J. Kurmoo // *Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132. – P. 2561–2563.

51 Herbstein, F.H. The polyiodide salts: Pyridinium pentaiodide; β -naphthylammonium pentaiodide; and N-methyl- γ -picolinium heptaoidide. Structures with channel inclusion features / F.H. Herbstein, G.M. Reisner, W.Schwotzer // *Journal of inclusion phenomena.* – 1985. – 3. – 2. – P. 173–182.

52 Dong, T.-Y. Physical properties of interannular bridged ferrocenophanium salts: structural, NMR, EPR and Mössbauer studies / T.-Y. Dong, H.-M. Lin, M.-Y. Hwang [и др.] // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – Vol. 414. – P. 227.

53 Akutagawa, T. Linear Pentaoidide in the Radical Cation Salt of a Tetrathiafulvalene Bisannulated Macrocyclic / T. Akutagawa, Y. Abe, Y.-I. Nezu [и др.] // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37. – P. 2330.

54 Svensson, P.H. Dimensional caging of polyiodides / P.H. Svensson, M. Gorlov, L. Kloo // *Inorg.Chem.* – 2008. – 47. – P. 11464.

55 Tebbe, K.-F. Über Ethylmethyldiphenylammoniumpolyiodide $(\text{EtMePh}_2\text{N})\text{I}_x$ mit $x = 3, 5$: Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines Triiodids $(\text{EtMePh}_2\text{N})\text{I}_3$ und eines Pentaoidids $(\text{EtMePh}_2\text{N})\text{I}_5$ / K.-F. Tebbe, R. Loukili // *Z.Anorg.Allg.Chem.* – 1999. – 625. – P. 820.

56 Tebbe, K.-F. Über das Dimethyl(n-propyl)phenylammoniumtriiodid $n\text{-PrMe}_2\text{PhNI}_3$ und die Reihe der Dimethyl(isopropyl)phenylammoniumpolyiodide $i\text{-PrMe}_2\text{PhNI}_x$ mit $x = 3, 5, 7, 8, 9$ / K.-F. Tebbe, R. Loukili // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – 624. – P. 1175.

-
- 57 Filguieras, C.A.L. Tetra-methyl-ammonium pentaiodide / C.A.L. Filguieras, A. Horn Junior, J. M. S. Skakle [и др.] // Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online. – 2001. – 57. – P. o338.
- 58 Pantenburg, I. Isolated pentaiodide anions in [K(18-crown-6)]I₅ / I. Pantenburg, I. Müller // Acta Cryst. – 2003. – C59. – m427–m428.
- 59 Poli, R. The first discrete structure for the heptaiodide ion / R.Poli, J. C. Gordon, R. K. Khanna, P. E. Fanwick // Inorg. Chem. – 1992. – 31. – 14. – P. 3165–3167.
- 60 Tebbe, K.-F. Untersuchungen an Polyhalogeniden. XXVI [1]. Über N-Propylurotropiniumpolyiodide UrPrI_x mit $x = 5$ und 7 : Strukturelle Charakterisierung eines Pentaiodids und eines Heptaoidids / K.-F.Tebbe, K.Nagel // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – 622. – P. 1323.
- 61 Stoeger, V. Darstellung, Kristallstruktur und Überstrukturanalyse von $\text{Tl}_6\text{PbI}_{10}$ / V. W. Stoeger, H. Schultz, A. Z. Rabenau // Anorg. Allg. Chem. – 1977. – 432. – 5.
- 62 Nelyubina, Y.V. Unexpected “amphoteric” character of the halogen bond: the charge density study of the co-crystal of N-methylpyrazine iodide with I₂ / Y.V. Nelyubina, M.Yu. Antipin, D.S. Dunin [и др.] // Chem. Commun. – 2010. – 46. – P. 5325–5327.
- 63 Grafe-Kavoosian, A. Studies on Polyhalides, XXXVI. On the Octaoidide Ion I₈²⁻: Preparation and Crystal Structure of [(Crypt-2.2.2)H₂]₂I₈, of [Ni(phen)₃]₂I₈·2CHCl₃ and of the (N-alkylurotropinium)octaoidides (UrR)₂I₈ with R = methyl and ethyl / A. Grafe-Kavoosian, S. Nafepour, K. Nagel, K.-F. Tebbe // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. – 1998. – 53. – P. 641.
- 64 Tebbe, K.-F. Untersuchungen an Polyhalogeniden. XXVII. Über Tetra(n-propyl)ammoniumpolyiodide (n-Pr₄N)I_n mit $n = 3, 5, 7$: Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines Trioidids (n-Pr₄N)I₃, eines Pentaoidids (n-Pr₄N)I₅ und eines Heptaoidids (n-Pr₄N)I₇ / K.-F. Tebbe, T. Gilles // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – 622. – P. 1587.

-
- 65 Herbstein, F.H. The crystal structures of the polyiodide salts (phenacetin)₂·HI₅ and (theobromine)₂·H₂I₈ / F.H. Herbstein, M.Kapon // Philosophical Transactions for the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1979. – 29. – 1379. – P. 199–218.
- 66 Reiss, G.J. Crystal engineering of a new layered polyiodide using 1,9-diammoniononane as a flexible template cation / G.J. Reiss, J.S. Engel // Z. Naturforsch. – 2004. – 59b. – P. 1114 – 1117.
- 67 Robertson, K. N. Polyhalide anions in crystals. Part 2. Asymmetry and N-H...I bonding: triiodides of the Me₂NH₂⁺, Ph₂⁺, tropanium, 3-propanediammonium, N=Me=piperazinium(²⁺), and N,Nf-Me₂-piperazinium(²⁺) cations / K. N. Robertson, T. S. Cameron, O. Knop // Can. J. Chem. – 1996. – 74. – P. 1572–1591.
- 68 Murray, J. S. Molecular surface electrostatic potentials on the analysis of non-hydrogen-bonding noncovalent interactions / J. S. Murray, K. Paulsen, P. Politzer // Proc. Indian Acad. Sci. Ser. Chim. – 1994. – 106. – P. 267–275.
- 69 Politzer, P. σ-Hole bonding and hydrogen bonding: Competitive interactions / P. Politzer, J. S. Murray, P. Lane // Int. J. Quant. Chem. – 2007. – 107. – P. 3046–3052.
- 70 Politzer, P. Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction / P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark // Phys Chem Chem Phys. – 2010. – 12. – P. 7748–57.
- 71 Desiraju, G.R. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) / G.R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo [и др.] // Pure Appl. Chem. – 2013. – 85. – 8. – P. 1711–1713.
- 72 Desiraju, G. R. The nature of halogen...halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms? / G. R. Desiraju, R. Parthasarathi // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – 111. – P. 8725.

-
- 73 Bartashevich, E.V. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds / E.V. Bartashevich, V.G. Tsirelson // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. – 83. – 12. – P. 1181–1203.
- 74 Metrangolo, P. Halogen Bonding: A Paradigm in Supramolecular Chemistry / P. Metrangolo, G. Resnati // *Chem. Eur. J.* – 2001. – 7. – 12. – P. 2511 – 2519.
- 75 Fan, H. Halogen Bonding in Iodo-perfluoroalkane / H. Fan, J.K. Eliason, C. D. Moliva [и др.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – 113. – P. 14052–14059.
- 76 Yan, X.Q. Halogen bonding: a new retention mechanism for the solid phase extraction of perfluorinated iodoalkanes / X.Q. Yan, Q.J. Shen, X.R. Zhao, H.Y. Gao, X. Pang, W.J. Jin // *Anal Chim Acta.* – 2012. – 13. – 753. – P. 48-56.
- 77 Tristant, D. Theoretical study of polyiodide formation and stability on monolayer and bilayer graphene / D. Tristant, P. Puech, I.C. Gerber // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – 17. – 44. – P. 30045–51.
- 78 Tristant, D. Theoretical Study of Graphene Doping Mechanism by Iodine Molecules / Damien Tristant, P. Puech, I.C. Gerber // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – 119 (21). – P. 12071–12078.
- 79 Evans, G. Triiodide derivatization in protein crystallography / G. Evans, G. Bricogne // *Acta Cryst.* – 2003. – D59. – P. 1923–1929.
- 80 Noltemeyer, M. Topography of cyclodextrin inclusion complexes. 12. Structural chemistry of linear alpha-cyclodextrin-polyiodide complexes. X-ray crystal structures of alpha-cyclodextrin. Models for the blue amylose-iodine complex / M. Noltemeyer, W. Saenger // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – 102. – 8. – P. 2710–2722.
- 81 Papaioannou, J.C. AC-conductivity and Raman spectra of polyiodide inclusion compounds $(\beta\text{-cyclodextrin})_2 \cdot \text{KI}_7 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ and $(\beta\text{-cyclodextrin})_2 \cdot \text{LiI}_7 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ during the dehydration process / J.C. Papaioannou, V.G. Charalampopoulos, P. Xynogalas, K. Viras // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2006. – 67. – 7. – P. 1379–1386.

-
- 82 Charalampopoulos, V.G. Two interconverting pentaiodide forms in the cyclomaltohexaose (α -cyclodextrin) polyiodide inclusion complex with sodium ion: dielectric and Raman spectroscopy studies / V.G. Charalampopoulos, J.C. Papaioannou // *Carbohydr Res.* – 2007. – 342. – 14. – P. 2075-2085.
- 83 Charalampopoulos, V.G. An insight into the disorder properties of the α -cyclodextrin polyiodide inclusion complex with Sr^{2+} ion: dielectric, DSC and FT-Raman spectroscopy studies / V.G. Charalampopoulos, J.C. Papaioannou, K. Viras, H.S. Karayianni, G. Kakali // *Supramolecular Chemistry.* – 2010. – 22. – 9. – P. 499–510.
- 84 Charalampopoulos, V.G. Correlation of dielectric properties, Raman spectra and calorimetric measurements of β -cyclodextrin-polyiodide complexes (β -cyclodextrin)₂ · BaI₇ · 11H₂O and (β -cyclodextrin)₂ · CdI₇ · 15H₂O / V.G. Charalampopoulos, J.C. Papaioannou // *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics.* – 2005. – 103. – 19. – P. 2621–2631.
- 85 Bertolotti, F. Intermolecular bonding features in solid iodine / F. Bertolotti, A.V. Shishkina, A. Forni, G. Gervasio, A.I. Stash, V.G. Tsirelson // *Cryst. Growth Des.*, 2014. – 14. – 7. – P. 3587–3595.
- 86 Барташевич, Е.В. Три- и полийодиды комплексного строения продуктов иодциклизации 2-аллилтиохинолина / Е.В. Барташевич, И.Д. Юшина, Е.А. Вершинина [и др.] // *Журнал структурной химии.* – 2013. – 1. – 55. – с. 117–125.
- 87 Черновьянц, М.С. Органические комплексы йода: структурное и функциональное разнообразие / М.С. Черновьянц, И.В. Бурькин // *Известия Академии наук, серия химическая.* – 2009. – 58. – 9. – С. 1716–1728.
- 88 Kazheva, O.N. Molecular and crystal structure and stability of triiodides of quinolinium derivatives / O.N. Kazheva, G.V. Shilov, O.A. D'yachenko, M.S. Chernov'yants, Yu. A. Kirsanova, E.O. Lykova, I.E. Tolpygin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2007. – 52. – 4. – P. 562 – 566.

-
- 89 Chernov'yants, M.S. Spectroscopic and structural investigation of interaction product of 8-mercaptoquinoline with molecular iodine / M.S. Chernov'yants, Z.A. Starikova, A.O. Karginova, T.S. Kolesnikova, A.Yu. Tereznikov // *Spectrochimica Acta part A, Molecular and Biomolecular spectroscopy.* – 2013. – 115. – P. 861–865.
- 90 P.K. Hon, T.C.W. Mak, J. Trotter // *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* – 1982. – 158. – P. 213.
- 91 T. Privalov, G. Boschloo, A. Hagfeldt, P.H. Svensson, L. Kloo // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – 113. – P. 783.
- 92 P.K. Bakshi, M.A. James, T.S. Cameron, O. Knop // *Can.J.Chem.* – 1996. – 74. – P. 559.
- 93 H. Ishigami, M. Sumita, Y. Tsunashima, T. Hori, S. Sato, M. Shiro // *J. Korean Phys. Soc.* – 2003. – 42. – P. 1237.
- 94 K.-F. Tebbe, R. Loukili // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – 625. – 820.
- 95 K.-F. Tebbe, T. Farida, H. Stegemann, H. Fullbier // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – 622. – P. 525.
- 96 K.-F. Tebbe, T. Gilles // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – 622. – P. 1587.
- 97 K.-F. Tebbe, K. Nagel // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – 622. – P. 1323.
- 98 K.-F. Tebbe, R. Loukili // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – 624. – P. 1175.
- 99 K.-F. Tebbe, M. Bittner // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1995. – 621. – P. 218.
- 100 H. Stegemann, A. Oprea, K. Nagel, K.-F. Tebbe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – 623. – 89.
- 101 Kim, D. G. Synthesis and halocyclization of 2-alkenylthioquinolines / D.G. Kim // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2008. – 11. – P. 1664–1668.
- 102 Yarwood, Y. Far-infrared intensity studies of iodine complexes / Y. Yarwood, W.B. Person // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – 90. – 594–600.
- 103 Stammreich, H., Forneris R., Tavares Y. High-resolution Raman spectroscopy in the red and near infrared—II: Vibrational frequencies and molecular interactions

of halogens and diatomic interhalogens / H. Stammreich, R. Forneris, Y. Tavares // *Spectrochim. Acta.* – 1961. – 17. – P. 1173–1184.

104 Tanaka, M. Polarised Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers / M. Tanaka, R. J. Young // *Journal of Materials Science.* – 2006. – 41. – 3. – P. 963–991.

105 Johnson, A.E. Solvent effects in the Raman spectra of the triiodide ion: observation of dynamic symmetry breaking and solvent degrees of freedom // A.E. Johnson, A.B. Myers // *J. Phys. Chem.* – 1996. – 100. – 19. – P. 7778–7788.

106 Nour, E.M. Far-infrared and Raman spectroscopic studies of polyiodides / E.M. Nour, L.H. Chen, J. Laane // *J. Phys. Chem.* – 1986. – 90. – P. 2841.

107 Deplano, P. FT-Raman study on charge-transfer polyiodide complexes and comparison with resonance Raman results / P. Deplano, F. Devillanova, J. Ferraro, M.L. Mercuri, V. Lippolis, E.F. Trogu // *Applied spectroscopy.* – 48. – 10. – P. 1236–1241.

108 Deplano, P. Structural and Raman spectroscopic studies as complementary tools in elucidating the nature of the bonding in polyiodides and in donor-I₂ adducts / P. Deplano, J.R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1999. – 188. – P. 71–95.

109 Arca, M. Reactions between chalcogen donors and dihalogens/interalogens: typology of products and their characterization by FT-Raman Spectroscopy / M.Arca, M. C. Aragoni, F. A. Devillanova, A. Garau, F.Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, G. Verani // *Bioinorganic Chemistry and Applications.* – 2006. – Article ID 58937, Pages 1–12

110 Reiss, G.J. Synthesis, structure and spectroscopy of a new polyiodide in the α,ω -diazaniumalkane Iodide/Iodine system / G.J. Reiss, M. van Megen // *Z. Naturforsch.* – 2012. – 67b. – 447–451.

111 Megen, M. I₆²⁻ anion composed of two asymmetric triiodide moieties: a competition between halogen and hydrogen bond / M.van Megen, G. J. Reiss // *Inorganics.* – 2013. – 1. – P. 3–13.

112 Brown, M.E. Handbook Of Thermal Analysis And Calorimetry Volume 2; Applications To Inorganic And Miscellaneous Materials / M. E. Brown, P. K. Gallagher – Elsevier, 2003. 905 P.

113 Lvov, B.V. Thermal Decomposition of Solids and Melts Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry: New Thermochemical Approach to the Mechanism / B.V. Lvov – Springer, 2007.

114 Menczel, J.D. Thermal Analysis Of Polymers Fundamentals And Applications / J.D. Menczel, R.B. Prime – Wiley, 2009.

115 Hatakeyama, T. Handbook Of Thermal Analysis / T. Hatakeyama, Z. Liu – Wiley, 1998.

116 Bailey, R.D. Synthesis, structure and thermal decomposition of tetra(2-pyridyl)pyrazine...I charge-transfer complexes / R.D. Bailey, M. Grabarczyk, T. W. Hanks , W. T. Pennington // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1997. – 2. – P. 2781 – 2786.

117 Singh, R.A. Some physic-chemical studies on molecular semiconductors based on charge transfer complexes of substituted phenothiazines with iodine / R.A. Singh, R. Singh, S.M. Verma // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1991. – 64. – 6. – P. 1938–1943.

118 Shahada, L. Synthesis, spectroscopic, thermal and structural investigations of charge-transfer complexes of 4,4'-trimethylenedipiperidinen with chloranil, TBCHD, DDQ, TCNQ and iodine / L. Shahada, A. Mostafa, E.-M. Nour, H. S. Bazzi // Journal of molecular structure. – 2009. – 933. – P. 1–7.

119 Mostafa, A. Charge-transfer complexes of 1-(2-aminoethyl) piperazine with σ - and π -acceptors // A. Mostafa, H. S. Bazzi // Journal of molecular structure. – 2010. – 983. – P. 153–161.

120 Polezhaeva, N .I. Kinetics of thermal oxidative degradation of a compound based on a polyester resin and dimethylethylphenylammonium iodide / N .I. Polezhaeva, A.A. Nefedov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2007. – 80. – 10. – P. 1721–1723.

-
- 121 Sawicka, M. TG-FTIR, DSC and quantum chemical studies of the thermal decomposition of quaternary methylammonium halides / M. Sawicka, P. Storoniak, P. Skurski [и др.] // *Chemical Physics*. – 2006. – 324. – P. 425–437.
- 122 Dokurno, P. Thermal behaviour and thermochemistry of ethanaminium iodides // P. Dokurno, J. Lubkowsld, J. Blazejowski // *Journal of thermal analysis*. – 1990. – 36. – P. 2199–2204.
- 123 Sowmiah, S. On the chemical stabilities of ionic liquids / S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Yen-Ho Chu // *Molecules*. – 2009. – 14. – P. 3780–3813.
- 124 Zhou, Z.B. A new class of hydrophobic ionic liquids: Trialkyl(2-methoxyethyl)ammonium perfluoro-ethyltrifluoro-borate / Z.B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi // *Chem. Lett*. – 2004. – 33. – P. 886–887.
- 125 Wang, Y. The stable polyiodides: experimental and theoretical studies of formation mechanism / Y. Wang, Y. Xue, X. Wang, Z. Cui, L.Wang // *Journal of Molecular Structure*. – 2014. – 1074. – P. 231–239.
- 126 Plechkova, N.V. *Ionic Liquids: Critical Expert Overviews* / N.V. Plechkova, K.R. Seddon – John Wiley & Sons, 2015 г. 592 P.
- 127 Akiba, K-Y. *Chemistry of Hypervalent Compounds* / K-Y. Akiba – New York: Wiley-VCH, 1999.
- 128 Landrum, G.A. Bonding in the trihalides (X_3^-), mixed trihalides (X_2Y^-) and hydrogen bihalides (X_2H^-). The connection between hypervalent, electron-rich three-center, donor-acceptor and strong hydrogen bonding / G.A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1997. – 19. – P. 3605–3613.
- 129 Nakanishi, W. Hypervalent chalcogen compounds / W. Nakanishi in: *Handbook of Chalcogen Chemistry, New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium* – London, UK: Royal Society of Chemistry, 2006.

-
- ¹³⁰ Davidson, E.R. A test of the Hirshfeld definition of atomic charges and moments / E.R. Davidson, S. Chakravorty // *Theoretica chimica acta*. – 1992. – 83. – 5. – P. 319–330.
- 131 Wirth, T. Topics in Current Chemistry: Hypervalent Iodine Chemistry; Modern Developments in Organic Synthesis / T. Wirth, M. Ochiai, A. Varvgolis, V. V. Zhdankin, G. F. Koser, H. Tohma, Y. Kita, – Berlin: Springer-Verlag, 2002.
- 132 Metrangolo, P. Halogen bonding based recognition processes: a world parallel to hydrogen bonding / P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – 38. – 5. – P. 386–395.
- 133 Darwent, B. deB. Bond dissociation energies in simple molecules / B. deB Darwent – National Standard Reference Data system, USA, 1970. 52 P.
- 134 Wolters, L.P. Halogen Bonding versus Hydrogen Bonding: A Molecular Orbital Perspective / L.P. Wolters, F.M. Bickelhaupt // *ChemistryOpen*. – 2012. – 1. – P. 96 – 105.
- 135 Tasker, P.W. A calculation of the electronic states of the trihalide ions / P.W. Tasker // *Mol. Phys.* – 1977. – 33. – P. 511.
- 136 Gutsev, G.L. Electronic structure of XYZ–trihalide anions (X, Y, Z = Cl, Br, I) / G.L. Gutsev // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1992. – 66. – P. 1596.
- 137 Novoa, J.J. Structure and Stability of the X₃⁻ Systems (X = F, Cl, Br) / J.J. Novoa, F. Mota, S. Alvarez // *J. Phys. Chem.* – 1988. – 92. – P. 6561.
- 138 Sharp, S.B. Ab Initio calculations of the ground electronic states of polyiodide anions / S.B. Sharp, G.I. Gellene // *J. Phys. Chem. A*. – 1997. – 101. – 11. – P. 2192–2197.
- 139 Topol, L.E. Thermodynamic studies in the tetramethylammonium iodide-polyiodide and tetraethylammonium iodide-polyiodide systems / L.E. Topol // *Inorg. Chem.* – 1971. – 10. – P. 736.
- 140 Do, K. A new flowing afterglow-guided ion beam tandem mass spectrometer. Applications to the thermochemistry of polyiodide ions / K. Do, T.I. Klein, C.A.

Pommerening, L.S. Sunderlin // *J. Am. Society Mass. Spectrom.* – 1997. – 8. – P. 688–696.

141 Otsuka, M. Density Functional Theory Calculations of Iodine Cluster Anions: Structures, Chemical Binding Nature, and Vibrational Spectra / M. Otsuka, H.Mori, H. Kikuchi, K. Takano // *Computational and Theoretical Chemistry.* – 2011. – 973. – 69–75.

142 Shi, Q.-C. Understanding the magnitude and origin of bidentate charge-assisted halogen bonds of halo-perfluorocarbons and halo-hydrocarbons with halide anions / Q.-C. Shi, Y.-X. Lu, J.-C. Fan [и др.] // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* – 2008. – 853. – P. 39–44.

143 Zhao, T. Intrinsic and Extrinsic Charge Transport in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites Predicted from First-Principles / T.Zhao, W. Shi, J. Xi [и др.] // *Scientific Reports.* – 2016. –7. – Article number: 19968. doi:10.1038/srep19968

144 Kaiho, T. *Iodine Chemistry and Applications* / T. Kaiho – John Wiley & Sons, 2014. 656 P.

145 Sharp, S.B. Ab Initio Calculations of the Ground Electronic States of Polyiodide Anions / S.B. Sharp, G.I. Gellene // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – 101 (11). – P. 2192–2197.

146 Mizuno, M. Electronic spectra and structures of polyiodide chain complexes / M. Mizuno, J. Tanaka, I. Harada // *J. Phys. Chem.* – 1981. – 85 (13). – P. 1789–1794.

147 Sebastiani, D. Advances in density-functional-modeling techniques – recent extentions of the Car–Parrinello approach / D. Sebastiani, U. Röthlisberger; Eds. P. Carloni, F. Alber – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. P. 5 – 39.

148 Ordejon, P. Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size / P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, R. M. Martin // *Phys. Rev. B.* – 1993. – 48. – P. 14646.

-
- 149 Andreoni, W. *New Advances in Chemistry and Material Science with CPMD and Parallel Computing* / W. Andreoni, A. Curioni // *Parallel Computing*. – 2000. – 26. – P. 819–842.
- 150 Loucks, T. *Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations* / Loucks, T. – New York: Benjamin Inc., 1967. 256 P.
- 151 Blaha, P. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems / P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin // *Computer physics communications*. – 1990. – 59. – 2. – P. 399–415.
- 152 Dovesi, R. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals / R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri [и др.] // *Z. Kristallogr.* – 2005. – 220. – P. 571–573.
- 153 Moller, C. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / C. Moller, M.S. Plesset // *Phys. Rev.* – 1934. – 46. – P. 618–622.
- 154 C. Pisani, S. Casassa, L. Maschio, M. Schutz, D. Usvyat. CRYSCOR09. University of Turin, Italy, 2010.
- 155 Цирельсон, В.Г. *Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов* / В.Г. Цирельсон – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 496 С.
- 156 Бейдер, Р. *Атомы в молекулах – квантовая химия* / Р. Бейдер – М.: Мир, 2001. 532 С.
- 157 Эварестов Р. А., Смирнов В. П. *Методы теории группы в квантовой химии твердого тела.* – Изд. Ленинградского Ун-та. – 1987. – 375 с.
- 158 Savin A. A combined density functional and configuration interaction method // *int. J. Quantum Chem.* – 1988. – Vol. S22. – P. 59.
- 159 Слэтер Дж. *Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел.* – Мир. – 1978. – 664 с.
- 160 Pascale, F. The calculation of the vibration frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code / F. Pascale, C.M.

Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri [и др.] // *J. Comput. Chem.* – 2004. – 25. – P. 888–897.

161 Zicovich-Wilson, C.M. The calculation of the vibration frequencies of α -quartz: the effect of hamiltonian and basis set / C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders [и др.] // *J. Comput. Chem.* – 2004. – 25. – P.1873–1881.

162 Lipkowitz, K. B. Reviews in computational chemistry / K.B. Lipkowitz, R.Larter, T.R. Cundari – Wiley–VCH, 2005. 443 P.

163 Maschio, L. Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. II. Validation and comparison with experiments // L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi // *J. Chem. Phys.* – 2013. – 139. – 164102.

164 Maschio, L. Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. I. Theory / L.Maschio, B.Kirtman, M.Rerat, R.Orlando [и др.] // *J. Chem. Phys.* – 2013. – 139. –P. 164101.

165 Al-Hashimi, N.A. Ab initio study on the formation of triiodide CT complex from the reaction of iodine with 2,3-diaminopyridine / N.A. Al-Hashimi, Y.H.A. Hussein // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2010. – 75. – 198–202.

166 Matta, C.F. The quantum theory of atoms in molecules. From solid state to DNA and drug design / C.F. Matta, R.J. Boyd – Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

167 Savin, A. ELF: The Electron Localization Function / A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T.F. Fassler // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – 36. – 1809–1832.

168 Kohout, M. A measure of electron localizability / M.Kohout // *Int. J. Quant. Chem.* – 2004. – 97. – 651–658.

169 Becke, A.D. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems / A.D. Becke, K.E. Edgecombe. – *J. Chem. Phys.* – 1990. – 92. – 5397.

-
- 170 Gibbs, G. V. Comparison of the Electron Localization Function and Deformation Electron Density Maps for Selected Earth Materials / G. V. Gibbs, D. F. Cox, N. L. Ross [и др.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – 109. – P. 10022–10027.
- 171 Silva, P. Simultaneous Visualization of Covalent and Noncovalent Interactions Using Regions of Density Overlap / P. de Silva, C. Corminboeuf // *J. Chem. Theory and Comput.* – 2014. – 10(9). – P. 3745–3756.
- 172 Santos, J.C. A theoretical study on the reaction mechanism for the bergman cyclization from the perspective of the electron localization function and catastrophe theory. J.C. Santos, J. Andres, A. Aizman [и др.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – 109(16). – P. 3687–93.
- 173 Lamberts, K. Stabilization of polyiodide chains via anion···anion interactions: experiment and theory / K. Lamberts, P. Handels, U. Englert [и др.] // *CrystEngComm.* – 2016. – DOI: 10.1039/C6CE00396F
- 174 Ливицкий, В.И. Трийодиды четвертичный азотистых оснований и их водорастворимая композиция / В.И. Ливицкий – Патент РФ №2154053. 07.04.1998
- 175 Геваза, Ю. И. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов / Ю. И. Геваза, В. И. Станинец, Н. С. Зефирова. – Киев: Наукова Думка, 1990.
- 176 Migchelsen, T. The crystal structure of two modifications of tetraethylammonium triiodide, (C₂H₅)₄NI₃ / T. Migchelsen, A. Vos // *Acta Crystallogr.* – 1967. – 23. – P. 796.
- 177 Brotherton, W.S. Synthesis of 5-Iodo-1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles Mediated by in situ Generated Copper(I) Catalyst and Electrophilic Triiodide Ion / W.S. Brotherton, R.J. Clark, Lei Zhu // *J. Org. Chem.* – 2012. – 77. – P. 6443–6455.
- 178 Юшина, И. Д. Трийодид-анион в кристалле аллилуротропиния: нековалентные взаимодействия и спектральные характеристики / И. Д.

Юшина, Б.В. Рудаков, П.А. Слепухин, Е.В. Барташевич // Бутлеровские сообщения. – 2014. – 37. –3. –С. 1–7.

179 Batalov, V. I. Crystal structure of (E)-3-(1-iodoethylidene)-2,3-dihydro-[1,4]thiazino- [2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide, $C_{13}H_{11}I_4NS$ / V. I. Batalov, A. Dikhtiarenko, I. D. Yushina, E. V. Bartashevich, D. G. Kim, S. Garcia-Granda // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 2014. – 229. – P. 213–214.

180 Batalov, V. I. Crystal structure of (E)-3-(iodomethylene)-2,3-dihydro-[1,4]oxazino- [2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide — iodine (2:1), $C_{12}H_9INO]I_3 \times 0.5I_2$, $C_{12}H_9I_5NO$ / V. I. Batalov, D. G. Kim, A. Dikhtiarenko, Z. Amghouz, E. V. Bartashevich, S. Garcia-Granda // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. –2014. – 229. – P. 211–212.

181 Batalov, V. I. Crystal structure of 8,10-diiido-3-(iodomethyl)-2,3-dihydro-[1,4]oxazino-[2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide, $[C_{12}H_9I_3NO] \times I_3$, $C_{12}H_9I_6NO$ / V. I. Batalov, A. Dikhtiarenko, I. D. Yushina, E. V. Bartashevich, D. G. Kim, S. Garcia-Granda // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 2014. – 229. – P. 195–196.

182 Bartashevich, E.V. 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 / E.V. Bartashevich, V.I. Batalov, I.D. Yushina, A.I. Stash, Y.S. Chen // Acta Crystallographica Section C. – 2016. – 72. – P. 341–345.

183 Harris, P.M. The atomic arrangement in the crystal of orthorhombic iodine / P.M. Harris, E. Mack, F.C. Blake // J. Am. Chem. Soc. – 1928. – 50. – 6. – P. 1583–1600.

184 Kitaigorodskii, A.I. Crystal structure of iodine / A.I. Kitaigorodskii, T.L. Khotsyanova, Y.T. Struchkov // Zh. Fiz. Khim. – 1953. – 27. – P. 780–781.

185 Van Bolhuis, F. Refinement of the crystal structure of iodine at 110 K / F. Van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen // Acta Cryst. – 1967. –23. – P. 90–91.

186 Peterson, K.A. On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions / K.A. Peterson et al. // J. Phys. Chem. – 2006. – 110. – P. 13877–13883.

-
- 187 Stoll, H. Relativistic energy-consistent pseudopotentials—Recent developments / H. Stoll, B. Metz, M. Dolg // *J. Comput. Chem.* – 2002. – 23. – P. 767.
- 188 Schwerdtfeger, P. The Pseudopotential approximation in electronic structure theory / P. Schwerdtfeger // *ChemPhysChem.* – 2011. – 12. – P. 3143 – 3155.
- 189 Godbout, N. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation / N. Godbout, D. R. Salahub et al. // *Can. J. Chem.* – 1992. – 70. – P. 560–562.
- 190 Private communication:
http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/I_basis.txt
- 191 Douglas, M. Quantum electrodynamical corrections to fine-structure of helium / M. Douglas, N.M. Kroll // *Ann Phys.* – 1974. – 82. – P. 89–155.
- 192 Hess, B.A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators / B.A. Hess // *Phys. Rev.* – 1986. – 33. – P. 3742–3748.
- 193 Jorge, F.E. Contracted Gaussian basis sets for Douglas-Kroll-Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties / F.E. Jorge, A. Canal Neto, G.G. Camiletti, S.F. Machado // *J. Chem. Phys.* – 2009. – 130. – P. 064108-1 – 064108-6.
- 194 Barros, C.L. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties / C.L. Barros, F.E. Jorge, A. Canal Neto, M. Campos // *Mol. Phys.* – 2010. – 108. – P. 1965–1972.
- 195 Reiher, M. Relativistic Douglas–Kroll–Hess theory / M. Reiher – John Wiley & Sons, 2012.
- 196 Congeduti, A. Polarized Raman spectra of a single crystal of iodine / A. Congeduti, M. Nardone, P. Postorino // *Chemical Physics.* – 2000. – 256. – P. 117–123.

-
- 197 Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev.* – 1988. – B37. – P. 785–789.
- 198 Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev.* – 1988. – 38. – 6. – P. 3098–3100.
- 199 Gatti, C. Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular crystals – the case of urea / C. Gatti, V.R. Saunders, C. Roetti // *J. Chem. Phys.* – 1994. – 101. – P. 10686–10696.
- 200 Dovesi, R. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals / R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri [и др.] // *Z. Kristallogr.* – 2005. – 220. – P. 571.
- ²⁰¹ R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba [и др.] // *Int. J. Quantum Chem.* – 2014
- 202 Лаборатория суперкомпьютерного моделирования ЮУрГУ, URL: <http://supercomputer.susu.ac.ru/>
- 203 Jacobs, H. Vergleich der kristallstrukturen der tetraammoniakate von lithium-halogeniden, $\text{LiBr}\cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{LiI}\cdot 4\text{NH}_3$, mit der struktur von tetramethylammonium-iodid, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$. / H. Jacobs, H. Barlage, M. Friedriszik // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – 8. – P. 630–645.
- 204 Bartashevich, E. V. 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 / E. V. Bartashevich, V. I. Batalov, I. D. Yushina, A. I. Stash and Y. S. Chen // *Acta Crystallographica.* – 2016. – C72. – doi: 10.1107/S2053229616003934
- 205 Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. – 13. – P. 5188.
- 206 Gilat, G. Analysis of methods for calculating spectral properties in solids / G. Gilat // *J. Comp. Phys.* – 1972. – 10. – P. 432.

-
- 207 Страдомский, Б.В. Экспериментальная И Клиническая Фармакология Мазевых Форм Стелланина / Б.В. Страдомский, Ю.Ю. Солодунов – Ростов-На-Дону: Издательство ЮНЦ РАН, 2013. 89 С.
- 208 Carroll, B. The Relative Germicidal Activity Of Triiodide And Diatomic Iodine / B. Carroll // J. Bacteriol. – 1955. – 69. – P. 413–417.
- 209 Nakagawa, Y. Adsorption Of Escherichia Coli Onto Insolubilized Lauryl Pyridinium Iodide And Its Bacteriostatic Action / Y. Nakagawa, T. Tawaratani, H. Kourai // Applied And Environmental Microbiology – 1984. – 47. – P. 88–93.
- 210 Bendoraitiene, J. Cationic Starch Iodophores / J. Bendoraitiene, A. Sarkinas, P. P. Danilovas, R. Rutkaite, R. Klimaviciute, A. Zemaitaitis // Journal Of Applied Polymer Science – 128. – 6. – P. 4346–4354.
- 211 Barpanda, P. Fabrication, Physical And Electrochemical Investigation Of Microporous Carbon Polyiodide Nanocomposites / P. Barpanda, Y. Li, F. Cosandey, S. Rangan, R. A. Bartynski // J. Electrochem. Soc. – 2009. – 156. – A873–A885.
- 212 Todres, Z.V. Organic Mechanochemistry And Its Practical Applications / Z. V. Todres – Crc Press, 2006. 176 P.
- 213 Chase, M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition / M.W. Jr. Chase // J. Phys. Chem. Ref. Data – Monograph 9. – 1998. – 1–1951.
- 214 Ishigami, H. Phase Transition in $C_4H_{12}NI \cdot I_2$ / H. Ishigami, M. Sumita, Y. Tsunashima, T. Hori, S. Sato, M. Shiro // J. Korean Phys. Soc. – 2003. – 42. – P. 1237.
- 215 Mittag, H. Raman spectroscopic investigation of N-alkylurotropinium polyiodides / H. Mittag, H. Stegemann, H. Fullbier // Journal of Raman spectroscopy. – 1989. – 20. – P. 251–255.
- 216 Meurant, G. Nanotechnology and nano-interface controlled electronic devices / Gerard Meurant – Elsevier, 2003. 528 P.
- 217 Sathyanarayana, D. N. Vibrational Spectroscopy: Theory and Applications / D. N. Sathyanarayana – New Age International, 2015. 692 P.

-
- 218 Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts / G. Socrates – Chicester: John Wiley & Sons, LTD, 2001. 347 P.
- 219 García, M.Á. The interplay of hydrogen bonds and halogen bonds in the structure of NH-pyrazoles bearing C-aryl and C-halogen substituents / M.Á. García, P. Cabildo, R.M. Claramunt [и др.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2010. – 363. – P.1342.
- 220 Bartashevich, E.V. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds / E.V. Bartashevich, V.G. Tsirelson // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – 83. – 12. – P. 1181–1203.
- 221 Tsvetkov, A.A. Physicochemical properties of tetramethylammonium polyiodoiodates / A.A. Tsvetkov, B.D. Stepin, V.B. Margulis, M.Yu. Mamoshin // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tek.* –1986. – 29. – 16.
- 222 Tebbe, K.-F. Verfeinerung der Kristallstruktur des Tetra-ethylammoniumheptaiodids / K.-F. Tebbe, T. Gilles // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1993. – 49. – P. 2042.
- 223 Allemand, C.D. Depolarization Ratio Measurements in Raman Spectrometry / C.D. Allemand // *Applied Spectroscopy*. – 1970. – 24. –3. – P. 348–353.
- 224 Lee, S.-Y. Placzek-type polarizability tensors for Raman and resonance Raman scattering / S.-Y. Lee // *J. Chem. Phys.* – 1983. – 78. –P. 723.
- 225 Long, D.A. Intensities in Raman Spectra. I. A Bond Polarizability Theory / D.A. Long // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1953. – 217. – 1129. – P. 203–221.
- 226 Deplano, P. Structural and Raman spectroscopic studies as complementary tools in elucidating the nature of the bonding in polyiodides and in donor-I₂ adducts / P. Deplano, J.R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1999. – 188. – P. 71–95.
- 227 Arca, M. Reactions between chalcogen donors and dihalogens/interalogens: typology of products and their characterization by FT-Raman Spectroscopy /

M.Arca, M. C. Aragoni, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, G. Verani // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. – 2006. – Article ID 58937, Pages 1–12

228 Tamilselvi A. Interaction of heterocyclic thiols/thiones eliminated from cephalosporins with iodine and its biological implications / A. Tamilselvi, M. Govindasamy // *Chem. Lett.* – 2010. – V. 20. – P. 3692–3697.

229 Bricklebank, N. Reaction of thiones with dihalogens; comparison of the solid state structures of 4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione–diiodine, –dibromine and –iodine monobromide / N. Bricklebank, P.J. Skabara, D.E. Hibbs et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – P. 3007–3014.

230 Carla Aragoni, M. Charge-transfer adducts of n-methylthiazolidine-2-thione with IBr and I₂: an example of polymorphism featuring interpenetrating three-dimensional subcomponent assemblies and halogen center / M. Carla Aragoni, A. Massimiliano // *Crystal Growth. Design*. – 2007. – V. 7. – P. 1284–1290.

231 Francesco, B. Structure and bonding of diiodine adducts of the sulfur-rich donors 1,3-dithiacyclohexane-2-thione (ptc) and 4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-thione (ttb) / B. Francesco, P. Deplano, A. Ienco et al. // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – P. 4626–4636.

232 Vasiliki, D. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of novel diiodine adducts with the heterocyclic thioamides / D. Vasiliki, K.H. Sotiris // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – P. 1718–1728.

233 Constantinos, D. Synthesis and characterization of (PTU)I₂ (PTU = 6-n-propyl-2-thiouracil) and (CMBZT)I₂ (CMBZT = 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole) and possible implications for the mechanism of action of anti-thyroid drugs / D.A. Constantinos, J.C. Ghada, K.H. Sotiris et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – P. 1635–1640.

234 Cristiani, F. An X-Ray, spectroscopic and semiempirical quantum-mechanical study on complexes of thiones and selones with molecular diiodine / F. Cristiani,

F. Demartimb, F.A. Devillanova et al. // Soc., Dalton Truns. – 1992. – P. 3553–3560.

235 Skabara, P.J. The role of functional nitro and cyano groups in the self-assembly of 1,3-dithiole-2-thione–halogen adducts / P.J. Skabara, A. Kanibolotsky, S. Render et al. // Heteroatom Chem. – 2007. – V. 18. – P. 176–184.