

УДК 544.228

## СПЕКТРАЛЬНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОЛИЙОДИДОВ АЛКИЛАММОНИЕВОГО И УРОТРОПИНИЕВОГО РЯДА ПО ДАННЫМ РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

*И.Д. Юшина, Б.В. Рудаков, Е.В. Барташевич*

Исследована возможность использования Раман-спектроскопии для изучения органических йодидов с полийодид-анионом варьирующегося состава. Исследованы различия в спектральных характеристиках, получаемых с различных участков поверхности синтезированных полийодидов алкиламмониевого и уротропиниевого ряда. Произведено сравнение данных, получаемых для визуально отличающихся под микроскопом кристаллов.

Ключевые слова: полийодиды, Раман-спектроскопия.

Спектральные методы активно используются в изучении свойств галогенсодержащих органических соединений и особенностей межмолекулярных взаимодействий с их участием. На первое место претендует Раман-спектроскопия, как наиболее информативный метод, пригодный для изучения связей I–I. Это связано с тем, что полоса колебания связей I–I в инфракрасном спектре находится в низкочастотной области, где ее исследование часто затруднено. Дополнительным препятствием может быть правило отбора по симметрии, из-за которого многие колебания с участием йода неактивны в ИК-спектрах [1]. Раман-спектроскопия дает возможность идентификации основных йодных субъединиц в составе полийодид-анионов: трийодид, пентайодид, связанный молекулярный йод. Метод также имеет ряд преимуществ, таких как возможность снятия спектров во всех агрегатных состояниях без разрушения образца, подбор параметров съемки в широких пределах, с варьированием мощности лазера, длины волны падающего света, участок снятия спектра для образцов с неоднородным составом или поверхностью с возможностью визуального контроля происходящих с образцом изменений [2].

Для корректной расшифровки экспериментальных спектров полийодидов органических соединений следует рассматривать спектральные диапазоны и особенности полос, характерные для основных йодных субъединиц, входящих в состав полийодидов. Опорной полосой при исследовании связей I–I служит полоса молекулярного йода в различных агрегатных состояниях. Для йода в газообразном состоянии характерно волновое число  $213\text{ см}^{-1}$ , для расплавленного и кристаллического состояния  $194\text{ см}^{-1}$  и  $180\text{ см}^{-1}$  соответственно [1]. При комплексообразовании с донором электронной плотности эта полоса сдвигается в сторону меньших волновых чисел, что является следствием размещения электронной плотности донора на антисвязывающей орбитали йода. Отметим, что характеристический диапазон волновых чисел для полосы связанного йода составляет  $140\text{--}180\text{ см}^{-1}$  [3].

Симметричный трийодид-анион имеет одну Раман-активную полосу – симметричное валентное колебание  $\nu_1$  и две ИК-активных полосы – дважды вырожденное деформационное  $\nu_2$  и асимметричное валентное  $\nu_3$ . При понижении симметрии все полосы становятся ИК- и Раман-активными. Диапазоны, характерные для этих колебаний: деформационное  $50\text{--}70\text{ см}^{-1}$ , валентное симметричное  $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$ , валентное асимметричное  $130\text{--}140\text{ см}^{-1}$  [3].

Известна закономерность, согласно которой ряд органических катионов обладает склонностью к образованию кристаллических полийодидов с анионом варьирующегося состава [4, 5]. Такие кристаллические структуры широко представлены в кристаллической базе данных CSD [6]. Среди катионов, способных к такой кристаллизации обнаруживаются производные тетраалкиламмониевого, алкилуротропинового ряда, в работе [7] проанализировано, насколько часто встречаются производные N,S-содержащих ароматических гетероциклов.

Спецификой синтеза многих органических полийодидов является их выпадение из осадка в виде поликристаллических смесей визуально разнородного состава. Анализ брутто-содержания йода в таких порошках затруднен, а возникающая необходимость переводить соединение в раствор приводит к разрушению высших структур полийодидов, существующих в кристаллическом состоянии, но нестабильных в растворе. В связи с этим разработка методик неразрушающего твердофазного установления спектральной однородности образцов является актуальной задачей. Цель настоящего исследования – оценка применимости метода Раман-спектроскопии для обнаружения полийодидов варьирующегося состава в поликристаллических смесях без их разделения и в условиях невозможности привлечения методов рентгеноструктурного анализа.

Соединения полийодидов алкиламмониевого ряда были получены взаимодействием соответствующих тетраалкиламмониевых монойодидов и йода в соотношении 1:2 в этиловом спирте. Объектами исследования выступили визуально разнородные мелкокристаллические смеси полийодидов тетрабутиламмония (1), тетраэтиламмония (2) и сростки кристаллов этилуротропиния полийодида (3). Кристаллы для РСА выращивались при медленном испарении растворителя из насыщенных растворов или при охлаждении.

Методом РСА была уточнена кристаллическая структура для двух трийодидов тетраэтил- и тетрабутиламмония. Полученные соединения явились аналогами соединений тетраэтил- (TETAMI01) и тетрабутиламмония трийодида (NBAMTI14), опубликованных в CSD [8, 9]. Кристаллическая ячейка и внешний вид поверхности этих кристаллов под микроскопом представлены на рисунках 1, 2.

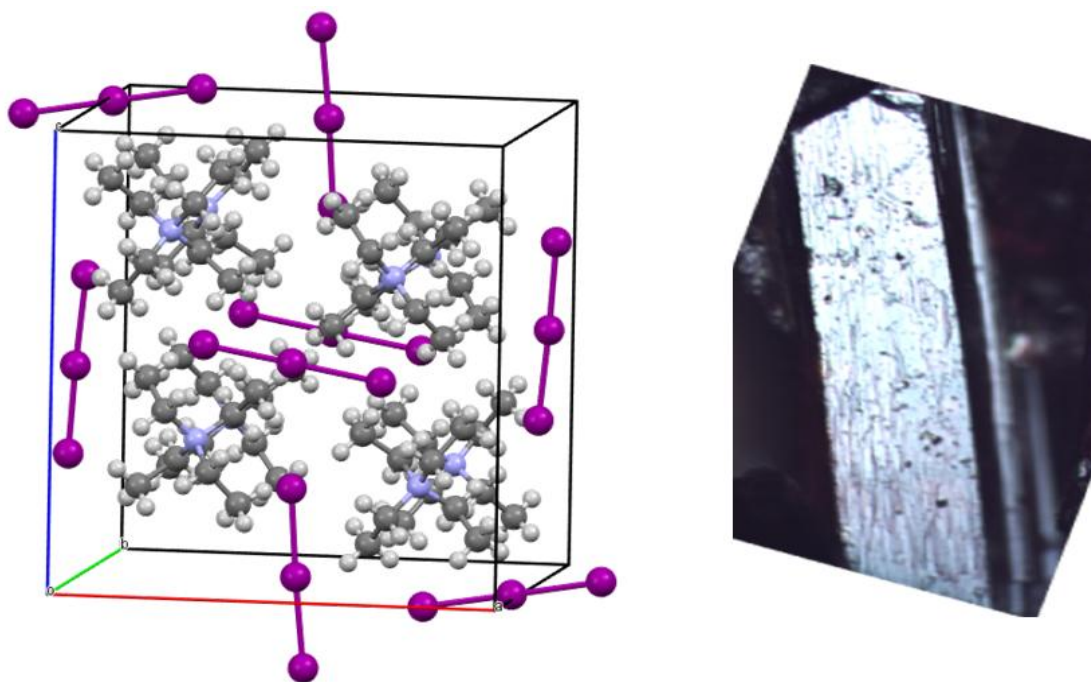


Рис. 1. Кристаллическая ячейка и внешний вид кристалла тетраэтиламмония трийодида

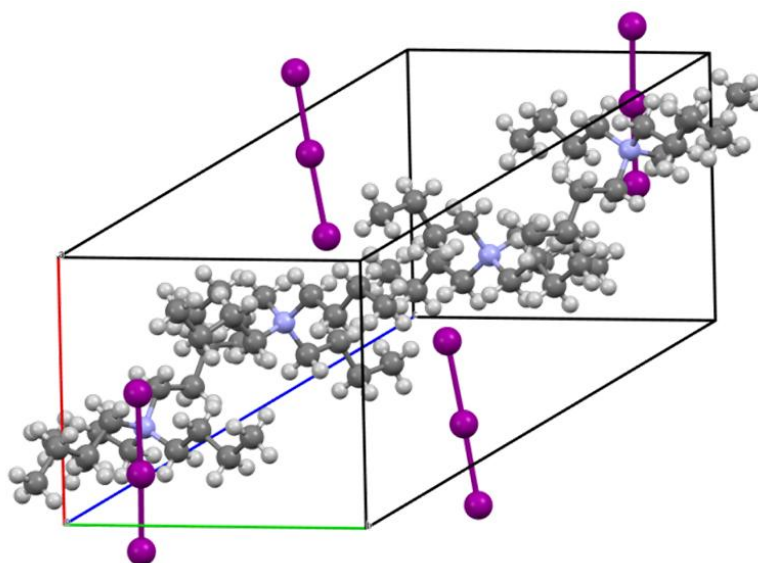


Рис. 2. Кристаллическая упаковка тетрабутиламмония трийодида

Кристаллическая упаковка  $(C_2H_5)_4NI_3$  (рис. 1) состоит из отдельного слоя из двух симметрически неэквивалентных трийодидов, расположенных под углом  $80^\circ$  на существенных расстояниях друг от друга  $> 4.00 \text{ \AA}$ . В структуре  $(C_4H_9)_4NI_3$  (рис. 2) трийодид-анионы максимально изолированы от других йодных фрагментов и образуют цепи в шахтах из катионов. Соседние шахты неэквивалентны. Расстояния в цепи  $I_3^- \dots I_3^-$  составляют  $3.98$  и  $3.79 \text{ \AA}$ .

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрометре Triplemate, SPEX, USA, оборудованном многоканальным CCD-детектором LN-1340PB, Princeton Instruments, охлаждаемым жидким азотом. Спектры возбуждались линией 633 нм He-Ne<sup>+</sup>-лазера мощностью около 5 мВт и меньше 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 – 180°. Разрешение спектрометра устанавливалось в 5 см<sup>-1</sup>.

Метод Раман-спектроскопии может использоваться для установления спектральной однородности образца в случае, если они представляют собой визуально разнородные поликристаллические смеси или имеют под микроскопом отличающиеся участки поверхности кристалла. Проиллюстрировать различные спектральные свойства неоднородного образца можно на примере полученных кристаллов тетрабутиламмония полийодида. Обнаружено, что в смеси мелких кристаллов (1) трийодида тетрабутиламмония (рис. 3, а красная кривая), полученных до перекристаллизации, присутствуют отдельные монокристаллы пентайодида тетрабутиламмония (рис. 3, а, черная кривая).

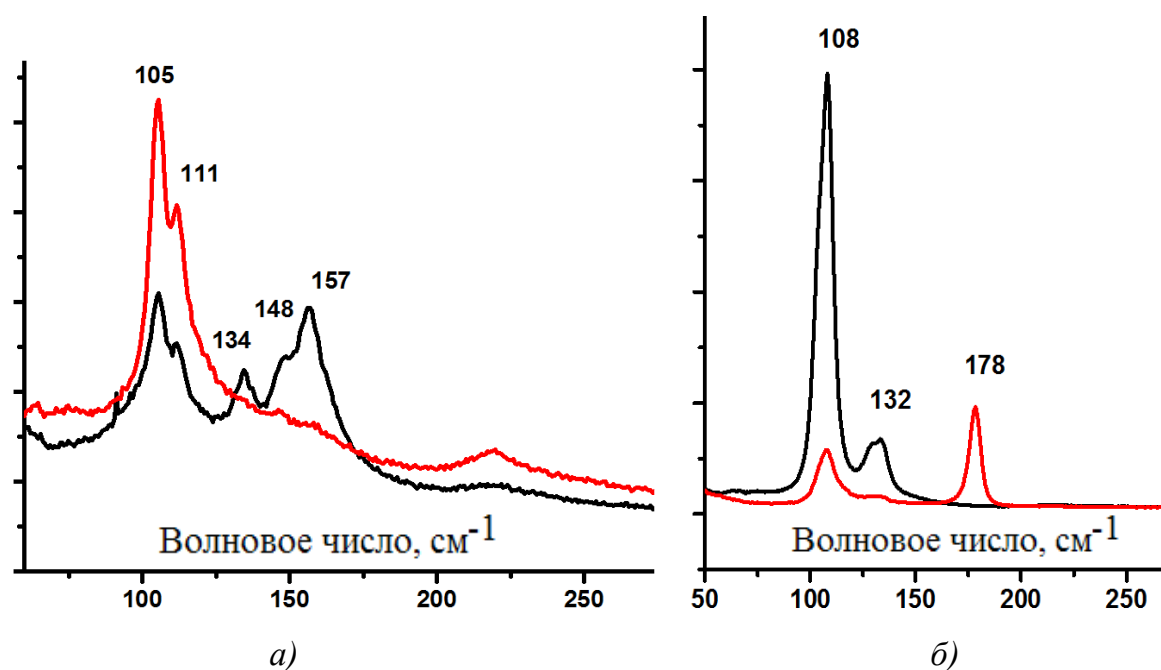


Рис. 3. Раман-спектры спектрально неоднородных образцов полийодидов  
а) тетрабутиламмония (1): черная кривая – пентайодид, красная – трийодид,  
б) тетраэтиламмония (2): черная кривая – трийодид,  
красная – полийодид комплексного строения

Это подтверждается наличием соответствующих полос в Раман-спектре, а их наблюдаемые волновые числа хорошо согласуются с литературными данными: 105, 134, 150, 156, 160  $\text{см}^{-1}$  [10]. Однако после перекристаллизации получить индивидуальное соединение тетрабутиламмония пентайодида в виде монокристаллов не удалось. В кристаллографической базе данных структура пентайодида также не зарегистрирована.

Другим образцом, демонстрирующим спектральную неоднородность, является тетраэтиламмония йодид, полученный при соотношении реагентов 1:2 (2). Из раствора после перекристаллизации выпадали только бордовые кристаллы трийодида тетраэтиламмония. Однако при микроскопическом исследовании неперекристаллизованного образца (2) обнаруживались более темные кристаллы, спектр которых отличался от такового для образца трийодида тетраэтиламмония известного строения. На спектре, снятом с более темных кристаллов (рис. 3б, красная линия) наряду с колебаниями трийодид-аниона видна полоса колебаний связанного йода  $178 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет нам предположить, что данное соединение имеет в составе полийодид-анион комплексного строения. Произведем сопоставление полученного спектра со структурой полийодида тетраэтиламмония, представленного в кристаллографической базе данных CSD (HALTAP [11]). Эта структура состоит из трийодид-анионов и связанного с ними молекулярного йода, причем во взаимодействиях участвуют оба концевых атома трийодида, образуя сокращенные контакты с молекулярным йодом на расстояниях 3,479 и 3,494 Å. Связь в молекулярном йоде удлиняется незначительно до 2,734 Å, этим и может быть обусловлен небольшой сдвиг полосы колебания молекулярного йода в сторону меньших волновых чисел по сравнению со свободным кристаллическим йодом ( $180 \text{ см}^{-1}$ ).

Полученный йодид этилуротропиния представляет собой сросток визуально разнородных кристаллов (3). Ряд из них имеет гладкую бордовую поверхность, спектры с этого участка показывают наличие полосы типичного трийодида  $114 \text{ см}^{-1}$ . Некоторые кристаллы имеют более темную окраску с неровностями на поверхности и металлическим блеском. Спектры с темных участков кристаллов отличаются друг от друга: более темному участку на поверхности (рис. 4б) соответствует структура, имеющая в своем составе связанный молекулярный йод: полоса  $164 \text{ см}^{-1}$ , (рис. 4а, черная кривая). В спектре с гладкой поверхностью с металлическим блеском наблюдается наличие малоинтенсивной полосы  $149 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4а, красная кривая) вместе с полосой  $164 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет предположить наличие пентайодид-аниона в структуре по аналогии со спектрами тетраметиламмония пентайодида [3].

Для этилуротропиния в базе данных описаны структуры трийодида (ZOYBEU) [12] и сложного полийодида, включающего трийодид и пентайодид-анионы, расположенные на расстоянии 3,627 Å друг

от друга (HILLET) [13]. Представленный спектр (рис. 4а, красная кривая) хорошо согласуется со структурой, содержащей в своем составе взаимодействующие между собой три- и пентайодид-анионы.

Полученные в данной работе спектральные характеристики этилуротропиния полийодида можно сопоставить с представленными в работе [10] волновыми числами: для трийодида  $112\text{ см}^{-1}$ , интенсивная полоса;  $163\text{ см}^{-1}$ , слабая полоса; для пентайодида полосы средней интенсивности в области  $170\text{ см}^{-1}$ ,  $152\text{ см}^{-1}$ ,  $137\text{ см}^{-1}$  и интенсивные полосы в области  $103\text{ см}^{-1}$ ,  $99\text{ см}^{-1}$ ; для гептайодида сильные полосы в области  $100\text{ см}^{-1}$ ,  $106\text{ см}^{-1}$ , полоса средней интенсивности  $168\text{ см}^{-1}$ , плечо в области  $176\text{ см}^{-1}$ .

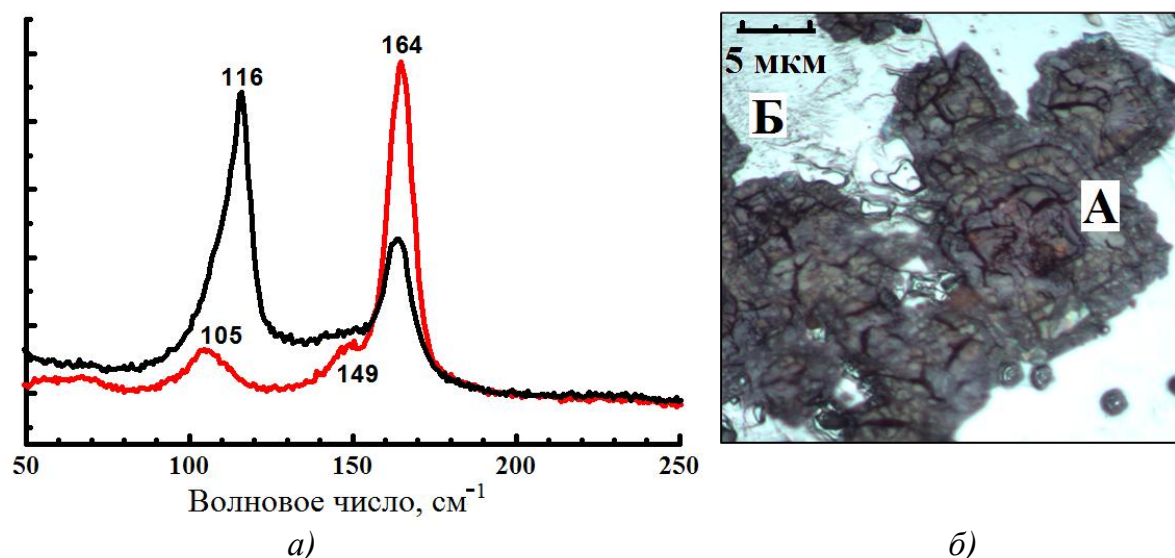


Рис. 4. а) Раман-спектры сростка кристаллов этилуротропиния полийодида (3): черная кривая – с темного нароста на поверхности (А), красная кривая – с гладкой поверхности с металлическим блеском (Б), б) внешний вид поверхности кристалла с обозначенными участками регистрации спектров

Во всех случаях идентификация состава полийодид-аниона была проведена только на основе спектральных данных, так как получение монокристаллов хорошего качества может быть сопряжено с объективными трудностями. Таким образом, метод Раман-спектроскопии может использоваться для оценки возможности существования ряда полийодидов с одинаковым органическим катионом и анионом варьирующегося состава. В случае затруднений в получении монокристаллов хорошего качества и разделении поликристаллических смесей возможна первичная идентификация основных йодных субъединиц в составе аниона на основе спектральных данных.

Установлено, что для поликристаллической смеси (2) тетраэтиламмония и сростка кристаллов (3) этилуротропиния полийодида наблюдается согласие полученных спектральных данных со структурой полийодидов, представленной в кристаллографической базе данных. В смеси тетрабути-



ламмония полийодида (**1**) на основе спектров, снятых с различных кристаллов идентифицировано присутствие основных йодных субъединиц: двух трийодид-анионов и пентайодид-аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Раман-спектры исследуемых соединений были получены в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск. РСА соединений проведен в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург. Авторы выражают благодарности профессору Б.А. Колесову за помощь в освоении методики Раман-спектроскопии и канд. хим. наук П.А. Слепухину за проведенный РСА исследуемых соединений.

#### Библиографический список

1. Svensson P. H., Kloo L. // *Chemical reviews*. – 2003. – V.103. – No 5. – Pp. 1649–1684.
2. Колесов, Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии / Б.А. Колесов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – С. 186.
3. Deplano P., Ferraro J. R., Mercuri M. L., Trogu E. F. Structural and Raman spectroscopic studies as complementary tools in elucidating the nature of the bonding in polyiodides and in donor-I<sub>2</sub> adducts // *Coordination Chemistry Reviews*. –1999. – Vol. 188. – Pp. 71–95.
4. Tebbe K.-F., Gilles T. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – Vol. 622. – P. 1587.
5. Stegemann H., Oprea A., Nagel K., Tebbe K.-F. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – Vol. 623. – P. 89
6. Cambridge Structural Database. Version 5.33. University of Cambridge, UK.
7. Барташевич, Е.В. Три- и полийодиды комплексного строения продуктов иодциклизации 2-аллилтиохинолина / Е.В. Барташевич, И.Д. Юшина, Е.А. Вершинина, П.А. Слепухин, Д.Г. Ким // *Журнал структурной химии*. – 2014. – Т. 55. – N 1. – С. 109–116.
8. Migchelsen T., Vos A. // *Acta Crystallogr.* – 1967. – Vol. 23. – P. 796.
9. Brotherton W.S., Clark R.J., Lei Zhu // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77. – P. 6443.
10. Mittag H., Stegemann H., Fillbier H., Irmer G. // *J. Raman Spectrosc.* – 1989. – Vol. 20. – P. 251.
11. Tebbe K.-F., Gilles T. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1993. – Vol. 49. – P. 2042.
12. Tebbe K.-F., Farida T., Stegemann H., Fullbier H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – P. 622.
13. Grafe-Kavoosian A., Nafepour S., Nagel K., Tebbe K.-F. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1998. – Vol. 53. – 641.

[К содержанию](#)