

УДК 547.411 : 661.8.35

ПОЛИИОДОИДАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЯТЬ
И БОЛЕЕ АТОМОВ ИОДА

Степин Б. Д., Степина С. Б.

В статье обобщены итоги теоретических и экспериментальных исследований в области химии полииодоидатов — комплексных соединений иода, содержащих в анионе пять и более атомов иода. Показано, что молекулы гетероциклических соединений с плоской конфигурацией, хелаты *d*-элементов с макроциклическими плоскими лигандами, органические и неорганические полимеры, содержащие полости и каналы, склонны при окислении иодом к образованию соединений с полимерными анионами в виде квазиодномерных цепей. Рассмотрены новые представления о иоде как комплексообразователе.

Библиография — 222 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1434
II. Пентаиодиды	1434
III. Гептаиодиды	1436
IV. Октаиодиды	1437
V. Нонаиодиды	1440
VI. Ундекаиодиды	1440
VII. Полииодоидаты с цепочечными анионами	1441
VIII. Заключение	1446

I. ВВЕДЕНИЕ

Анионы полииодоидатов, содержащие пять и более атомов иода, могут быть не только дискретными $[I_3]^-$, $[I_7]^-$, $[I_9]^-$ и $[I_5]^{2-}$, но и цепочечными, включающими в качестве звеньев анионы $[I_3]^-$ и $[I_5]^-$ [1–7]. Изучение корреляции между межатомными расстояниями и валентными углами в полииодоидатных анионах, анализ данных колебательной и вращательной спектроскопии приводит к выводу о существовании генетической связи между структурами рассматриваемых анионов и структурой аниона $[I_3]^-$ [4, 6]. В водных и неводных растворах в основном присутствуют анионы состава $[I_3]^-$, константы образования которых определены с достаточной точностью. Допускается образование в неводных растворах анионов $[I_5]^-$. Существование же в растворах и расплавах гепта- и нонаиодидных анионов, анионов цепочечного строения достоверно не установлено. Видимо, такие анионы формируются в приповерхностном слое кристаллизанта в процессе отбора наиболее устойчивых структур при многократном переходе катионов и анионов из узлов решетки в раствор и обратно. Стабильность анионов понижается при постоянстве внешних условий от $[I_5]^-$ к $[I_9]^-$ [8]. Полииодоидатные анионы легко изменяют свою структуру и состав даже при слабом воздействии окружения.

В последующих разделах рассматриваются современные представления о природе полииодоидатных анионов.

II. ПЕНТАИОДИДЫ

К пентаиодидам относят [1] соединения, содержащие анион $[I_5]^-$. Анион такого состава обнаружен в соединениях тетраалкиламмония [9–15], хинуклидина [16], в комплексах железа $[Fe(Et_2S_2CN)_3][I_5]$ [17], $\{[Fe(C_5H_5)(C_5H_4)]_2Se\}[I_5]$ [18] и $[Fe(C_{10}H_9)][I_5]$ [19], а также в ряде аммиакатов [20–22] и некоторых этилендиаминатов [23], хотя

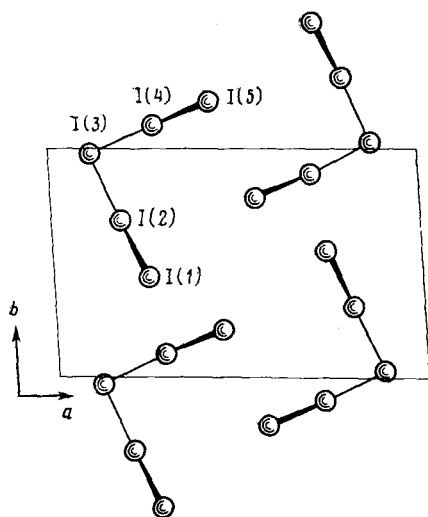


Рис. 1

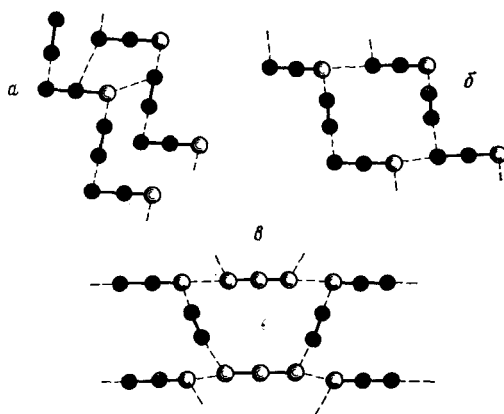


Рис. 2

Рис. 1. Проекция анионов $[I_5]^-$ соединения $[Fe(Et_2S_2CN)_3][I_5]$ на плоскость ab [17]; углы: $I(1)-I(2)-I(3)=176,2^\circ$; $I(2)-I(3)-I(4)=88,2^\circ$; межатомные расстояния (Å): $I(1)-I(2)=2,799$; $I(2)-I(3)=3,148$; $I(3)-I(4)=3,015$, $I(4)-I(5)=2,837$

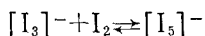
Рис. 2. Схематическое изображение полииодоидатных анионов в различных бис(диiodo)иодатах [18, 44]: $a - [(фенацетин)_2H][I_5]$; $b - [бис(ферроценил)селена][I_5] \cdot 0,5 CH_2Cl_2$; $v - [(хинуклидин)H][I_5]$; черным кружком обозначены атомы иода координируемых молекул иода

в последних двух группах соединений состав аниона был установлен лишь на основании химического анализа, причем не всегда качественного [20–23].

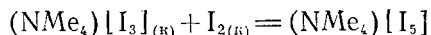
Изучение [3] взаимодействия дитизона с молекулярным иодом показало, что кристаллическая структура образовавшегося полииодоидата включает димеры состава: $[(дитизон)I]^+ - [I_5]^- - I_2 - [I_5]^- - [(дитизон)I]^+$ с угловым ($85,5^\circ$) анионом $[I_5]^-$.

Во всех изученных до сего времени системах типа $MI - I_2$ и $MI - I_2$ — растворитель при $0-25^\circ C$ ($M=K, Rb$ или Cs) фаза $M[I_5]$ не была обнаружена [24–31]. Только в системе $NH_4I - I_2 - H_2O$ при $0^\circ C$ найдена [32] очень небольшая область кристаллизации инконгруэнтно плавящегося ($+9,8^\circ C$) $(NH_4)[I_5]$. В системах $(NR_4)I - I_2 - C_6H_6$ (или $C_6H_5CH_3$) при 6 и $25^\circ C$ установлено [33] образование фазы $(NMe_4)[I_5]$. По данным [34] это же соединение кристаллизуется в системе $(NMe_4)I - I_2$.

Доказательства [35] возможности образования инконгруэнтно плавящихся соединений состава $[M(NH_3)_4][I_5]_2$ ($M=Zn$ или Cd) в системах $[M(NH_3)_4]I_2 - I_2$ не являются бесспорными [4]. Логарифмы констант образования ($\lg \beta$) аниона $[I_5]^-$ в реакции:



для различных растворителей при $25^\circ C$ и коэффициентах активности компонентов системы, близких к единице, оказались равными: $H_2O - 0,95$ [36], $C_2H_5OH - 1,8$ [37, 38], $CH_3NO_2 - 1,51$, $C_6H_5NO_2 - 2,3-2,8$ [8, 39], пропиленкарбонат — $1,9$ [40]. Температурная зависимость (t в $^\circ C$) $\lg \beta = 0,954 + 0,0308(t - 25)$ для водных растворов приводит в этой реакции к значениям $\Delta G_T^\circ = -5,4$ кДж/моль и $\Delta H_T^\circ = 50,1$ кДж/моль [36]. Термодинамические характеристики реакции:

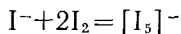


следующие: $\Delta G_{298}^\circ = -13,4 \pm 0,03$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^\circ = -9,2 \pm 0,4$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^\circ = 13,4 \pm 1,7$ кДж/мольК [41].

Структура бис(диiodo)идатного (-1) аниона $[I_5]^-$ представлена на рис. 1. Анион имеет почти плоскую ($\pm 0,12$ Å) V-образную конфигурацию

с углом 88,2–96,5°. Комплексообразователем в анионе является ион I^- , а лигандами — поляризованные молекулы иода с межатомным расстоянием 2,75–2,93 Å. Связь $I^-—I_2$ является слабой, длина ее 3,01–3,31 Å [3, 16, 17, 42–46]. Силовая постоянная колебаний комплексообразователя невелика ($0,15 \cdot 10^5$ дин/см), ион легко изгибается в несимметричном кристаллическом поле, образуя цепочечные и циклические структуры (рис. 2) [3, 16, 18, 44, 45, 47].

Расчет [48] энергий образования аниона $[I_5]^-$ в реакции:



подтверждает справедливость утверждения о V-образной его конфигурации. Величина энергии для такой структуры является наименьшей по сравнению с энергиями образования линейной, плоскочватратной и T-образной конфигураций.

Химические связи в анионе $[I_5]^-$ рассматривают с позиций шести-электронных МО, из которых три МО минимальной энергии (две связывающие и одна несвязывающая) полностью заселены электронами. Комплексообразователь имеет эффективный заряд $-0,5e$, а крайние атомы лигандов от $-0,13e$ до $-0,26e$. Связанные же непосредственно с комплексообразователем атомы иода несут положительный заряд от 0,08e до 0,11e (по разным расчетам) [49].

Существование аниона $[I_5]^-$, как структурной единицы подтверждают данные, полученные методом колебательной спектроскопии [14], путем анализа спектров ядерного квадрупольного резонанса [50], мессбауэровских спектров [51] и данных рентгеновской спектроскопии [52].

Электронные спектры растворов соединений с анионами $[I_5]^-$ в ацетонитриле и 1,2-дихлорэтано (соответственно $\lambda_{\text{макс}} = 295$ нм, $\lg \epsilon = 4,65$ – $4,68$ и $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм, $\lg \epsilon = 4,40$ – $4,42$ [10, 15]) идентичны спектрам полииодоидатов с анионами $[I_3]^-$, $[I_7]^-$ и $[I_9]^-$.

Существование в водных растворах анионов $[I_6]^{2-}$ [36], а в кристаллической фазе анионов $[I_6]^-$ [19] маловероятно.

III. ГЕПТАИОДИДЫ

К гептаиодидам относят [1] соединения, содержащие анион $[I_7]^-$. Такой анион обнаружен в полииодоидатах тетраалкиламмония [14, 15, 53–54], некоторых аммиакатах [20–22] и в разбавленных растворах, содержащих иод и иодиды лантаноидов при молярных отношениях, близких к $I^- : 3I_2$ [55, 56]. К сожалению, почти во всех указанных выше работах состав полученных препаративным методом бис(диод) трииодатов устанавливали только по неполному химическому анализу, а для доказательства образования аниона $[I_7]^-$ в растворах применяли малоприменимый в данном случае спектрофотометрический вариант метода Остромысленского — Джоба.

Результаты, полученные при изучении ряда систем, в которых обнаружено образование бис(диод)трииодатов, противоречивы. Так, в чисто эвтектической системе $KI—I_2$ было ошибочно установлено [29] образование $K[I_7]$ (из-за низкой техники эксперимента часть линии солидуса была принята за чрезвычайно плоскую кривую ликвидуса). Целый ряд работ связан с изучением систем $KI—I_2—H_2O$ [24, 25, 27, 29–31, 57], однако можно согласиться лишь с выводами авторов [25, 31, 57] о существовании $K[I_7] \cdot H_2O$ (рис. 3), хотя и в этом случае индивидуальность новых фаз не была подтверждена химическим методом анализа.

Изучение систем $MI—I_2—C_6H_6$ (6 и 25° С, $M=K$ или Rb) показало, что фазы, включающие анион $[I_7]^-$, всегда кристаллизуются в виде легко разлагающихся на воздухе сольватов: $K[I_7] \cdot 2C_6H_6$ [29, 57], $Rb[I_7] \cdot 4C_6H_6$ и $Rb[I_7] \cdot 2C_6H_6$ (рис. 4). Поэтому, видимо, и были получены взаимоисключающие выводы о существовании сольвата состава $K[I_7] \cdot 2C_6H_6$ [26, 28, 29, 33, 57]. В системах с участием CsI соединений с анионом $[I_7]^-$ не найдено [28, 58]. Пока остаются невыясненными причины отсутствия областей кристаллизации фаз состава $M[I_5] \cdot xC_6H_6$

Структура аниона $[I_7]^-$ приведена на рис. 5 [53]. Анион $[I_7]^-$ можно представить в виде *бис*(диод)триодатного иона $[(I_3)(I_2)_2]^-$, в котором необычным комплексообразователем является симметричный анион $[I_3]^-$, координирующий две молекулы иода, находящихся на равном расстоянии (3,43 Å) от концевых атомов центрального иона и слабо с ним связанных [59]. Расстояния $[I_3]^-—I_2$ несколько меньше расстояния $I_2—I_2$ в кристаллическом иоде (3,56 Å). В этом анионе уже начинает формироваться структура полииодоидатных полимерных анионов. Тер-

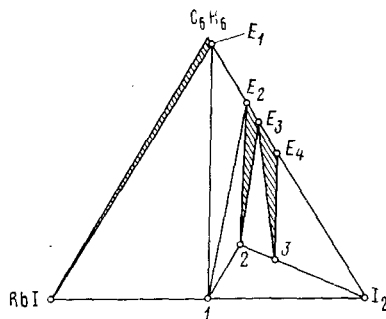


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма состояния системы $\text{RbI}-\text{I}_2-\text{C}_6\text{H}_6$, 25°C [28]; 1 — $\text{Rb}[\text{I}_3]$; 2 — $\text{Rb}[\text{I}_7] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; 3 — $\text{Rb}[\text{I}_9] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; составы эвтонических точек (I_2 , моль/л): $E_1=0,01325$; $E_2=0,3425$; $E_3=0,393$; $E_4=0,545$

$$(\text{NEt}_4)[\text{I}_3]_{(\text{K})} + 2\text{I}_2 = (\text{NEt}_4)[\text{I}_7]_{(\text{K})}$$

IV. ОКТАИОДИДЫ

В системе CsI—I₂—H₂O в интервале температур от -5° до +305° C образуются только две новые фазы: Cs[I₃] и Cs₂[I₈] (рис. 6). С повышением температуры область кристаллизации инконгруэнтно растворимого Cs₂[I₈] уменьшается и при 80° C появляется область расслаивания жидкой фазы. Температурный интервал конгруэнтного растворения Cs₂[I₈] очень узок — от 79,5° (кривая PF₂) до 89,0° C (кривая KD). В интервале от 51,5° (изотерма F₁F₂) до 79,5° C (изотерма PF₂) Cs₂[I₈] растворяется с образованием двух жидких фаз. Поле F₁PF₂ и является областью фазового равновесия кристаллов Cs₂[I₈] и двух жидких фаз. Октаонид цезия (но не Cs[I₃]) по данным [68] образуется также и в системе CsI—I₂ (рис. 7), кристаллизующая из расплава ниже 136° C. В системах CsI—I₂—C₆H₆(C₆H₅CH₃) наибольшая область кристаллизации принадлежит Cs₂[I₈] [28, 33, 58].

³ en — этилендиамин.

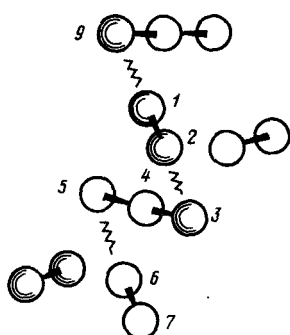


Рис. 5. Фрагмент структуры аниона $[I_7]^-$ полииодида $(NEt_4)[I_7]$ при $-175^\circ C$ [53]; заштрихованы атомы иода, находящиеся в одной плоскости, 1—7 — атомы иода, входящие в состав аниона; межатомные расстояния (Å): $I(1)-I(2) = 2,73$; $I(2)-I(3) = 3,43$; $I(3)-I(4) = 2,90$; $I(4)-I(5) = 2,90$; $I(5)-I(6) = 3,43$; $I(6)-I(7) = 2,73$

Структура аниона $[I_8]^{2-}$ приведена на рис. 8. Во всех исследованных полииодидах анион $[I_8]^{2-}$ не имеет центра симметрии и не является плоским [69—71]. Функции комплексообразователя в анионе выполняет сильно поляризованная молекула иода, а лигандов — анионы $[I_3]^-$. Можно допустить, что анион $[I_8]^{2-}$ является бис(трииодио)диодатным $[(I_2)(I_3)_2]^{2-}$. В целом же представления о структуре таких анионов и выделение их функциональных частей во многом зависят от интерпретации данных о межатомных расстояниях и симметрии. Анион $[I_8]^{2-}$ в сочетании с гетероциклическими ареновыми катионами может образовывать димеры $[I_{16}]^{4-}$ (рис. 9) [44, 63, 71]. Обзор сведений о конфигурациях полииодида анионов приведен в [4, 72].

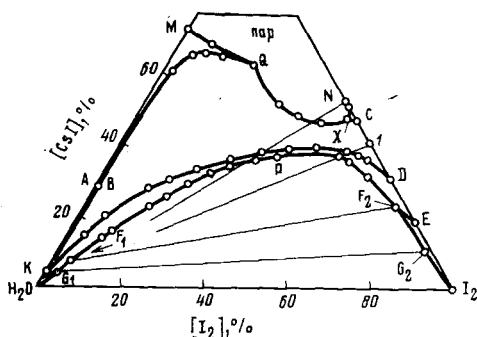


Рис. 6

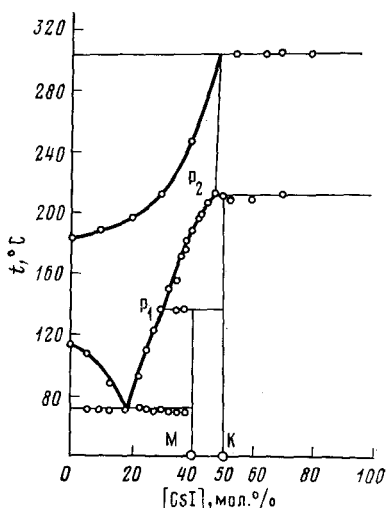


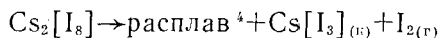
Рис. 7

Рис. 6. Политермическая диаграмма состояния системы $CsI-I_2-H_2O$ [62] (давление 740—750 мм рт. ст., температура от -5 до $+305^\circ C$); поля кристаллизации: $CsI-MQVAM$; $I_2-EF_2G_2$; $Cs[I_3]-CXQBKDC$; $Cs_2[I_8]-KDEFPF_1K$; точка $N-Cs[I_3]$; $I-Cs_2[I_8]$

Рис. 7. Система $CsI-I_2$ (давление 745 мм рт. ст.) [60]; координаты точки P_1 : $136^\circ C$ (по [82]— $141,2^\circ C$) и 30 мол. % CsI ; $M-Cs_2[I_8]$; $K-Cs[I_3]$

По данным [73, 74] эффективные заряды на центральных атомах лигандов аниона $[I_8]^{2-}$ равны $+0,08e$, на атомах, непосредственно связанных с центральной молекулой иода, $-0,38e$, а на концевых атомах $-0,71e$. Каждый атом центральной молекулы иода несет заряд $-0,06e$.

Изучение [75, 76] термической устойчивости $Cs_2[I_8]$ подтверждает данные структурных исследований. При $137^\circ C$ (согласно [69], при $139-140^\circ C$) октаиодид цезия инконгруэнтно плавится:



⁴ Предположительно расплав содержит CsI и I_2 в соотношении, отвечающем составу $Cs[I_5]$.

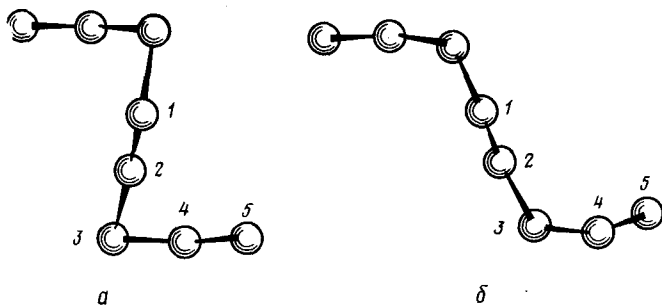


Рис. 8. Структура аниона $[I_8]^{2-}$ [70, 71]; а — $Cs_2[I_8]$, б — $[(CH_2)_6N_4(CH_3)_2][I_8]$; межатомные расстояния (Å): а) 1—2 = 2,83; 2—3 = 3,42; 3—4 = 3,00; 4—5 = 2,84; б) 1—2 = 2,773; 2—3 = 3,386, 3—4 = 3,038, 4—5 = 2,830

Дальнейшее нагревание приводит к увеличению растворимости $Cs[I_3]$ в расплаве и, следовательно, к изменению наклона кривой $\lg p = f(1/T)$, где p — давление диссоциации, и к появлению излома при $170^\circ C$. Около $205^\circ C$ в расплаве происходит разложение $Cs[I_5]$ на $CsI_{(к)}$ и иод. Система после $205^\circ C$ приходит в такое же состояние, как и при инконгруэнтном плавлении $Cs[I_3]$ (рис. 10), чем и объясняется почти полное совпадение величин изменения энтальпии испарения иода из обоих расплавов (46,9 кДж/моль) [75].

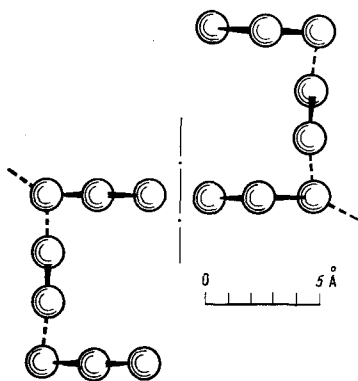


Рис. 9

Рис. 9. Структура аниона $[I_8]^{2-}$ в соединении $[(DMK)_2H_2][I_8]$ [44]

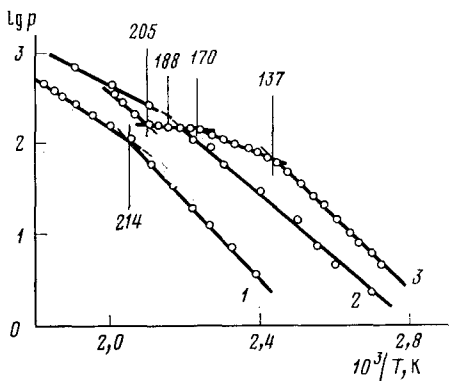
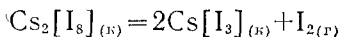


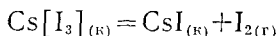
Рис. 10

Рис. 10. Зависимость давления диссоциации полииодоидатов от температуры [75, 76]; 1 — $Cs[I_3]$; 2 — $Rb[I_3]$; 3 — $Cs_2[I_8]$; температуры фазовых переходов даны в $^\circ C$

Дериватограммы $Cs_2[I_8]$ свидетельствуют о двухступенчатом разложении комплекса при его нагревании на воздухе в условиях свободного удаления продуктов диссоциации:



(начало излома кривой DTG соответствует $42^\circ C$, максимум — $96^\circ C$) и



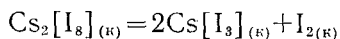
(начало излома — $107^\circ C$, максимум — $158^\circ C$).

Поэтому разрыв химических связей в анионе $[(I_3)-(I_2)-(I_3)]^{2-}$ возможен двумя способами: либо одновременно разрываются две связи, либо одна из них с образованием ионов $[I_3]_{(ж)}^-$ и $[I_3]_{(к)}^-$.

Кинетика первой стадии термической диссоциации $Cs_2[I_8]$ на воздухе, описываемая уравнениями $dm/d\tau = km^n$ и $k = Z_0 \exp(-E/RT)$, где m — масса образца, τ — время, k — константа скорости реакции, n — порядок

реакции, E — кажущаяся энергия активации, Z_0 — предэкспонента, — характеризуется величинами $E = 79,1 \pm 1,2$ кДж/моль, $Z_0 = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$ мин $^{-1}$, $\lg k = 11,114 - 4130/T$ (при $n=1$) [77, 78]. Отсюда следует, что скорость термической диссоциации определяется скоростью диффузии иода через межфазовую поверхность. Повышение температуры разложения сдвигает процесс в кинетическую область ($n \geq 1$). Зависимость частотного фактора Z от порядка реакции описывается уравнением $Z = Z_0 m_0^{1-n}$, где Z_0 — частотный фактор при $n=1$, а m_0 — исходное число молей $\text{Cs}_2[\text{I}_8]$.

Термодинамические характеристики реакции:



следующие: $\Delta G_{298}^0 = 2,6$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^0 = 3,3$ кДж/моль и $\Delta S_{298}^0 = 2,5$ кДж/моль \cdot К [79].

V. НОНАИОДИДЫ

К нонаиодидам относят полииодоидаты с анионом $[\text{I}_9]^-$. Появление фаз с таким анионом установлено только при изучении неводных систем:

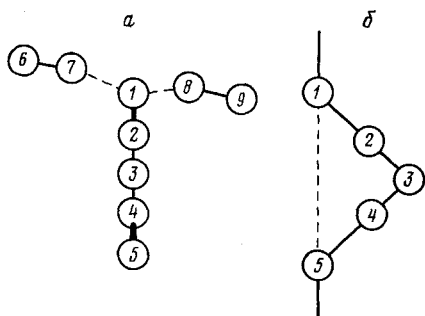


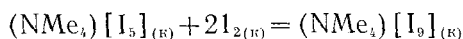
Рис. 11. Структура аниона $[\text{I}_9]^-$ в комплексе $(\text{NMe}_4)[\text{I}_9]$ [85]: а — вид сверху; б — вид сбоку; межатомные расстояния (Å): 1—2=3,18; 2—3=2,90; 3—4=3,24; 4—5=2,91; 6—7=2,67; 8—9=2,67; 7—1=3,43; 8—1=3,24; угол 2—3—4=86,5°

$(\text{NMe}_4)\text{I}-\text{I}_2-\text{C}_6\text{H}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ при 6 и 25°С [33] и $\text{MI}-\text{I}_2-\text{C}_6\text{H}_6$, где $\text{M}=\text{K}$, Rb или Cs при 25°С [26, 28, 29] (фазы $\text{K}[\text{I}_9] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Rb}[\text{I}_9] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ и $2\text{Cs}[\text{I}_9] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$). По мнению авторов [15], в некоторых органических растворителях, например ацетонитриле, образование анионов $[\text{I}_9]^-$ невозможно из-за их полной электролитической диссоциации.

В системах $(\text{NMe}_4)\text{I}-\text{I}_2$ [34] и $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6[\text{I}_2-\text{I}_2]$ [80] установлено образование фаз состава $(\text{NMe}_4)[\text{I}_9]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{I}_9]_2$. Утверждение [28, 81] о возможности образования фазы $\text{Rb}[\text{I}_9]$ в системе $\text{RbI}-\text{I}_2$ является сомнительным [82, 83]. Выполнено много синтезов [10, 11, 14, 54, 84] нонаиодидов тетраалкиламмония. Однако до-

стоверность приведенных в [54, 84] сведений о составе комплексов вызывает сомнение из-за несовершенства методов химического анализа.

Пока подробно изучена [85] только структура $(\text{NMe}_4)[\text{I}_9]$ (рис. 11). Анион содержит в качестве комплексообразователя ион $[\text{I}_3]^-$, координирующий три молекулы иода, две из которых лежат в одной плоскости и имеют межатомное расстояние почти такое же, как и в кристаллическом иоде. Третья молекула иода сильно поляризована. Необычное расположение лигандов, видимо, и вызывает асимметрию и изгиб комплексообразователя. Этот анион можно условно считать *трис*(диод)трииодатным анионом, $[(\text{I}_2)(\text{I}_2)_3]^-$. Термодинамические характеристики реакции:



следующие: $\Delta G_{298}^0 = -8,9 \pm 0,4$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^0 = -1,3 \pm 0,8$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = 25,9 \pm 2,5$ Дж/моль \cdot К [41].

Существование полииодоидата состава $(\text{NMe}_4)[\text{I}_{10}]$, обнаруженного [33] в системе $(\text{NMe}_4)\text{I}-\text{I}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ при 6–25°С, вызывает сомнения.

VI. УНДЕКАИОДИДЫ

Возможность образования полииодоидата с анионом $[\text{I}_{11}]^-$ пока показана лишь в одной работе [33], посвященной изучению системы $(\text{NMe}_4)\text{I}-\text{I}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ при 6–25°С. По данным [33] фаза состава

(NMe_4) $[\text{I}_{11}]^-$ кристаллизуется в довольно широкой области концентраций иода: 2,27–9,41 масс. % при 6° С и 3,53–14,7 масс. % при 25° С. В водно-этанольных (95 %) растворах ундекаидид тетраметиламмония устойчив только в крайне узкой области концентраций иода.

Структура аниона $[\text{I}_{11}]^-$ не определена, но можно полагать, что она подобна структуре аниона $[\text{I}_9]^-$ с той лишь разницей, что во внутренней сфере находится уже четыре молекулы иода, по две с каждого конца иона $[\text{I}_3]^-$.

При изучении систем $[\text{Ln}(\text{ur})_5]\text{I}_3 \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^5$ (0 и 25° С), где Ln — различные лантаноиды, обнаружено [85–88] образование всего одной новой фазы состава $[\text{Ln}(\text{ur})_5]\text{I}_3 \cdot 4\text{I}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, выделяющийся в виде крупных иглообразных кристаллов гексагональной сингонии, ишконгруэнтно растворимых в воде. Предположение о существовании в этом соединении аниона $[\text{I}_{11}]^-$ не подтвердилось. Новая фаза, видимо, содержит либо ион $[\text{I}_5]^-$ ($[\text{Ln}(\text{ur})_5]\text{I}_3 \cdot 4\text{I}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), либо цепочечные анионы, встроенные в матрицу катиона.

Анионы состава $[\text{I}_{13}]^-$ не обнаружены ни в одном из синтезированных полииодоидатов. Еще менее вероятным является получение веществ с анионами, содержащими более 13 атомов иода. Правда, при взаимодействии иода с ферроценом в ацетоне или хлороформе образуется черное порошкообразное вещество состава $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \cdot 10\text{I}_2$, разлагающееся при нагревании до 170° С на иод и ферроцен [19], но действительная природа этого вещества пока неизвестна.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что дискретные полииодоидатные анионы имеют в своем составе не более пяти–семи атомов иода. Анионы $[\text{I}_9]^-$ и $[\text{I}_{11}]^-$ принадлежат уже скорее к олигомерным цепочечным анионам. Если создаются условия для дальнейшего увеличения числа атомов иода в анионе, то последний становится полимерным и состоит преимущественно из ионов $[\text{I}_3]^-$ и $[\text{I}_5]^-$.

VII. ПОЛИИДОИДАТЫ С ЦЕПОЧЕЧНЫМИ АНИОНАМИ

Склонность молекул иода к образованию цепочечных полииодоидатных анионов $[\text{I}_x]_\infty^-$ ($x=3, 5$ или 7) часто наблюдается в тех случаях, когда молекулы веществ, взаимодействующих с иодом, имеют плоскую конфигурацию и способны после окисления создавать «столбчатую» структуру с полостями и каналами, соизмеримыми по размерам и геометрии с полииодоидатной цепью [89].

В случае несоразмерности цепей с каркасом вещества последнее включает в свои каналы молекулы растворителя, как это установлено [90] для кристаллов у $[(\text{ТМК}) \cdot 0,09\text{H}][\text{I}_3] \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}^6$. Полииодоидатные цепи в этом комплексе состоят из ионов $[\text{I}_5]^-$ (рис. 12) и не имеют фиксированного положения. Встречаются также полииодоидаты, у которых часть каналов заполнена иодными цепями, а часть — молекулами растворителя, например, $[\text{Pd}(\text{bqd})_2][\text{I}_x] \cdot 0,5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2^7$ [91].

Некоторые органические и неорганические полимеры, содержащие полости соответствующих размеров, также могут их заполнять квазиодномерными цепями из атомов иода.

Полииодоидатная цепь состоит, как правило, либо из ионов $[\text{I}_3]^-$ или $[\text{I}_5]^-$, либо из их различных комбинаций. Реже в цепях встречаются ионы $[\text{I}_7]^-$. Если цепи, содержащие ионы $[\text{I}_3]^-$, изобразить в виде $\dots\text{I}(1) - \text{I}(2) - \text{I}(3) \dots \text{I}(1) - \text{I}(2) - \text{I}(3) \dots$, то можно полагать, что расстояния $\text{I}(1) - \text{I}(2) - \text{I}(3) - \text{I}(1) - \text{I}(2) - \text{I}(3)$ колеблются в пределах $R - \delta$, а расстояния $\text{I}(3) \dots \text{I}(1)$ в пределах $R + 2\delta$, где $R = 2,95 - 3,28 \text{ \AA}$, а $\delta = 0,15 - 0,35 \text{ \AA}$. Наиболее стабильной является структура с линейными цепями, у которых $R = 3,2 \text{ \AA}$ и $\delta = 0,15 \text{ \AA}$ [92]. Для линейных цепей, содержащих ионы $[\text{I}_5]^-$, $\dots\text{I}(1) - \text{I}(2) - \text{I}(3) - \text{I}(4) - \text{I}(5) \dots \text{I}(1) - \text{I}(2) - \dots$ межатомные расстояния

⁵ ur — карбамид.

⁶ ТМК — тримезиновая кислота, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$.

⁷ bqd — *o*-бензохинондноксимато.

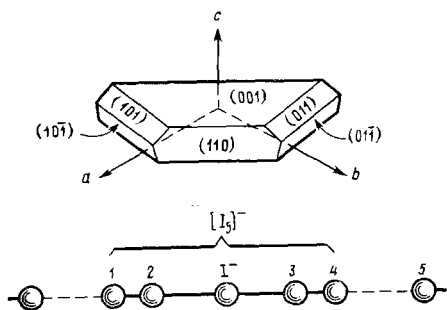


Рис. 12

Рис. 12. Габитус кристаллов $[(\text{TMK}) \cdot 0,09 \text{H}][\text{I}_3] \cdot 0,7 \text{H}_2\text{O}$ и фрагмент полииодоанатной цепи [90]; межатомные расстояния (Å): $1-2=2,74$; $2-3=3,26$; $3-4=2,74$; $4-5=3,50$; $1-5=15,5$

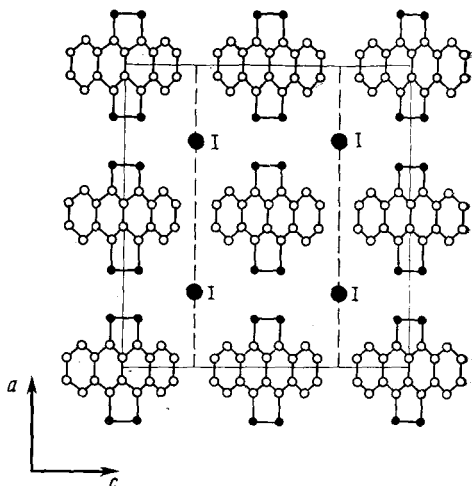


Рис. 13

Рис. 13. Проекция [010] соединения $(\text{TTT})_2[\text{I}_3]$ [102, 110], небольшие черные и светлые кружки — атомы серы и углерода соответственно, полииодоанатные цепи расположены перпендикулярно к плоскости рисунка и обозначены большими черными кружками

$\text{I}(1)-\text{I}(2)$ равны $R-\varepsilon$, а расстояния $\text{I}(2)-\text{I}(3)$ и $\text{I}(3)-\text{I}(4)$ составляют $R+\delta$, причем наиболее стабильна структура с $\varepsilon=0,5 \text{ Å}$ [92].

Каналы стопочных структур заполняются цепочечными анионами не всегда полностью. Например, у $(\text{TTT})_2[\text{I}_3]$ ⁸ они занимают только 40–50% объема [93], поэтому цепочечные анионы мало влияют друг на друга.

В квазиодномерных полииодоанатных цепях чередуются области упорядоченности (ионы $[\text{I}_3]^-$, $[\text{I}_5]^-$) и неупорядоченности (промежутки между ионами цепи). Последние рассматривают как аморфные одномерные образования [51, 94–97].

Фазовый переход к полному упорядочению всей цепи выше 20 К не наблюдается [95, 98].

Ниже рассматриваются три класса полииодоанатов с полимерными анионами: полииодоанаты гетероциклических соединений (преимущественно ароматического ряда), координационных соединений d -элементов с макроциклическими лигандами и полимерных углеводов.

1) Полииодоанаты гетероциклических соединений

Известно большое число гетероциклических соединений, взаимодействующих с иодом или его смесями с KI в органических растворителях или водных растворах: тетратиофульвален, тетратиотетрацен, тераселенотетрацен, тетратианохинодиметан, тиопиранилиден, феназин и тиофеназин и др. Продукты реакции выделяются при изогидрической или изотермической кристаллизации в виде игольчатых кристаллов, содержащих полииодоанатные цепи.

У соединения $(\text{TTT})_2[\text{I}_3]_{1+x}$ ⁹ ($x=0,012-0,1$) [99–114] стопочные катионы с межплоскостным расстоянием 3,32 Å [103, 109, 110] содержат в своих каналах линейные цепи из связанных между собой симметричных ионов $[\text{I}_3]^-$, межионное расстояние 3,00–3,64 Å (рис. 13). Нестехиометричность соединения вызвана появлением в цепи молекул иода. Наиболее нестехиометрический состав полииодоанатной цепи достигается при перекристаллизации $(\text{TTT})_2[\text{I}_3]_{1+x}$ из нагретого до 95°С раствора в

⁸ ТТФ — тетратиофульвален.

⁹ ТТТ — тетратиотетрацен.

нитробензоле, содержащего $3 \cdot 10^{-3}$ М ТТТ, при мольном отношении иод/ТТТ=1 и скорости охлаждения 3°C/ч [101]. При уменьшении концентрации ТТТ, мольного отношения иод/ТТТ и скорости охлаждения можно получить кристаллы стехиометрического состава.

Для получения монокристаллов $(\text{TTT})_2[\text{I}_3]$ рекомендуют [114] применять кристаллизацию вещества из парообразной смеси ТТТ и иода, подаваемых отдельными потоками в специальный кристаллизатор.

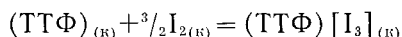
Используют также метод смешивания водных растворов ацетата ТТТ и иодидов калия или натрия [113].

При замене атомов серы в молекуле ТТТ на атомы селена (тетраселенотетрацен, (TSeT) структура полииодоидатной цепи изменяется: в ней появляются наряду с ионами $[\text{I}_3]^-$ также и ионы $[\text{I}_5]^-$ [108, 115–119]. У соединения $(\text{TSeT})_2[\text{I}_3]_x$ ($x=0,17-0,40$) обнаружены [118] три области гомогенности: фаза (А) ($x=0,17$), фаза (В) ($x=0,24$) и фаза (С) ($x=0,26$). Считают [118], что только фазы (В) и (С) содержат в цепях ионы $[\text{I}_3]^-$ и $[\text{I}_5]^-$. Полный перенос заряда на полимерный анион установлен для фазы (А), которая и обладает среди всех фаз наибольшей электропроводностью.

Взаимодействие иода с тетратиофульваленом (ТТФ) в среде бензола или ацетонитрила приводит в зависимости от соотношения исходных компонентов к образованию четырех новых фаз: двух стехиометрических $(\text{ТТФ})_3[\text{I}_3]_2$ и $(\text{ТТФ})[\text{I}_3]$, и двух нестехиометрических, $(\text{ТТФ})[\text{I}_3]_x$ ($x=0,24-0,26$) и $(\text{ТТФ})[\text{I}_3]_x$ ($x=0,77-0,87$) [120–128]. При синтезах почти всегда образуется смесь этих фаз, разделение которых является сложной задачей. При твердофазном синтезе число образующихся новых фаз уменьшается до двух: $(\text{ТТФ})[\text{I}_3]$ и $(\text{ТТФ})[\text{I}_3]_x$ ($x=0,23$) [129].

Во всех полииодоидатах ТТФ в стопочной структуре катиона находятся зигзагообразные цепи, состоящие из ионов $[\text{I}_3]^-$, $[\text{I}_5]^-$, I^- и молекул иода [120, 122, 124, 126]. Такой неоднородный состав цепей, видимо, вызван присутствием в новых фазах значительного числа различных примесей и сложностью разделения продуктов реакций.

Для реакции:



величины ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 равны соответственно $-5,4 \pm 0,4$; $-15,1 \pm 0,8$ кДж/моль и $32 \pm 1,3$ Дж/моль К [130].

Синтезированы полииодоидаты тетраселенфульвалена, $(\text{TSeФ})[\text{I}_3]_x$, но детальное исследование цепочечного строения анионов пока не проводилось [131].

Квазиодномерные полииодоидатные цепи обнаружены в кристаллах $(\text{ТФДТП})[\text{I}_x]^{10}$ ($x=2,2-3,4$) [132, 133]. Полимерные анионы состоят либо из ионов $[\text{I}_3]^-$ ($x=2,2$), либо из комбинации ионов $[\text{I}_3]^-$ и $[\text{I}_5]^-$ ($x=3,4$). Межионные расстояния в цепи $[\text{I}_3]^- \dots [\text{I}_3]^-$ равны $5,49 \text{ \AA}$ [132]. При взаимодействии с иодом молекула ТФДТП теряет $0,76-0,90\text{e}$.

Феназин (Ф), фенотиазин (ФТ) и их производные могут окисляться иодом либо в растворе бензола или эфира, либо при тщательном растирании исходных компонентов в присутствии небольших количеств тех же растворителей [94, 95, 133–136]. Продукты окисления имеют состав $\text{Ф}[\text{I}_x]$ ($x=1,5-1,6$) и $(\text{ФТ})[\text{I}_3]$ и включают полииодоидатные цепи, содержащие асимметричные ионы $[\text{I}_3]^-$ и ионы $[\text{I}_5]^-$ [134, 136]. Расстояния между ионами $[\text{I}_3]^-$ в цепи равно $3,7-3,9 \text{ \AA}$ [95].

Квазиодномерные цепи, состоящие из анионов $[\text{I}_3]^-$, с межионным расстоянием $3,68 \text{ \AA}$ [133] обнаружены в кристаллической структуре $(\text{NMe})_4^+(\text{TCNQ})^{-2/3}[\text{I}_3]_{1,3}^{11}$ и его производных [137–141]. При замене катиона тетраметиламмония на катион изопентилдиметиламмония цепи приобретают квазитрехмерный характер [133]. Фазовый переход при

¹⁰ ТФДТП — тетрафенилдитиопиранилиден.

¹¹ TCNQ — 7,7,6-тетрацианохиноидиметан.

150 К у $(\text{NMe}_3\text{H})(\text{TCNQ})[\text{I}_3]$ не затрагивает структуру полииодоидатных цепей и изменяет только порядок их расположения [141].

Все рассмотренные выше полииодоидаты имеют стопочную структуру катионов и относятся к группе катион-радикальных солей.

2) Полииодоидаты полимерных углеводов и углеводородов

Высокополимерные углеводы (амилоза, циклодекстрины, поливиниловый спирт) и углеводороды (полиацетилен и др.) при взаимодействии в водном растворе с иодом или его смесями с KI образуют сильно окрашенные продукты, содержащие в каналах и полостях своей матрицы цепи из ионов $[\text{I}_3]^-$, $[\text{I}_5]^-$ и $[\text{I}_7]^-$.

В каналах амилозы (Ам) цепи состоят преимущественно из ионов $[\text{I}_5]^-$ [49, 142–155]. При небольшом нагревании твердых комплексов $\text{Am}[\text{I}_5]_\infty$ происходит частичное разложение анионов на $[\text{I}_3]^-$ и иод [150]. Межионное расстояние в цепи (3,1–3,5 Å) предполагает значительное взаимодействие анионов вдоль цепи. Комплекс состава $\text{Am}[\text{I}_5]_\infty$ содержит от 50 до 500 атомов иода, если на каждый атом иода приходится 3,9 глюкозных единицы [148, 151]. В зависимости от степени полимеризации амилозы (длины ее спиралей), концентрации иода и иодидных ионов цепи могут включать и другие ионы: $[\text{I}_7]^-$, $[\text{I}_8]^{2-}$ и $[\text{I}_6]^{2-}$. По мере удлинения цепей максимум полосы поглощения в электронных спектрах при 580 нм сдвигается к 630 нм с одновременным увеличением молярного коэффициента поглощения [146].

Уменьшение энтальпии в реакции образования $\text{Am}[\text{I}_5]_\infty$ в расчете на одну глюкозную структурную единицу и один моль связанного иода равно в среднем $-5,2$ кДж/моль [149].

Полииодоидаты циклодекстринов (СД) имеют различный состав, зависящий от условий синтеза: $(\alpha\text{-СД})_2\text{M}[\text{I}_5] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{L}, \text{Na}, \text{Ti}$), $(\alpha\text{-СД})_2\text{M}[\text{I}_5] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Cd}$), $(\alpha\text{-СД})_2\text{M}[\text{I}_5] \cdot (12\text{--}19)\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) [149, 143, 150, 156–158]. Звеньями почти линейной полииодоидатной цепи служат ионы $[\text{I}_5]^-$.

Центральный атом I⁻ каждого такого иона находится между димерными молекулами ($\alpha\text{-СД}$) и не занимает определенной структурной позиции, его колебания имеют амплитуду порядка 1,7 Å [155, 156, 159].

Катионы металлов и молекулы воды локализованы вне каналов структуры ($\alpha\text{-СД}$) и находятся от анионов $[\text{I}_5]^-$ на расстоянии порядка 6 Å, поэтому их влияние на полииодоидатный анион незначительно [45, 143].

В комплексах ($\beta\text{-СД}$) — иод каналы диаметром 6,2 Å заполнены зигзагообразными цепями из ионов $[\text{I}_7]^-$ [156].

При добавлении иода к полиацетилену в процессе его образования в *n*-гексане выделяются черного цвета полимеры состава *цис*-($\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_{0,06}$) $_\infty$ и *транс*-($\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_{0,22}$) $_\infty$. Для выделения *транс*-изомера смесь полимеров нагревают в вакууме или аргоне при 180°С [160, 161]. Иодирование пленки полиацетилена производят обработкой ее парами иода [161] или погружением в раствор CCl_4 , насыщенный иодом [162, 163].

Возможно получение полииодоидатов полиацетилена других составов, например, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_x)_\infty$, где $x=0,12\text{--}0,23$ [164–168].

По данным [168] в поверхностном слое волокон полимера содержатся ионы $[\text{I}_7]_\infty^-$. В вакууме такие ионы разлагаются и в цепях остаются только ионы $[\text{I}_5]^-$, а состав полимера становится близким к $(\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_{0,15})_\infty$.

Таким образом, каждый ион $[\text{I}_5]^-$ линейной цепочки акцептирует один электрон от [33] углеродных атомов полиацетилена. Встречаются и другие соотношения при переносе заряда.

Полииодоидатные цепи располагаются в полимере между его волокнами [169], но неоднородно [168–171].

В цепях *цис*-($\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_{0,23}$) $_\infty$ содержится 93% ионов $[\text{I}_5]^-$ и 7% ионов $[\text{I}_3]^-$ [162], причем ион $[\text{I}_5]^-$ является линейным с симметричным распределением заряда. При длительном выдерживании вещества в вакууме в цепочке увеличивается содержание ионов $[\text{I}_3]^-$. Интересно, что соотношение ионов $[\text{I}_3]^-$ и $[\text{I}_5]^-$ в цепях изменяется при натяжении полиаце-

тиленовых пленок [98]. По мнению авторов [163], в полимере $(\text{CHI}_x)_\infty$ при $x \leq 0,1$ в цепях содержатся ионы $[\text{I}_3]^-$ и $[\text{I}_5]^-$, если $x \geq 0,12$, преобладают ионы $[\text{I}_5]^-$, а при $x > 0,3$ появляются ионы $[\text{I}_7]^-$.

В спиралевидной структуре поливинилового спирта полииодоидатные цепи состоят из ионов $[\text{I}_3]^-$ [172–175].

Полициклические ароматические соединения (периллен, пирен, флавоон и др.) при иодировании образуют цепочечные полииодоидаты [176, 177]. Природа цепочечных анионов в этом случае пока окончательно не установлена, хотя и предполагается [178, 179] присутствие ионов $[\text{I}_7]^-$.

3) Полииодоидаты *d*-элементов с макроциклическими лигандами

Полииодоидатные цепи могут образовываться в многочисленных комплексных соединениях *d*-элементов с хелатообразующими макроциклическими лигандами плоской конфигурации (фталоцианины, тетрабензопорфиринаты, дифенилглиоксиматы, бензохинондиоксиматы, этилендиаминаты металлов и др.) при окислении этих соединений иодом.

Установлено, что полииодоидатные цепи появляются в стопочных структурах катионов только тогда, когда металлы-комплексобразователи располагают друг над другом на относительно коротком расстоянии 3,15–3,40 Å [180]. Влияние атомов иода на формирование каналов в стопочной структуре катионов не доказано.

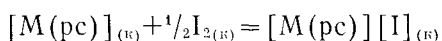
В большинстве случаев такие полииодоидаты относят к категории комплексов с переносом заряда.

Обстоятельно изучены следующие шесть групп комплексных соединений: I — дифенилглиоксиматы состава $[\text{M}(\text{Hdpg})_2][\text{I}_x]^{12}$, где $x = 0,58–0,68$, а $\text{M} = \text{Ni}$ и Pd [51, 91, 181–184]; II — бензохинондиоксиматы состава $[\text{M}(\text{Hbqd})_2][\text{I}_x]$, где $x = 0,5–0,7$, а $\text{M} = \text{Ni}$ и Pd [91, 96, 185–188]; III — фталоцианины состава $[\text{M}(\text{pc})_n][\text{I}_x]_n^{13}$, где $x \geq 3$, а $\text{M} = \text{Cu}$, Zn , Al , Ga , Si , Cr , Fe , Co , Ni , Pt [188–195]; IV — этилендиаминаты состава $[\text{M}(\text{en})_2][\text{I}_3]_2$, где $\text{M} = \text{Zn}$, Cd , Ni , Co , Pd [23, 67, 89, 196–198]; V — тетрабензопорфиринаты состава $[\text{Ni}(\text{tbp})_2]_2 \cdot \text{Ni}(\text{tbp})^{14}[\text{I}_3]^-$ [199–201]; VI — тетраазоазулены состава $[\text{M}(\text{taa})][\text{I}_x]^{15}$, где $x = 0,8–1,9$, а $\text{M} = \text{Cu}$, Co , Ni , Pd [202–204].

Для синтеза полииодоидатов с макроциклическими лигандами применяют чаще всего один и тот же метод: растворяют хелат металла и иод в органическом растворителе (толуол, дихлорбензол) при нагревании, иногда в присутствии небольших количеств KI, а затем проводят медленную изогидрическую кристаллизацию [91, 185, 190, 205].

В полииодоидатных цепях комплексов первой группы преобладающим анионом является $[\text{I}_5]^-$, а у комплексов второй группы — ионы $[\text{I}_3]^-$ (рис. 14). В III группу входят также полииодоидаты фталоцианинов с частично окисленными металломакроциклами состава $[\text{M}(\text{pc})\text{O}][\text{I}_x]$, где $x = 0,5–5,5$, а $\text{M} = \text{Sn}$, Ge и Si [206, 207]. Эти вещества стабильны на воздухе и теряют иод только при нагревании выше 100°C . Анионы фталоцианинов содержат симметричные ионы $[\text{I}_3]^-$ с межйонным расстоянием 3,72 Å.

Энергетические характеристики образования полииодоидатов фталоцианинов в реакции:



таковы: ΔH_{298}^0 при $\text{M} = \text{Cu}$, Co , Ni составляет соответственно $-13,0$, $-16,7$, $-18,8$ кДж/моль, а ΔS_{298}^0 для тех же M : $-24,3$, $-15,5$ и $-33,9$ Дж/моль·К соответственно [130].

Отсюда следует, что термодинамическая устойчивость полииодоидатов фталоцианинов уменьшается с увеличением порядкового номера элемента-комплексобразователя.

¹² dpg — 1,2-дифенилглиоксимато.

¹³ pc — фталоцианин.

¹⁴ tbp — тетрабензопорфиринато.

¹⁵ taa — тетраазоазулен.

Оказалось, что у полииодоидатов, содержащих лиганды с крупными по размерам циклами (pc, tbr, tmp¹⁶ и др.) цепочечный анион состоит из ионов $[I_3]^-$, небольшие же циклы в лигандах способствуют появлению в цепях ионов $[I_5]^-$, например, у соединений Ni и Cu с oer¹⁷ [208].

Частичное окисление металломакроциклов не изменяет характера полииодоидатных цепей. Только при высокой концентрации иода в цепях появляются ионы $[I_5]^-$ [206, 207].

У комплексов IV и V групп цепи содержат асимметричные ионы $[I_3]^-$ с межионным расстоянием 3,598 Å [89]. Анализ спектров комбинацион-

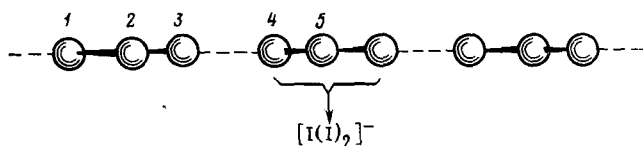


Рис. 14. Структура полииодоидатного аниона в $[Ni(Hbqd)_2] \cdot [I_{0.5-0.7}]$; межатомные расстояния (Å): $1-2=2,96$; $2-3=2,90$; $3-4=3,80$; $4-5=2,90$ [96, 186]

ного рассеяния и мессбауэровских спектров показал, что в цепях соединений этих групп молекулы иода и ионы $[I_5]^-$ отсутствуют [181, 187, 199, 200].

В последнее время появился еще один класс цепочечных полииодоидатов — неорганические полимеры. При обработке парами иода полимера $(SN)_\infty$ (20 мм рт. ст., 350°C) образуется $(SNI_{0.14})_\infty$. В этом веществе полииодоидатные цепи состоят из ионов $[I_3]^-$ и $[I_5]^-$, а также сильнополяризованных молекул иода [209, 210].

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных данных следует, что размер полииодатного аниона, его конфигурация и состав определяются не только катионным окружением, но и условиями синтеза.

Полииодоидаты натрия, калия и рубидия с содержанием более пяти атомов иода крайне неустойчивы и выделение их из водных растворов в виде самостоятельной твердой фазы пока осуществить не удалось, хотя комплекс состава $(NH_4)[I_5]$ получен. Эта область химии полииодоидатов щелочных элементов требует дальнейшего исследования.

В системах $(NR_4)I-I_2-H_2O$ — органический растворитель возможно образование полииодоидатов со всеми анионами от $[I_3]^-$ до $[I_{11}]^-$, но нет ни одной системы с иодидами тетраалкиламмония, где была бы обнаружена область кристаллизации октаиодидов и где сосуществовали бы области кристаллизации всех других полииодоидатов.

Неводные растворители часто стабилизируют полииодоидатные анионы и способствуют превращению аддуктов в ионные соединения, но тем не менее в системе $RbI-I_2-C_6H_6$ кристаллизуются только трииодид, гептаиодид и нонаиодид, однако нет области кристаллизации пентаиодида (см. рис. 4). Если в той же системе иодид рубидия заменить на иодид цезия, то исчезает область кристаллизации гептаиодида, но область кристаллизации пентаиодида так и не появляется.

Обращает на себя внимание нечетное количество атомов иода в анионах большинства полииодоидатов. Такой состав анионов обусловлен тем, что комплексообразователем всегда являются либо атом иода с положительным, отрицательным или нулевым зарядом, либо трииодидный ион $[I_3]^-$, а лигандами — молекулы иода или иодидные ионы. В анионе $[I_8]^{2-}$ комплексообразователем служит молекула иода. Координационное число у полииодоидатов равно двум. Появление координационных чисел 3 у иона $[I_5]^-$ и 4 у иона $[I_{11}]^-$ необычно, а искажен-

¹⁶ tmp — 5,10,15,20-тетраметаллпорфиринато.

¹⁷ oer — 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринато.

ная цепочечная структура таких анионов никак не согласуется с обычными представлениями о конфигурации ионов с аналогичными координационными числами. Нонаиодиды и ундекаиодиды скорее принадлежат к олигомерам.

Влияние кристаллического поля на геометрию, порядок связей и распределение зарядов в анионах значительно. Стабильность анионов выше, когда кристаллическая решетка содержит большие по размерам катионы. В асимметрическом кристаллическом поле, при жестком малодеформируемом окружении катионов анионы становятся изогнутыми и асимметричными. Например, анион $[I_5]^-$ только в вакууме и в системе полиацетилен — иод является линейным, в остальных случаях он имеет V-образную форму.

Рассматриваемые полииодоидатные анионы, видимо, принадлежат к категории стереохимически нежестких структур. Определение их конформации требует учета межатомных колебаний, которые могут вызвать перестановку ядер в цепи. Поэтому к ним неприменимы понятия «равновесная структура», «точная симметрия ядерной конфигурации».

Полииодоидатные цепи являются упорядоченными только в одном направлении, но и в этом случае у них есть довольно протяженные области разупорядочения (промежутки между анионами), что типично для жидкостей или аморфных тел. Поэтому такие цепи рассматривают иногда [94, 95] как одномерные жидкости. Область упорядочения вдоль цепей увеличивается с понижением температуры, однако даже при 10–30 К полный порядок не достигается [94].

Все цепочечные полииодоидаты можно разделить на три типа. В соединениях первого типа цепи стабилизированы присутствием спиралевидных и циклических органических молекул с закрытой конфигурацией (амилоза, α -циклодекстрин и др.). В каналах соединений этого типа могут располагаться две цепи с различными межионными расстояниями [211]. В полииодоидатах второго типа цепи находятся внутри каналов стопочных катионов с открытой конфигурацией атомов (ТТТ, ТТФ и др.). Стабилизации цепей способствует плоская ароматическая система, содержащая донорные молекулы с π -электронами, α -пироновые кольца и др. В соединениях третьего типа, несколько напоминающих полииодоидаты второго типа по структуре катионов, стабилизация цепей достигается за счет окисления тех или иных функциональных частей внутренней сферы и такого расположения хелатов в «стопке», при котором комплексообразователи выстраиваются в квазиодномерную цепь с минимально возможным межионным расстоянием.

Во всяком случае наличие стопочной структуры у катионов однозначно не определяет возможность появления в ней цепей из атомов иода [212–215].

Полииодоидаты в последнее время стали объектом пристального внимания. Среди них обнаружили вещества, обладающие металлической проводимостью, некоторые из которых могут оказаться перспективными для создания новых полупроводников и высокотемпературных сверхпроводников [121, 184, 185, 216]. Полииодоидаты испытывают в качестве компонентов водородной энергетики будущего [217, 218], оптоэлектронных устройств [158], в производстве органических полимеров с регулируемыми электрическими свойствами, зависящими от состава [219]. Полииодоидаты применяют в качестве лечебных и антимикробных препаратов [220], в аналитической химии [221], при разделении и глубокой очистке веществ [222].

ЛИТЕРАТУРА

1. Степин Б. Д., Плющев В. Е., Факеев А. А. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 1881.
2. Попов А. I. Halogen Chemistry. L.— N. Y.: Acad. Press., 1967, v. I, p. 225.
3. Herbstein F. H., Schwotzer W. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 2367.
4. Tebbe K. F. Polyhalogen Cations and Polyhalide Anions in Homoatomic Rings. Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, N. Y.— Amsterdam: Elsevier, 1977, p. 568.
5. Perlstein J. H. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 534.

6. *Handa T., Yajima H., Kajiura T.* Biopolymers, 1980, v. 19, p. 1723.
7. *Herbstein F. H., Kaftory M., Kapon M., Saenger W.* Z. Kristallogr. 1981, B. 154, S. 11.
8. *Кири М.* Журн. неорган. химии, 1963, т. 8, с. 532.
9. *Bowmaker G. A., Knappstein R. J.* Austral. J. Chem., 1978, v. 31, № 10, p. 2131.
10. *Buckles R. E., Yuk J. P., Popov A. I.* J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 4379.
11. *Chattaway F. D., Hoyle G. J.* Chem. Soc., 1923, v. 123—124, p. 654.
12. *Gray F. W., Dakers J.* Phil. Mag. J. Sci., 1931, v. 11, № 7, p. 81.
13. *McCombie H., Reade T. H.* J. Chem. Soc., 1923, v. 123, p. 141.
14. *Parrett F. W., Taylor N. J. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 2458.
15. *Popov A. I., Rygg R. H., Skelly N. E.* J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5740.
16. *Jander J., Pritzkow H., Trommsdorff K. U.* Z. Naturforsch., 1975, B. 30b. S. 720.
17. *Raston C. L., White A. H., Petridis D., Taylor D. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1980; № 10, p. 1928.
18. *Kramer J. A., Herbstein F. H., Hendrickson D. N.* J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 7, p. 2293.
19. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* Докл. АН СССР, 1955, т. 100, с. 1099.
20. *Ephraim F., Mosimann P.* Ber., 1921, B. 54b, S. 385.
21. *Аблов А. В., Лобанов Н. И.* Изв. сект. платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 29, с. 127.
22. *Горелов И. П., Серебренников В. В.* Журн. физ. химии, 1962, т. 36, с. 2075.
23. *Spacy G., Spacy P.* Bull. Soc. Stiinte Cluj., 1932, № 7, p. 154.
24. *Bancroft W. D., Scherer G. A., Gould L. P.* J. Phys. Chem., 1931, v. 35, p. 764.
25. *Briggs T. R., Clack K. D., Ballard K. H., Sassaman W. A.* Ibid., 1940, v. 44, p. 350.
26. *Foote H. W., Bradley W. M.* Ibid., 1932, v. 36, p. 673.
27. *Foote H. W., Chalker W. C. J.* Amer. Chem. Soc., 1908, v. 39, p. 561.
28. *Grace N. S.* J. Phys. Chem., 1933, v. 37, p. 347.
29. *Hamburger A., Abegg R.* Z. anorg. allgem., Chem., 1906, B. 50, S. 403.
30. *Launz J.* Annales Soc. espan. fis. quim., 1931, v. 29, p. 221.
31. *Parsons C. L., Whittemore C. F. J.* Amer. Chem. Soc., 1911, v. 33, p. 1933.
32. *Briggs T. R., Ballard K. H., Alrich F. R., Wikswo J. P.* J. Phys. Chem., 1940 v. 44, p. 325.
33. *Foote H. W., Fleischer M.* Ibid., 1953, v. 57, p. 122.
34. *Olivari F., Atti R.* Acad. dei Lincei. Roma, 1908, [5], v. 17, p. 717.
35. *Фиалков Я. А., Шевченко Ф. Д.* Журн. общей химии, 1955, т. 22, с. 1101.
36. *Ramette R. W., Sandford R. W. J.* Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5001.
37. *Popov A. I.* Med. Tech. Publ. Int. Rev. Sci. Inorg. Chem., 1972, Ser. I, № 3, p. 53.
38. *Barraque C., Vedel J., Tremillon B.* Anal. Chim. Acta, 1969, v. 46, p. 263.
39. *Вдовенко В. М., Буляница Л. С.* Радиохимия, 1964, т. 6, с. 385.
40. *Courtot-Coupez J., L'Her M. M.* Compt. rend., C, 1968, v. 266, p. 1286.
41. *Topol L. E.* Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 736.
42. *Hach R. J., Rundle R. E.* J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4321.
43. *Broekma J., Havinga E. E., Wiebenga E. H.* Acta Cryst., 1957, v. 10, p. 596.
44. *Herbstein F. H., Kapon M.* Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1979, v. 291, p. 199.
45. *Noltmeyer M., Saenger W. J.* Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2709.
46. *Дворкин А. А., Симонов Ю. А., Малиновский Т. И., Булгак И. И., Батыр Д. Г.* Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 1372.
47. *Datta S. N., Ewig C. S., Van Waser J. R.* J. Mol. Struct., 1978, v. 48, p. 407.
48. *Wiebenga E. H., Kracht D.* Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 738.
49. *Bowmaker C. A.* Austral. J. Chem., 1978, v. 31, p. 2713.
50. *Kojima S., Tsukada K., Ogawa S., Shimauchi A.* J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1963.
51. *Cowie M. A., Gleizes A., Grynkewich G. W., Kalina D. W.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2921.
52. *Leung P., Boehme R. F., Coppens P.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 78, p. 319.
53. *Havinga E. E., Wiebenga E. H.* Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 733.
54. *Stromholm D. J.* prakt. Chem., 1903, v. 67, p. 345.
55. *Алексеев Л. А., Саприна Г. Г., Серебренников В. В.* Журн. неорган. химии, 1960, т. 5, с. 2824.
56. *Серебренников В. В., Вотинова Н. П.* Там же, 1959, т. 4, с. 1428.
57. *Grace N. S.* J. Chem. Soc., 1931, p. 594.
58. *Foote H. W., Bradley W. M., Fleischer M. J.* Phys. Chem., 1933, v. 37, p. 21.
59. *Wiebenga E. H., Havinga E. E., Boswijk K. H.* In: Advances in Inorganic Chem. and Radiochem., 1961, v. 3, p. 133.
60. *Briggs T. R.* J. Phys. Chem., 1930, v. 34, p. 2260.
61. *Briggs T. R., Greenawald J. A., Leonard J. W.* Ibid., 1930, v. 34, p. 1951.
62. *Briggs T. R., Hubard S. S.* Ibid., 1941, v. 45, p. 806.
63. *Jircitano A. J., Colton M. C., Mertes K. B.* Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 890.
64. *Jircitano A. J., Timkin M. D., Mertes K. B., Ferraro J. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7661.
65. *Jircitano A. J., Mertes K. B.* Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 1828.
66. *Spacy G., Spacy P.* Bull. Soc. Stiinte Cluj., 1934, v. 7, p. 367.
67. *Барановский И. Б., Белова В. И.* Журн. неорган. химии, 1965, т. 1965, т. 10, с. 306.
68. *Wells H. L., Penfield S. L.* Amer. J. Sci., 1892, v. 43, p. 17.
69. *Havinga E. E., Boswijk K. H., Wiebenga E. H.* Acta Cryst., 1954, v. 7, p. 487.
70. *Hon P. K., Mak Thomas C. W., Trotter J.* Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 2916.

71. Herbstein F. H., Kapon M. Chem. Commun., 1975, p. 677.
72. Wells A. F. Structural Inorg. Chem. Oxford: Clarendon Press, 1962, p. 324.
73. Harada H., Nakamura D., Kubo M. J. Magnet. Reson., 1974, v. 13, p. 56.
74. Gabes W., Stufkens D. J., Gerding H. J. Mol. Struct., 1974, v. 20, p. 343.
75. Бабков А. В., Степин Б. Д. Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 11.
76. Степин Б. Д., Бабков А. В., Сас Т. М. Там же, 1965, т. 10, с. 1603.
77. Алахвердов Г. Р., Нирша Б. М., Филин В. А. В сб.: Современные физико-химические методы исследования и анализа химических реактивов. М.: ИРЕА, 1978, с. 179.
78. Алахвердов Г. Р., Степин Б. Д., Сафонова В. И. В сб.: Редкие щелочные элементы. Пермь: Изд. Пермск. политехн. ин-та, 1969, с. 29.
79. Topol L. E. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 451.
80. Фиалков Я. А., Шевченко Ф. Д. Журн. общ. химии, 1950, т. 20, с. 1358.
81. Фиалков Я. А., Кузьменко А. А. Там же, 1963, т. 6, с. 265.
82. Roszloczy F. E., Cubicciotti D. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 1687.
83. Briggs T. R., Patterson E. S. J. Phys. Chem., 1932, v. 36, p. 2621.
84. Фиалков Я. А., Аксельрод Н. В. Журн. общ. химии, 1943, т. 13, с. 753.
85. James W. I., Nach R. I., French D., Rundle R. E. Acta Cryst., 1955, v. 8, p. 814.
86. Аликберова Л. Ю., Ястребова Л. Ф., Степин Б. Д. Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 1989.
87. Аликберова Л. Ю., Ястребова Л. Ф., Цитрина А. Ю., Степин Б. Д. В сб.: Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973, т. 3, с. 26.
88. Чернова О. П., Аликберова Л. Ю., Ястребова Л. Ф., Степин Б. Д. Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 2579.
89. Düker H. U., Freckmann B., Niebuhr H., Plewa M., Tebbe K. F. Z. Kristallogr., 1979, B. 149, S. 131.
90. Herbstein F. H., Kapon M., Reisner G. M. Proc. Roy. Soc. (London), 1981, v. 376A, p. 301.
91. Brown L. D., Kalina D. W., McCure M. S., Schuliz S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2937.
92. Kepert D. L., Raston C. L., White A. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 1921.
93. Wudl F., Schafer D. E., Walsh W. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 377.
94. Endres H., Pouget J. P. Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 137.
95. Endres H., Pouget J. P., Comes R. J. Phys. Chem. Solids, 1982, v. 43, p. 739.
96. Endres H., Keller H. J., Megnamisi-Belombe M., Moroni W. Acta Cryst., 1976, v. 32A, p. 954.
97. Scaringe R. P., Ibers J. A. Ibid., 1979, v. 35A, p. 803.
98. Coppens P. In: Extended Linear Chain Compounds, v. 1, N. Y. 1982, p. 333.
99. Iselt L. C. Phys. Rev., 1978, v. 18B, p. 439.
100. Boutique J. P., Riga J., Verbist J. J. Chemica Scripta, 1981, v. 17, p. 57.
101. Khanna S. K., Yen S. P., Somoano R. B. Phys. Rev., 1979, v. 19B, p. 655.
102. Lowe-Ma C., Williams R., Samson S. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 1966.
103. Smith D. L., Luss H. R. Acta Cryst., 1977, v. 33B, p. 1744.
104. Somoano R. B., Yen S. P., Hadek V., Khanna S. K. Phys. Rev., 1978, v. 17B, p. 2853.
105. Gorelov B. M., Lauhin V. V., Schegolev I. F. Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 23.
106. Buravov L. I., Zvereva G. I., Kaminskii V. F., Rosenberg L. P. Chem. Commun., 1976, p. 720.
107. Горелов Б. М., Лаухин В. Н., Шейкман М. К. Журн. эксперим. теорет. физики, 1980, т. 31, с. 734.
108. Schaffhauser T., Ernst R., Hilti B., Mayer C. W. Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 27.
109. Iselt L. C., Perez-Albuern E. A. Solid State Commun., 1977, v. 21, p. 433.
110. Шибалева Р. П., Каминский В. Ф. Кристаллография, 1978, т. 23, с. 499.
111. Trotter P. J., White P. A. Appl. Spectrosc., 1978, v. 32, p. 323.
112. Delrue J. P., Boutique J. P., Riga J., Verbist J. J. Physica, 1983, v. 117—118B, p. 623.
113. Perez-Albuern E. A., Johnson H., Trevoy D. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 1547.
114. Hilti B., Mayer C. W. Helvetica Chim. Acta, 1978, v. 61, p. 501.
115. Endres H., Keller H. J., Queckbörner J. Acta Cryst., 1982, v. 38B, p. 2855.
116. Золотухин С. П., Каминский В. Ф., Котов А. И., Хидекель М. Л., Шибалева Р. П., Ягубский Э. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978, № 8, с. 1816.
117. Delhaes P., Coulon C., Flandrois S., Hilti B. Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 41.
118. Delhaes P., Coulon C., Flandrois S., Hilti B. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 1452.
119. Hilti B., Mayer C. W., Rihs G. Helvetica Chim. Acta, 1978, v. 61, p. 1462.
120. Daly J. J., Sanz F. Acta Cryst., 1975, v. 31B, p. 620.
121. Johnson C. K., Watson C. R. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 2271.
122. Marks T. J., Teitelbaum R. C., McClure M. S. Bull. Amer. Phys. Soc., 1979, v. 24, p. 233.
123. Scott B. A., La Placa S. J., Torrance J. B. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6631.
124. Somoano R. B., Gupta A., Hadek V., Datta T. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 4970.
125. Teitelbaum R. C., Marks T. J., Johnson C. K. J. Amer. Chem. Soc. 1980, v. 102, p. 2986.
126. Warmack R. J., Callcott T. A., Watson C. R. Phys. Rev., 1975, v. 12B, p. 3336.
127. Wudl F., Schafer D. E., Walsh W. M., Rupp L. W. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 377.
128. Latif S. M., Kromer H. Phys. Rev. B. Condens. Matter, 1981, v. 23, p. 1887.
129. Matsuzaki S., Koga N., Moriyama I., Toyoda K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1983, v. 56, p. 2090.
130. Euler W. B., Melton M. E., Hoffman B. M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5966.
131. Жилиева Е. И., Золотухин С. П., Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 4, с. 917.

132. Luss H. R., Smith D. L. *Acta Cryst.*, 1980, v. 36B, p. 1580.
133. Chasseau D., Filhol A., Gaultier F. *Chem. Scripta*, 1981, v. 17, p. 97.
134. Endres H., Jeromin G., Keller H. *Z. Naturforsch.*, 1977, B. 32B, S. 1375.
135. Matsumoto T., Matsunaga Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1981, v. 54, p. 648.
136. Doi S., Inabe T., Matsunaga Y. *Ibid.*, 1977, v. 50, p. 837.
137. Dupuis P., Flandrois S., Delhaes P., Coulon C. *Chem. Commun.*, 1978, p. 337.
138. Bandrauk A. D., Truong K., Carlone C., Jandl S. *Chem. Phys., Letters*, 1983, v. 95, p. 78.
139. Cougrand A., Flandrois S., Delhaes P. *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 1976, v. 32, p. 165.
140. Abkowitz M. A., Epstein A. J., Griffiths C. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 530.
141. Bryce M. R., Murphy L. C. *Nature*, 1984, v. 309, p. 119.
142. Bersohn R., Isenberg I. *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 35, p. 1640.
143. Cramer F., Bergmann U., Manor P. C., Noltemeyer M., Saenger W. *Lieb. Ann. Chem.*, 1976, H. 7/8, S. 1169.
144. Крамер Ф. Соединения включения. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
145. Teitelbaum R. C., Ruby S. L., Marks T. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 3215.
146. Murakami H. *J. Chem. Phys.*, 1954, v. 22, p. 367.
147. Rundle R. E. *Ibid.*, 1947, v. 15, p. 880.
148. Yamamoto M., Sano T., Yasunaga T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1982, v. 55, p. 1886.
149. Сенти Ф. Р., Эрландер С. Р. В сб.: Нестехиометрические соединения. М.: Химия, 1971, с. 525.
150. Teitelbaum R. C., Ruby S. L., Marks T. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 3322.
151. Thoma J. A., French D. *Ibid.*, 1960, v. 82, p. 4144.
152. Heyde M. E., Rimai L., Kilponen R. G. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 5222.
153. Tasumi M. *Chem. Letters*, 1972, v. 1, p. 75.
154. Ehrlich B. S., Kaplan M. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 603.
155. Mizuno M., Tanaka J., Harada I. *J. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, p. 1789.
156. Saenger W. *Naturwissenschaft.*, 1984, B. 71, S. 31.
157. McMullan R. K., Saenger W. *Carbohydr. Res.*, 1973, v. 31, p. 37.
158. Oza A. *Phys. Status Solidi*, 1982, v. 114B, p. 171K.
159. Noltemeyer M., Saenger W. *Nature*, 1976, v. 259, p. 629.
160. Baughman R. H., Hsu S. L., Pez G. P., Signorelli A. J. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 5405.
161. Lefrant S., Lichtmann S. *Solid State Commun.*, 1979, v. 29, p. 191.
162. Matsuyama T., Sakai H. *Ibid.*, 1981, v. 40, p. 563.
163. Matsuyama T., Sakai H. *J. Phys. Soc. Japan*, 1983, v. 52, p. 2238.
164. Hsu S. L., Signorelli A. J., Pez G. P., Baughman R. H. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 106.
165. Ikemoto I., Sakairi M. *Chem. Letters*, 1979, № 10, p. 1189.
166. Seeger K., Mayr W., Philipp A., Röss W. *Chem. Scripta*, 1981, v. 17, p. 129.
167. Chiang C. K., Druy M. A., Gau S. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 1013.
168. Salaneck W. R., Thomas H. R., Duke L. B. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 3674.
169. Shimamura K., Karasz F. E., Chien J. C. W., Hirsch J. A. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, v. 3, p. 269.
170. Matsuyama T., Yamaoka H. *J. Phys. Chem. Solids*, 1983, v. 44, p. 1093.
171. Janossy A., Pogany L., Pekker S., Swietlik R. *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 1981, v. 77, p. 185.
172. Inagaki F., Harada I. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, v. 45, p. 3384.
173. Zwick M. M. *J. Appl. Polym.*, 1965, v. 9, p. 2393.
174. Мохнач В. О., Зуева И. П. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, с. 846.
175. Hayashi S., Hirai T., Hojo N., Sugeta H. *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 1982, v. 20, p. 69.
176. Kommandeur J., Hall F. R. *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, p. 129.
177. Teitelbaum R. C., Ruby S. L., Marks T. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 7568.
178. Marks T. J., Kalina D. W. In: *Extendend Linear Chain Compounds*, v. 1, N. Y.: Plenum Press, 1982, p. 197.
179. Kao H. C. I., Jones M., Labes M. M. *Chem. Commun.*, 1979, p. 329.
180. Ibers J. A., Pace L. J., Martinsen J., Hoffman B. M. *Struct. Bonding (Berlin)*, 1982, v. 50, p. 1.
181. Gleizes H., Marks T. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 3545.
182. Keller H. J., Seibold K. *Ibid.*, 1971, v. 93, p. 1309.
183. Miller J. S., Griffiths C. H. *Ibid.*, 1977, v. 99, p. 749.
184. Underhill A. E., Watkins D. M., Pethig R. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1973, v. 9, p. 1269.
185. Endres H., Keller H. J. *Megnamisi-Belombe M. Ibid.*, 1974, v. 10, p. 467.
186. Endres H., Keller H. J., Moroni W., Weiss J. *Acta Cryst.*, 1975, v. 31B, p. 2357.
187. Marks T. J., Webster D. F., Ruby S. L., Schultz S. *Chem. Commun.*, 1976, p. 444.
188. Megnamisi-Belombe M. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1981, B. 473, S. 196.
189. Petersen J. L., Schramm C. J., Stojakovic D. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 286.
190. Schramm C. J., Scaringe R. P. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 6702.
191. Виноградский А. Г., Сидоров А. Н. *Хим. физика*, 1984, т. 3, с. 380.
192. Nohr R. S., Kuznesof P. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 4371.
193. Orr W. A., Dahlberg S. C. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 2875.
194. Wynne K. J., Nohr R. S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, v. 81, p. 243.
195. Schoch K. F., Kundalkar B. R., Marks T. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 7071.

196. *Heinlein T., Tebbe K. F. Z. Kristallogr.* 1981, B. 156, S. 55.
197. *Lever A. B., Lewis J., Nyholm R. S. J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2552.
198. *Аблов А. В., Лобанов Н. И. Изв. сект. платины ИОНХ АН СССР*, 1955, вып. 31, с. 95.
199. *Phillips T. E., Scaringe R. P., Hoffman B. M., Ibers J. A. J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 3435.
200. *Phillips T. E., Hoffman B. M. Ibid.*, 1977, v. 99, p. 7734.
201. *Martinsen J., Pace L. J., Phillips T. E. Ibid.*, 1982, v. 104, p. 83.
202. *Lin L. S., Marks T. J. Chem. Commun.*, 1980, p. 954.
203. *Hunziker M., Hilti B., Rihs G. Helv. Chim. Acta*, 1981, v. 64, p. 82.
204. *Hunziker M., Loeliger H., Rihs G., Hilti B. Ibid.*, 1981, v. 64, p. 2544.
205. *Euler W. B., Martinsen J., Pace L. J., Hoffman B. M., Ibers J. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, v. 81, p. 231.
206. *Schoch K. F., Kundalkar B. R., Marks T. J. J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 7071.
207. *Marks T. J., Schoch K. F., Kundalkar B. R. Synth. Met.* 1979—1980, v. 1, p. 337.
208. *Wright S. K., Schramm C. J., Phillips T. E. Ibid.*, 1979—1980, v. 1, p. 43.
209. *Petermann J., Wagner N., Young R. Colloid. Polym. Sci.*, 1981, v. 259, p. 247.
210. *Tubino R., Piseri L., Carcano G., Pollini I. Solid State Commun.*, 1980, v. 34, p. 173.
211. *Reddy J. M., Knox K., Robin M. B. J. Chem. Phys.* 1964, v. 40, p. 1082.
212. *Шубаева Р. П., Розенберг Л. П., Алдошина М. З., Любовская Р. Н., Хидекель М. Л. Журн. структ. химии*, 1979, т. 20, с. 485.
213. *Neupert-Laves K., Dobler M. Helv. Chim. Acta*, 1975, v. 58, p. 432.
214. *Herbstein F. H., Kapon M. Z. Kristallogr.* 1980, B. 153, S. 73.
215. *Starkowsky N. A. Egypt. J. Chem.*, 1959, v. 2, p. 111.
216. *Язубский Э. Б., Хидекель М. Л. Успехи химии*, 1972, т. 41, с. 2132.
217. *Schuster J. R., Russell J. L. Proc. XII Intersco. Energy Convers. Eng. Conf. v. 1, Washington*, 1977, p. 920.
218. *Abdel-Aal H. K. Int. J. Hydrogen Energy*, 1984, v. 9, p. 767.
219. *Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. I. Phys. Rev. Letters*, 1977, v. 39, p. 1098.
220. *Мохнач В. О. Иод и проблемы жизни. М.: Наука*, 1974.
221. *Плющев В. Е., Степин Б. Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. М.: Наука*, 1975.
222. *Плющев В. Е., Степин Б. Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия*, 1970.

Московский институт тонкой
химической технологии им.
М. В. Ломоносова