

ИССЛЕДОВАНИЕ ЙОД-АГРЕГАЦИИ В ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

И.Д. Юшина

Комплексы йода с органическими лигандами отличаются структурным многообразием и имеют широкое практическое применение. В медицине используется целый спектр бактерицидных препаратов на основе комплек-

сов йода с поливиниловым спиртом, поливинилпирролидоном и другими высокомолекулярными соединениями [1]. Йод присутствует в организме человека в составе тетраiodтиронина – гормона щитовидной железы, поэтому изотоп йода I^{123} используется для избирательного лечения раковых заболеваний этого органа [2]. Комплексы йода с органическими лигандами, такими как тетратиофульвален, феназин и др., представляют повышенный интерес как органические полупроводники с интересными оптическими и магнитными свойствами [3].

Несмотря на большое количество экспериментального материала, посвященного изучению аналитических, физико-химических и биологических [2-4] свойств полийодидов, теоретических обобщений в этой области недостаточно. Эти свойства хорошо исследованы в ряду легких галогенов (F, Cl, Br), но не всегда захватывают йод в связи с недостаточностью разработанных для его расчета базисных наборов [5].

Целью данной работы было классифицировать органические йодиды на основе анализа межъядерных расстояний, квантово-топологических характеристик электронной плотности и термических свойств комплексов.

Для классификации йодидов по типам связи между атомами йода была получена выборка известных комплексов с участием йода из кристаллографической базы данных CSD V.5.31 [6]. Основную долю выборки составляют йодиды азотсодержащих катионов с положительным зарядом на атоме азота. Положительный заряд может быть локализован в алкильном, бициклическом и гетероциклическом окружении. Для исследования свойств связи S-I наряду с межмолекулярными контактами S...I были рассмотрены также соединения с ковалентно связанным йодом в составе фрагментов CH_2-I . Связи S-I были проанализированы на примере комплексов йода с тионным фрагментом, где наблюдаются межмолекулярные взаимодействия S...I. Поведение связей I-H было исследовано в диапазоне от сильных валентных взаимодействий в молекуле HI до слабых межмолекулярных взаимодействий между алкильными протонами и противоионом. Среди анионов представлены как моно-, три-, и пентайодиды, так и более сложные цепочки и сетки из атомов йода в кристаллической фазе. Рассмотрены также нейтральные комплексы молекулярного йода с производными уротропина, в которых наблюдаются межмолекулярные взаимодействия N...I.

На основе геометрических характеристик пентайодидов было выделено 2 класса (табл. 1). В первый класс вошли структуры, образованные молекулярным йодом с координированным монойодид-анионом, а во второй – трийодид-анионом взаимодействующий с молекулярным йодом.

Оптимизация геометрии фрагментов кристаллов соединений выборки (примеры рассчитываемых структур на рис. 1) проводилась в теории DFT приближении B3LYP с помощью программного пакета Gamess Firefly [7].

Таблица 1

Геометрические характеристики пентайодидов разных классов.
 D_1 – D_4 – межъядерные расстояния, среди которых D_4 – минимальное

$D_1, \text{Å}$	$D_2, \text{Å}$	$D_3, \text{Å}$	$D_4, \text{Å}$	Угол $I_2-I_3-I_4$	$D_3-D_2, \text{Å}$
I класс [I–I...I...I–I]					
2,768	3,236	3,166	2,754	$90,54^0$	0,07
2,804	3,096	3,153	2,776	$99,63^0$	0,057
2,829	3,060	3,117	2,793	$98,42^0$	0,057
II класс [(I–I–I)...I–I]					
2,872	2,988	3,378	2,756	$81,5^0$	0,39
2,870	2,974	3,262	2,740	$89,76^0$	0,288
2,900	2,932	3,230	2,772	$93,79^0$	0,298

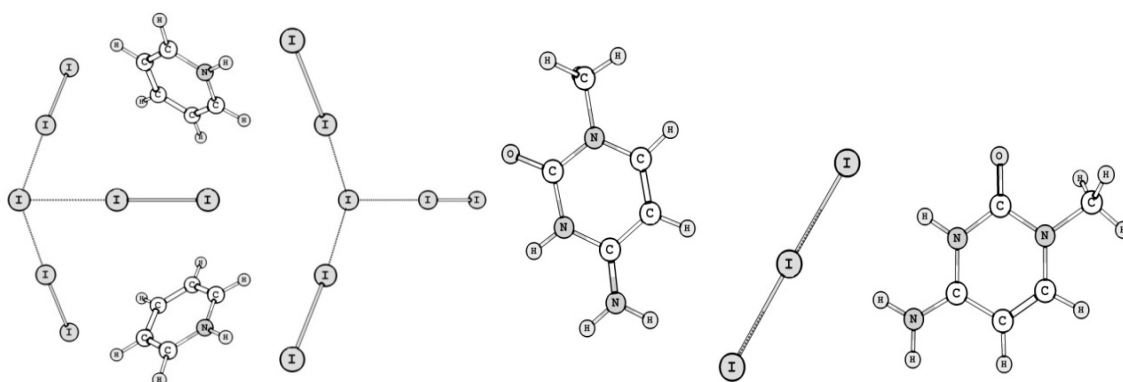


Рис. 1. Примеры рассчитываемых фрагментов кристаллов

Для расчета использовались базисы 3-21G с различным количеством поляризационных функций от 0 до 3. Полученные фрагменты сопоставлялись с исходными по среднеквадратичному отклонению координат атомов. Волновые функции, полученные в ходе оптимизации, использовались для расчета квантово-топологических характеристик электронной плотности (ЭП) в критических точках связей в пакете программ AIMPROS (табл. 2) [8]. Для построения экстраполяционных зависимостей был выбран базис 3-21G (d, p), так как он обеспечивал наибольший диапазон длин связей I...I и лучше воспроизводил длину связи молекулярного йода и HI в газовой фазе. В табл. 2 приведены значения межъядерных расстояний $D_{1...X}$ для самых коротких и самых длинных в своем ряду связей и соответствующие им значения ЭП $\rho(r_b)$, лапласиана ЭП $\nabla\rho^2(r_b)$, величины плотности полной $e(r_b)$, потенциальной $v(r_b)$ и кинетической $g(r_b)$ электронной энергии, собственных чисел гессиана $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ и эллиптичности связи $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$.

Из данных, представленных в таблице, видно, что взаимодействия с участием йода можно отнести к различным типам. Наилучшим критерием для разделения взаимодействий с участием йода служит знак плотности полной электронной энергии и величина отношения $v(r_b)/g(r_b)$ [9]. В области связывания атомов йода взаимодействия электронов можно ха-

рактировать как стабилизирующие ($e(r_b) < 0$). Положительный знак лапласиана ЭП ($\nabla^2 \rho(r_b) > 0$) свидетельствует о деконцентрировании ЭП в КТ связей, поэтому несмотря на различные знаки плотности полной энергии оба типа связывания относятся к взаимодействиям по типу закрытых оболочек.

Таблица 2

Квантово-топологические характеристики связей I...X

Тип связи	$D_{I...X}$, Å	$\rho(r_b)$ (ат. ед.)	$\nabla \rho^2(r_b)$ (ат. ед.)	$e(r_b)$ (ат. ед.)	$v(r_b)$ (ат. ед.)	$g(r_b)$ (ат. ед.)	ε
C-I	2,020	0,126	0,107	-0,066	-0,158	0,092	0,009
C...I	3,725	0,007	0,016	0,001	-0,003	0,003	0,055
N-I	2,512	0,053	0,092	-0,011	-0,046	0,034	0
N-I	2,649	0,040	0,076	-0,006	-0,031	0,025	0,042
S-I	2,883	0,038	0,062	-0,003	-0,021	0,018	0,067
S...I	3,621	0,009	0,025	0,001	-0,004	0,005	0,074
I-I	2,758	0,067	0,009	-0,020	-0,043	0,022	0
I...I	4,289	0,005	0,012	0,001	-0,002	0,002	0,147
I-H	2,322	0,033	0,044	-0,005	-0,021	0,016	0,018
I...H	3,700	0,004	0,011	0,001	-0,002	0,002	0,952

Было исследовано термическое поведение полученных ранее [10] комплексов 2-аллилтиохинолина с йодом при варьировании соотношений реагентов от 1:1 до 1:4 в ходе йодциклизации (рис. 2). Обнаружен различный тип термолита для моно- и полийодидов. Для монойодидов характерно одновременное выделение йода и пропена (в эквивалентных количествах) и йод-пропена в незначительных количествах после процесса плавления при температурах 170–240 °С. Для полийодидов характерно растянутое во времени выделение йода, начиная с 180–200 °С и до 300 °С, выделение пропена и йод-пропена заканчивается при 250–270 °С.

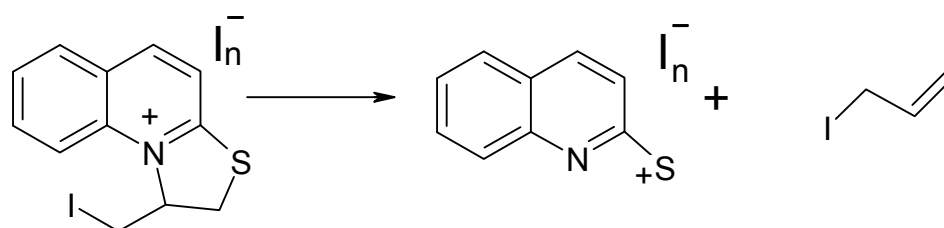


Рис. 2. Термические превращения дигидро[1,3]тиазоло-[3,2-а]хинолиния полийодидов

Из совокупности данных следует, что в случае монойодида йод выделяется только из $R-CH_2-I$ группы органическом катиона, а в случае полийодида – из $R-CH_2-I$ и I_n -фрагмента, чем и объясняется растянутое во времени выделение йода в зависимости от прочности его связывания.

Библиографический список

1. Berkelman, R.L. Increased bactericidal activity of dilute preparations of povidone-iodine solutions / R.L. Berkelman, B.W. Holland, R.L. Anderson // *Journal of clinical microbiology*. – 1982. – Vol. 15. – №. 4. – P. 635–639.
2. Lambrecht, L.M. Detection of ocular melanoma with 4-(3-dimethylaminopropylamino)-7-[I¹²³]-Iodoquinoline / L.M. Lambrecht, S. Packer et al. // *Journal of nuclear medicine*. – 1984. – V.25. – №7. – P. 800–804.
3. Crystal structure and physical properties of (TTM-TTF)-I_{2,47} / P. Wu, T. Mori, T. Enoki et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1986. – V. 59. – P. 127–132.
4. Черновьянц, М.С. Органические комплексы йода: структурное и функциональное многообразие / М.С. Черновьянц, И.В. Бурыкин // *Известия академии наук. Серия химическая.* – 2009. – №9. – С. 1716–1727.
5. Qiao-Cui, Shi. Understanding the magnitude and origin of bidentate charge-assisted halogen bond of halofluorocarbons and halo-hydrocarbons with halide anion / Qiao-Cui Shi, Yun-Xiang Lu et al. // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*–2008. – V. 853. – P. 39–44.
6. Cambridge Structural Database. Version 5.31. University of Cambridge, UK.
7. Грановский, А.А. – <http://classic.chem.msu/gran/games/index.html>.
8. AIM2000 Program Package, Ver. 2.0 / R.F.W. Bader, F. Biegler-König, J. Schönbohm // Bielefeld: University of Applied Sciences, 2002.
9. 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.
10. Ким, Д.Г. Синтез и галогенициклизация 2-алкенилтиохинолинов / Д.Г. Ким // *Химия гетероциклических соединений*. – 2005. – № 11. – С. 1664–1668.