

## Современный уровень прогноза свойств иодсодержащих органических соединений: иод, образующий галогенные связи\*

Е. В. Барташевич,<sup>а\*</sup> Е. А. Григорьева,<sup>а</sup> И. Д. Юшина,<sup>а</sup> Л. М. Булатова,<sup>а</sup> В. Г. Цирельсон<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Южно-Уральский государственный университет,  
Российская Федерация, 454080 Челябинск, просп. Ленина, 76.  
E-mail: bartashevichev@susu.ru

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Российская Федерация, 125047 Москва, Миусская пл., 9

В работе обобщены современные представления о том, какие особенности анизотропии электронной плотности валентных оболочек связанных атомов и химических связей обеспечивают успешное описание свойств галогенных связей, образуемых молекулой иода в соединениях с полезными физико-химическими свойствами. Проиллюстрированы прогнозы основности по шкале иода для азотсодержащих соединений. Отмечены закономерности и особенности интерпретации смещения полос в спектрах комбинационного рассеяния иодсодержащих органических кристаллов. Кратко обсуждаются методические и специфические проблемы моделирования, возникающие при оценках электронных характеристик соединений иода.

**Ключевые слова:** иод, галогенные связи, спектры комбинационного рассеяния, основность по шкале иода, электронная плотность.

### Введение

Область практического применения соединений, содержащих молекулярный иод, весьма обширна. Данные соединения используются как для решения задач органического синтеза<sup>1</sup>, так и для устранения иододефицита в организме человека<sup>2</sup>. Продолжается поиск эффективных и безопасных бактериостатических<sup>3</sup> и рентгеноконтрастных<sup>4</sup> соединений, способных обратимо связываться с белками<sup>5</sup>, решаются проблемы эффективного захвата радиоактивных иодных загрязнителей<sup>6</sup>. Возникающие практические задачи стимулируют постоянный интерес к исследованиям структурных и физико-химических свойств новых соединений иода (см. обзоры<sup>7–10</sup>).

Органические N,S-содержащие соединения, формирующие молекулярные комплексы с I<sub>2</sub>, представляют особый интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Так, комплексы молекулярного иода с гетероциклами на основе производных тиофульвалена, феназина, бензимидазола перспективны для разработки проводящих органических материалов<sup>11</sup>. Наряду с широко известными тиреостатиками — метимазолом, карбимазолом, 6-*n*-пропилтиоурацилом — повышенный интерес вызывают потенциальные анти tireоидные препараты на основе гетероароматических тиоамидов<sup>12</sup>. Тиоамидная группа, включенная в структуру гетероциклических соединений, может обеспечивать

анти tireоидные свойства на этапе органификации иода<sup>4</sup>, что обуславливает интерес к изучению способности тиоамидов формировать комплексы с молекулярным иодом<sup>13,14</sup>. В таких комплексах особое внимание привлекают множественные взаимодополняющие или конкурирующие нековалентные взаимодействия<sup>15,16</sup>.

Среди многообразия иодсодержащих органических соединений особый фундаментальный и практический интерес вызывает класс полииодидов, образованных органическими катионами и полииодид-анионами I<sub>*n*</sub><sup>x-</sup> (2 < *n* < 30)<sup>7</sup> различного состава и пространственного строения. Многие практически важные свойства и сферы применения соединений этого ряда обусловлены присутствием молекулярного иода<sup>17</sup> как фрагмента в составе полииодид-аниона. Среди таких соединений известны представители, обладающие бактериостатическими и иодофорными свойствами<sup>18</sup>, электрической проводимостью<sup>19</sup>; существующие в виде ионной жидкости<sup>20</sup> и применяемые в качестве компонентов солнечных батарей<sup>21</sup>.

На сегодняшний день тщательно разработана классификация полииодидов на основе структурных и спектральных признаков<sup>7,22</sup>. Значительно меньше внимания уделено описанию нековалентных взаимодействий в полииодид-анионах сложного строения. Особенности структуры таких иодсодержащих соединений во многом определяются наличием и свойствами галогенных связей<sup>23,24</sup>, формируемых молекулой иода с различными электрондонными центрами соседних молекул в жидкой и твердой фазах.

\* По материалам XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (26–30 сентября 2016 г., Екатеринбург).

Для понимания природы связывания в органических полииодидах и кристаллах нейтральных комплексов иода, а также для оценки их физико-химических свойств используется ряд экспериментальных методов, в том числе спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)<sup>22</sup>, методы термического анализа<sup>25</sup>, УФ-спектроскопия<sup>26–29</sup>. Спектроскопия КР широко используется для идентификации в составе полииодид-анионов основных субъединиц: трииодид-, пентаиодид-аниона, связанного молекулярного иода<sup>7</sup>. Спектральные методы активно используются при изучении свойств полииодидных структур и особенностей межмолекулярных взаимодействий с их участием. Для этих соединений спектроскопия КР является существенно более информативным методом<sup>30</sup> по сравнению с ИК-спектроскопией, так как согласно правилам отбора некоторые низкочастотные колебания с участием иода становятся неактивными в ИК-спектрах<sup>31</sup>.

Вопросы идентификации органических соединений тесно связаны с проблемой отнесения полос в колебательных спектрах. Идентификация молекулярного иода в составе многокомпонентных органических соединений, в частности в сокристаллах N,S-содержащих органических гетероциклов, эффективно решается с помощью спектроскопии КР<sup>22</sup>. Однако проблемным остается отнесение полос для пограничных случаев, когда наблюдается существенное удлинение ковалентной связи I—I, сопровождаемое перемещением полосы активного колебания КР в диапазон, характерный для трииодид-анионов. В таких случаях полезную дополнительную информацию могут обеспечить теоретические расчеты спектров КР. Комбинация теоретических и экспериментальных подходов позволяет систематизировать информацию об изменениях положения и интенсивности полос молекулярных колебаний<sup>32</sup>. Поэтому важную роль в такого рода исследованиях играют методы квантово-химического моделирования<sup>33–35</sup>. Современные квантово-химические расчеты с использованием полнопотенциального полноэлектронного метода присоединенных плоских волн<sup>36,37</sup> применялись преимущественно для неорганических галогенидов<sup>38,39</sup> и при изучении допирования полииодид-анионами гибридных материалов на основе графена<sup>40,41</sup>. В то же время приближение сильной связи, реализованное в программе CRYSTAL14,<sup>42,43</sup> довольно часто используется для описания свойств иодсодержащих молекулярных кристаллов<sup>44–46</sup>.

При исследовании галогенных связей, образуемых молекулой иода в сложных соединениях, возникает потребность в современном подходе к описанию атомных и молекулярных взаимодействий. В зависимости от особенностей анизотропии распределения электронной плотности в валентных оболочках связанных атомов и характеристик образуемых ими связей атом галогена может одновременно притягиваться к разным соседним атомам как за счет электрофильной, так и за счет нуклео-

фильной области своей валентной оболочки. Для того чтобы описать эти наблюдаемые факты, следует принимать в расчет детали анизотропии электронной структуры валентных оболочек атомов. Таким образом, речь идет об изучении строения вещества на субатомном уровне, не прибегая к оболочечной модели атома. В данной работе мы представляем новые достижения в описании свойств галогенных связей, в частности в соединениях иода.

Понимание природы связывания иода и оценка прочности этой связи в три- и полииодидах, полученные по расчетным данным распределения электронной плотности, ее топологическим характеристикам<sup>47</sup> и по вычисляемым спектральным характеристикам, важны для направленного поиска иодофоров,<sup>18</sup> поскольку эти этапы моделирования позволяют прогнозировать высокую вероятность сублимации иода из кристаллов и предсказывать особенности их термического разложения<sup>48,49</sup>. Это особенно важно, например, для органических трииодидов, поскольку формальная брутто-формула не дает представлений об особенностях агрегации атомов иода в кристалле, которая возникает за счет формирования цепочек и сеток галогенных связей иод—иод, усиленных зарядом, и существования сильно асимметричных трииодид-анионов.

Таким образом, полезные физико-химические и фармацевтические свойства иодсодержащих соединений мотивируют разработку методов моделирования их структуры на разных уровнях строения вещества (от субатомного до монокристаллического), а также исследование сайтов связывания белков<sup>50</sup>. В свою очередь, обоснованное уточнение количественных взаимосвязей структура—свойство является важнейшим этапом на пути прогноза характеристик соединений, который обеспечивает рекомендации для синтеза и функционализации новых перспективных материалов. В данной работе суммированы представления о характеристиках электронной плотности, связанных с анизотропией распределения электронов в валентных оболочках атомов, которые обеспечивают успешное описание молекулярных взаимодействий и свойств галогенных связей, образуемых молекулой иода в соединениях с интересными физико-химическими свойствами. Также обсуждаются методические и специфические проблемы моделирования, возникающие при оценках электронных характеристик соединений иода.

#### Критерии и инструменты идентификации галогенных связей иода

Определение галогенной связи<sup>23</sup> сформулировано в номенклатуре IUPAC: эта связь трактуется как нековалентное взаимодействие, в котором галоген выступает акцептором электронной плотности по отношению к любому другому атому. В этом определении заложен весьма гибкий критерий, позволяющий, тем не менее, отличить это взаимодей-

стве от ван-дер-ваальсового. Следует говорить о галогенной связи только в том случае, если есть признак притяжения между электрофильной областью атома галогена и нуклеофильной областью другого атома. Таким образом, речь идет о субатомном уровне анализа строения вещества.

Формальное определение галогенной связи не ограничивает нас конкретными рамками геометрических признаков, которые были актуальны для ранних классификаций взаимодействий галоген—галоген<sup>51</sup>. С одной стороны, длина сокращенного межатомного контакта и диапазоны величин углов между ковалентной и галогенной связями удобны при экспресс-оценках свойств, а с другой стороны, структурное многообразие галогенсодержащих соединений и эволюция методов уточнения их структуры постоянно изменяют опорные параметры сравнения. Кроме того, расширяется классификация взаимодействий галоген—галоген. Например, наряду с взаимодействиями типа I и II,<sup>51,52</sup> в молекулярных кристаллах существуют взаимодействия типа  $\text{Hal}_3$ ,<sup>53–55</sup> при которых атомы галогенов располагаются в вершинах почти равностороннего треугольника. Следует отметить, что современное определение галогенной связи<sup>23</sup> предоставляет свободу поиска признака, который бы подтверждал природу таких взаимодействий, при этом оно указывает на значимый вклад сил электростатического характера<sup>56</sup>. Отсюда возникает проблема выбора инструментов, позволяющих адекватно анализировать электронные свойства компонентов системы.

Следует отметить, что комплексы с галогенными связями характеризуются в работе<sup>57</sup> как соединения с «взаимодействиями, управляемыми электростатикой». С таким определением согласны авторы работы<sup>58</sup>, так как электростатическая компонента энергии вносит наибольший вклад, определяющий притяжение молекул в комплексе. Для наглядного описания способности галогенов выступать акцепторами электронной плотности в работе<sup>56</sup> было предложено использовать молекулярный электростатический потенциал (МЭП)  $\varphi(\mathbf{r})$ , нанесенный на окружающую молекулу изоповерхность с электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$ . Для этой цели выбирают контур  $\rho(\mathbf{r})$ , близкий по величине к контуру ван-дер-ваальсовой поверхности молекулы и равный 0.001 а.е. Такой подход дает визуально ясную картину области повышенных значений функции  $\varphi(\mathbf{r})$  на протяжении ковалентной связи галогена, которую называют  $\sigma$ -дыркой<sup>59</sup>. В ряду галогенов  $\sigma$ -дырка сильнее всего проявляется для атомов иода в силу их высокой поляризуемости<sup>60</sup>.

Однако выявление анизотропии электростатического потенциала  $\varphi(\mathbf{r})$  на межатомных и ван-дер-ваальсовых поверхностях в комплексах и кристаллах имеет ряд ограничений. Во-первых, абсолютные значения  $\varphi(\mathbf{r})$  невозможно количественно сравнивать для структур с разным брутто-составом. Например, для катионов халькогеназино(оло)хинолининового ряда<sup>61</sup> величина  $\varphi(\mathbf{r})^{\max}$  на  $\sigma$ -дырке ковалентно-

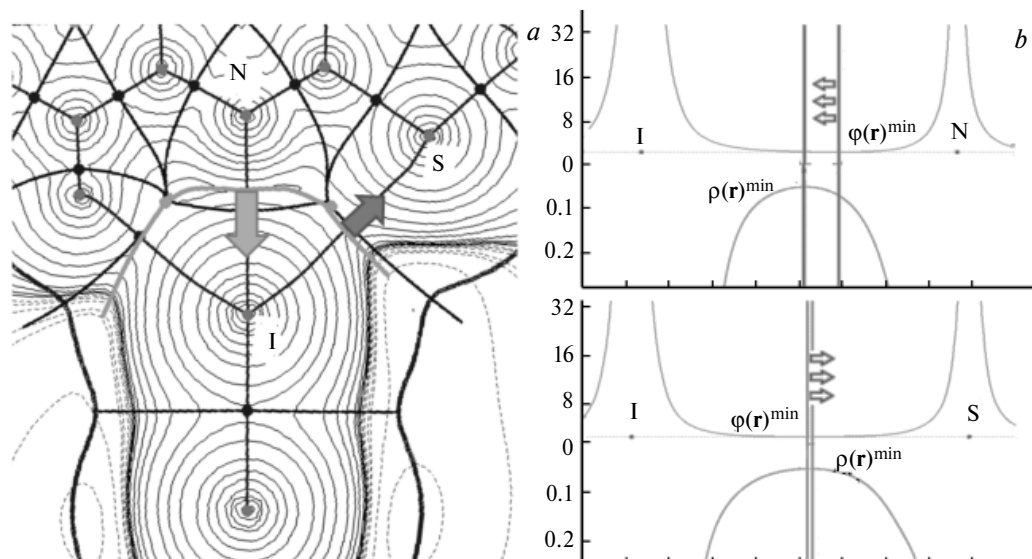
связанного атома иода не позволила произвести даже качественное отнесение этих катионов к группе катионов, способных выступать донорами галогенной связи с триодид-анионами в кристаллах. Во-вторых, для комплекса или кристалла, т.е. для системы, в которой нековалентное связывание уже реализовалось, МЭП на изоповерхности  $\rho(\mathbf{r})$  может терять свою наглядность из-за влияния соседних атомов. Например, для триодид-аниона, имеющего выраженную  $\sigma$ -дырку в изолированном состоянии, видно, что ее следы пропадают, если анализировать тот же контур  $\rho(\mathbf{r})$  в кристаллах триодидов и полиодидов<sup>35</sup>.

В отличие от карт на изоповерхности, суперпозиция градиентных полей  $\varphi(\mathbf{r})$  и  $\rho(\mathbf{r})$  сохраняет в кристаллах свою информативность<sup>35</sup>. При этом могут использоваться как контурные карты градиентов функций, примененные в работе<sup>44</sup> для кристалла  $\text{I}_2$  и построенные с помощью программы WinXPRO,<sup>62,63</sup> так и более простое представление для анализа суперпозиции границ атомных бассейнов в электронной плотности и электростатическом потенциале, выполненное для молекулярных комплексов (рис. 1, а)<sup>64</sup>. Такая процедура доступна для любого уровня моделирования структуры: от изолированных комплексов до кристаллов, волновые функции которых получены с учетом периодических граничных условий. В простейших случаях информативным остается сравнение очередности появления одномерных минимумов функций  $\varphi(\mathbf{r})$  и  $\rho(\mathbf{r})$  между атомами, связанными галогенной связью (см. рис. 1, б). Если на пути вдоль линии межатомного взаимодействия  $\text{V} \dots \text{I}$  от атома В (донора электронов) до атома I (акцептора электронов)  $\varphi(\mathbf{r})^{\min}$  предшествует  $\rho(\mathbf{r})^{\min}$ , то это означает, что доля электронов, формально принадлежащих атому В, притягивается к ядру атома I, а это и является основным признаком сформировавшейся галогенной связи.

В работах<sup>24,35</sup> продемонстрировано, что одним из инструментов, доступно и наглядно раскрывающих признак галогенной связи иод—иод, служит одноэлектронный потенциал (ОЕП)<sup>65</sup>:

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^2}. \quad (1)$$

Функции ОЕП присуще чередование областей отрицательных и положительных значений, отвечающее оболочечной электронной структуре атома. Для лапласиана  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  такое чередование отражает области концентрации и истощения плотности электронного заряда<sup>66</sup>. Однако если для атомов средних периодов, например в кристалле  $\text{Cl}_2$ , лапласиан  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  иллюстрирует взаимную ориентацию областей концентрации и истощения заряда во внешних электронных оболочках<sup>67</sup>, то для кристалла  $\text{I}_2$  возможность использования лапласиана  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  как наглядного критерия галогенной связи утрачивается.

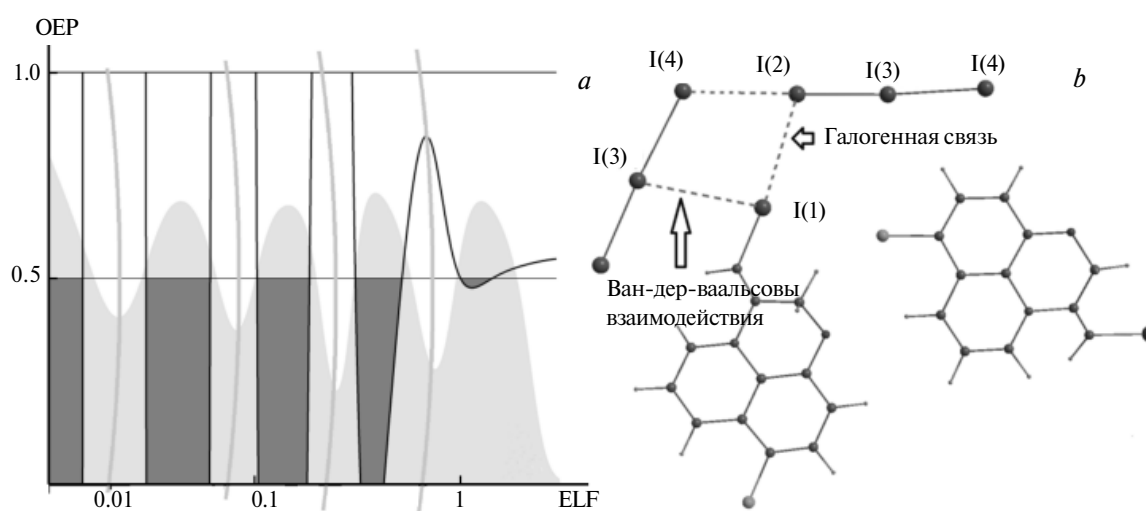


**Рис. 1.** (а) Суперпозиция границ атомных бассейнов, локализованных в электронной плотности и электростатическом потенциале для комплекса<sup>64</sup> 2-пренилтиохинолин · I<sub>2</sub>; (б) очередность расположения минимумов φ(r)<sup>min</sup> и ρ(r)<sup>min</sup>, показывающая признаки галогенной (N...I) и халькогенной (I...S) связей.

Дело в том, что пятый от ядра минимум функции  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  атома иода остается в области положительных значений<sup>68</sup>, что не позволяет судить о концентрации/деконцентрации электронной плотности во внешней электронной оболочке атома иода. Следовательно, лапласиан электронной плотности не подходит как критерий для идентификации галогенной связи с участием иода<sup>69</sup>. Отметим, что для иода такое поведение функции  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  проявляется независимо от выбора функционала и базисного набора. Исключение составляют лишь некоторые приближения, учитывающие релятивистские эффекты, например базисный набор, построенный с использованием формализма Дугласа—Кролла—Гесса<sup>70,71</sup>.

Функция одноэлектронного потенциала не имеет указанного недостатка. Крайний минимум ОЕР изолированного атома иода лежит в области отрицательных значений и расположен близко к позиции крайнего максимума функции локализации электронов<sup>72</sup> (ELF) (рис. 2, а). Эта область соответствует положительным значениям плотности локальной кинетической энергии электрона и может быть использована как индикатор деталей внешней электронной оболочки.

В работе<sup>73</sup> прослежено, как изменяется структура оболочки двух атомов иода, вовлеченных в общую галогенную связь в кристалле (3E)-8-хлор-3-иодметилден-2,3-дигидро-1,4-оксаино[2,3,4-ij]-хинолина трииодида (EJUPOQ)<sup>48</sup> (рис. 2, б). Если



**Рис. 2.** (а) Одноэлектронный потенциал (ОЕР) и функция локализации электронов (ELF) в свободном атоме иода (B3LYP/6-311G\*\*); (б) фрагмент кристалла (3E)-8-хлоро-3-иодметилден-2,3-дигидро-1,4-оксаино[2,3,4-ij]хинолина трииодида (EJUPOQ)<sup>48</sup> с галогенной связью и ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

следовать из положения одного и того же атома I(1) вдоль галогенной связи I(1)...I(2), в которой он участвует как акцептор электронов, и вдоль слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия I(1)...I(3), то видно, что внешняя электронная оболочка атома I(1) значимо сжата в том направлении, в котором этот атом выступает акцептором электронов, и уширена в направлении, в котором он является донором электронов.

Рассматривая пары атомов иода, связанные типичной галогенной связью, можно по характеристикам 1D-экстремумов ОЕР в области внешних атомных оболочек идентифицировать роль, выполняемую каждым атомом в рассматриваемом нековалентном взаимодействии. Другими словами, можно выяснить, является ли конкретный атом иода донором или акцептором электронов, что важно для идентификации галогенной связи в кристаллах со множественными взаимодействиями атомов иода, которые вплетены в сетку нековалентных вза-

имодействий, формируемыми полииодид-анионами. Как показывает анализ<sup>35,73</sup>, у атома иода-донора электронов в области внешней валентной оболочки следует ожидать появления минимума функции ОЕР с отрицательными значениями, а для иода-акцептора электронов — положительных значений для пятого от ядра минимума ОЕР (рис. 3).

Особого внимания заслуживает оценка возможности использования значений лапласиана в седловых точках электронной плотности<sup>66</sup> (критических точках связей) в качестве количественных дескрипторов свойств связей. Если рассматривать тенденции изменений  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$  в обширном ряду<sup>74</sup> ковалентных, галогенных связей, а также слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий I—I/I...I, то видно, что  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$  не является однозначной функцией соответствующих межатомных расстояний<sup>75</sup> (рис. 4).

Для ковалентных связей, удлиненных за счет взаимодействия в кристаллах с окружением, как и для трииодид-анионов, с ростом длин связей наблюда-

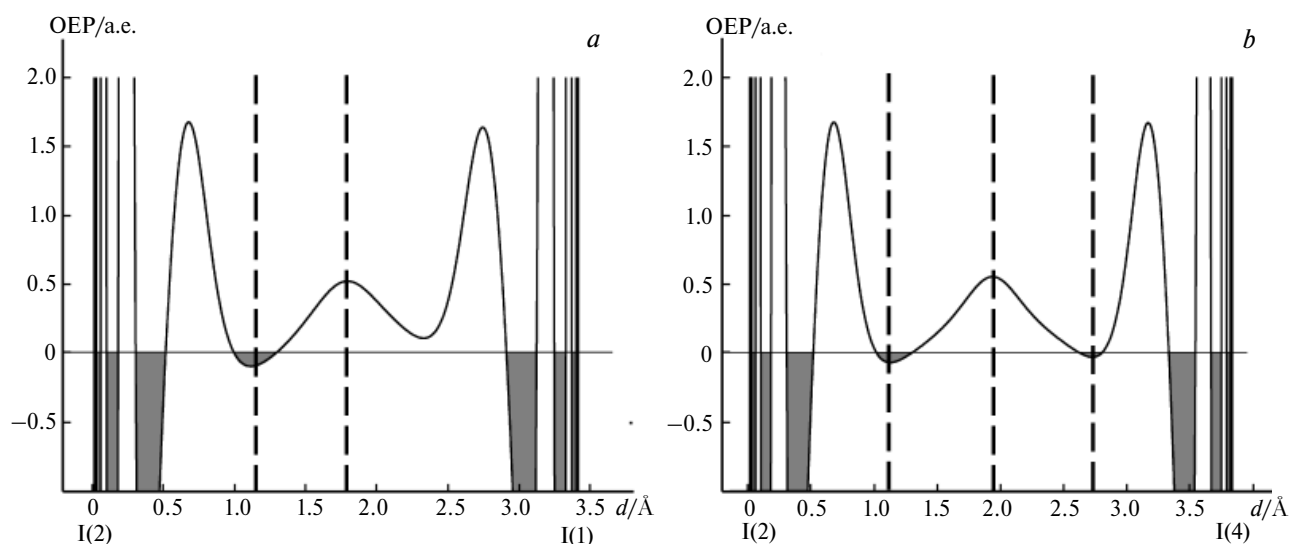


Рис. 3. Поведение функции ОЕР (B3LYP/DZVP) вдоль межатомных линий для галогенной связи I<sup>-</sup>...I (a) и ван-дер-ваальсового взаимодействия I...I (b) в кристалле полииодида 1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-a]хинолина (DOWMEJ)<sup>74</sup>.

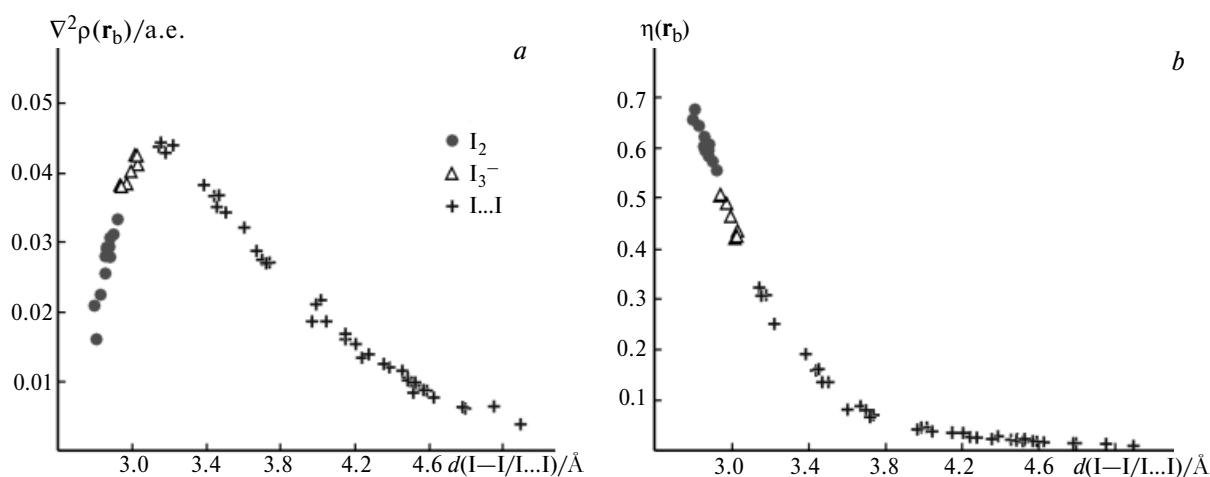


Рис. 4. Тенденции изменений лапласиана электронной плотности (a) и функции локализации электронов (b) в критических точках связей I—I/I...I в зависимости от межатомных расстояний (B3LYP/6-31G\*\*).

ется возрастание положительных значений  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ . Однако для всех нековалентных взаимодействий — от галогенных связей, усиленных зарядами  $\Gamma\dots\Gamma$ , до слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий  $\Gamma\dots\Gamma$  — наблюдается обратная тенденция: в интервале от  $\sim 3.4$  до  $\sim 5.5$  Å значения  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0$  понижаются. Например, для слабого нековалентного взаимодействия с расстоянием 4.020 Å в кристалле полииодида 1-йодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолина (DOWMEJ)<sup>76</sup> и для связи в молекуле иода с расстоянием 2.830 Å, входящей в цепочечный мотив в кристалле полииодида (*E*)-3-йодметил-2,3-дигидро-[1,4]оксазино[2,3,4-*ij*]хинолина (ZOJPAR)<sup>77,78</sup>, характерна приблизительно одна и та же величина  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) \sim 0.022$  а.е. Таким образом, использование  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$  в критических точках электронной плотности в качестве дескриптора в корреляционных уравнениях взаимосвязей структура—свойство невозможно в силу неоднозначности зависимости  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$  от межатомных расстояний.

#### Комбинация расчетных и экспериментальных спектров КР в изучении природы связей иода

Идентификация молекулярного иода в составе многокомпонентных органических соединений, в частности в сокристаллах N,S-содержащих гетероциклов, эффективно решается с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния<sup>22</sup>. Этот метод наиболее информативен в отношении свойств связей иод—иод<sup>31</sup> и чувствителен к влияниям нековалентных взаимодействий с участием иода. Характеристический диапазон волновых чисел в спектрах КР для полосы колебания молекулы иода<sup>7</sup>, связанной в кристалле, соответствует 140—180 см<sup>-1</sup>. При перераспределении электронной плотности в процессе образования галогенных связей происходит сдвиг волновых чисел валентного колебания  $\nu(\text{I—I})$  в область более низких значений. Существенные сдвиги волновых чисел относительно опорной полосы в кристалле иода<sup>7</sup> (180 см<sup>-1</sup>) в область меньших значений указывают на большую вовлеченность атома иода в галогенную связь и соответствующее ослабление его ковалентной связи. Как правило, ослабление ковалентной связи иода, фиксируемое в спектрах КР, является следствием галогенной связи, в которую вовлечена молекула I<sub>2</sub>. Поэтому величина сдвига полосы колебаний связанного иода относительно опорной полосы в кристалле иода косвенно характеризует силу галогенной связи.

В работе<sup>79</sup> сообщалось о примерах выхода за пределы обозначенного диапазона волновых чисел, характерных для молекулы иода, в область 100—140 см<sup>-1</sup>, которая отвечает симметричному колебанию триодид-аниона. Такие наблюдения могут свидетельствовать об образовании единой трехцентровой системы типа [S—I—I], в которой ковалентная и галогенная связи иода становятся близкими по длине

и их колебания сдвигаются в нетипичный для I<sub>2</sub> диапазон<sup>22</sup>. Корреляция волнового числа валентного колебания  $\nu(\text{I—I})$  и длины связи  $d(\text{I—I})$ , представленная в работе<sup>79</sup>, позволяет выделить пороговое значение, при котором нарушается линейный характер взаимосвязи  $\nu(\text{I—I})$  vs  $d(\text{I—I})$ . Это значение соответствует расстоянию 2.86 Å между атомами иода<sup>79</sup> и может служить критерием формирования трехцентровой системы, в том числе такой, как триодид-анион. Другой критерий, выведенный на основе соотношения индексов делокализации электронов в асимметричном и симметричном триодид-анионе<sup>80</sup>, позволяет разграничить галогенные связи, усиленные зарядом  $\Gamma\dots\Gamma$ —I—I, и связи в типичной трехцентровой системе [I—I—I]<sup>-</sup>.

Наряду с классификацией полииодидов на основе структурных характеристик, предложенной в обзоре<sup>7</sup>, широко используется спектроскопическая классификация<sup>22</sup> для соединений, содержащих связанный молекулярный иод. На основе данных о длинах связей и экспериментальных спектров КР предлагается разделить иодсодержащие комплексы на три типа аддуктов: тип [B...I—I] (**A**), [B—I—I] (**B**), [(B—I)<sup>+</sup>...I<sup>-</sup>] (**C**), где B — донор электронов. Типы **A**, **B** и **C** могут рассматриваться в качестве стадий, соответствующих движению вдоль координаты реакции от начального состояния донора электронов и изолированной молекулы I<sub>2</sub> до соответствующей соли (B—I)<sup>+</sup>...I<sup>-</sup>, получающейся в качестве конечного продукта. Как правило, наблюдается обратная зависимость между сокращением длины нековалентных взаимодействий B...I<sub>2</sub> и удлинением связей I—I, которая носит экспоненциальный характер<sup>22</sup>. Типы связывания **A** и **C** отвечают двум пологим участкам экспоненты, а соединения со связыванием по типу **B** — точкам на ее изгибе. Для трехцентровых систем [B—I—I] соответствующие колебания B—I и I—I, как правило, взаимодействуют между собой. К аддуктам типа **A** в ряду полииодидов относятся структуры  $\Gamma\dots\text{I}_2$  (см. рис. 2, *b*),  $\text{I}_3^-\dots\text{I}_2$  (рис. 5, *b*). В этом случае в спектрах КР детектируется только полоса связанного иода<sup>81,82</sup>. Кроме того, для структур пентаиодидов типа  $\text{I}_2\dots\Gamma\dots\text{I}_2$  не обнаруживается полоса симметричного колебания в районе 100—120 см<sup>-1</sup>, которая характерна для триодид-анионов<sup>7</sup>.

Совместное рассмотрение теоретических и экспериментальных данных КР позволяет решить ряд таких непростых задач, как, например, отнесение колебаний в случае пограничных значений волновых чисел. Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных характеристик спектров КР служит дополнительным критерием достоверности электронных дескрипторов, используемых в задачах структура—свойство.

Сравним расчетные и экспериментальные волновые числа валентного колебания молекулы иода и соответствующие длины галогенных связей для ряда кристаллических структур, выбранных из CSD<sup>83</sup>. В этой выборке (табл. 1), дополненной соединения-

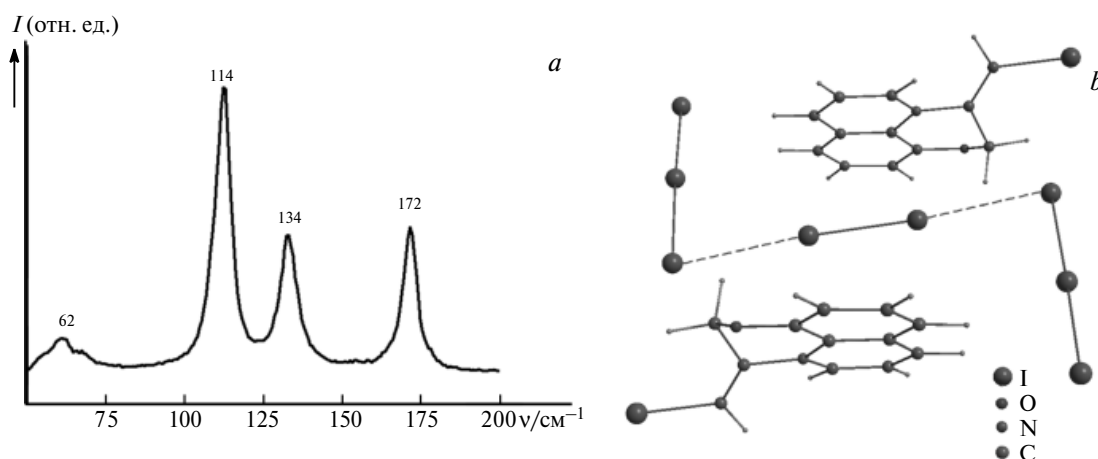


Рис. 5. (а) Спектр КР полииодида ZOJPAR<sup>77,78</sup> (114, 134  $\text{cm}^{-1}$  — валентное симметричное и антисимметричное колебание трииодид-аниона; 172  $\text{cm}^{-1}$  — колебание молекулы иода); (b) фрагмент структуры зигзага  $\text{I}_3^- \dots \text{I}_2 \dots \text{I}_3^-$  в полииодиде ZOJPAR.

ми, исследованными в работе<sup>73</sup>, присутствуют как молекулярные комплексы иода с взаимодействиями типа  $\text{S} \dots \text{I}_2$  и  $[\text{S} \text{---} \text{I} \text{---} \text{I}]$ , так и три- и полииодиды алкиламмониевого и халькогеназола(азино)хинолиниевых рядов, содержащие в своем составе связанный молекулярный иод. В таблице 1 представлены все диапазоны длин связей иода и характерные для них области колебаний: 100–120  $\text{cm}^{-1}$  в трииодид-анионах, 100–140  $\text{cm}^{-1}$  для соединений группы  $[\text{S} \text{---} \text{I} \text{---} \text{I}]$ , 140–180  $\text{cm}^{-1}$  для нейтральных комплексов с молекулярным иодом и, наконец, 180  $\text{cm}^{-1}$  для собственно кристаллического иода.

Расчетные волновые числа валентных колебаний иода, полученные в приближении изолированного комплекса, как правило, систематически завышены по сравнению с экспериментальными данными: среднее значение отклонения составляет 21  $\text{cm}^{-1}$ , среднеквадратичное отклонение — 15  $\text{cm}^{-1}$ , а максимальное — 51  $\text{cm}^{-1}$ . Коэффициент корреляции

между экспериментальными и расчетными волновыми числами, полученными в приближении изолированного комплекса, сравнительно невысок и составляет 0.73. В то же время приближение сильной связи для кристалла, реализованное в программе CRYSTAL14,<sup>42,43</sup> обеспечивает лучшее согласие с экспериментальными данными, чем приближение МО ЛКАО изолированного комплекса. Среднее отклонение волнового числа для  $d(\text{I} \text{---} \text{I})$  составляет 4.7  $\text{cm}^{-1}$ , максимальное — 15.7  $\text{cm}^{-1}$ , коэффициент корреляции экспериментальных и расчетных значений равен 0.97 (рис. 6, а).

Можно предположить, что основной причиной недостаточной точности воспроизведения спектральных данных для молекулярных комплексов иода является существенное отличие геометрии в кристалле и равновесной геометрии комплекса, извлеченного из кристаллического континуума. Например, из данных, представленных в таблице 1, видно

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные волновые числа валентных колебаний  $\nu(\text{I} \text{---} \text{I})$ , полученные в разных приближениях, отклонения  $\Delta d(\text{S} \dots \text{I})$  и  $\Delta d(\text{I} \text{---} \text{I})$  расчетных длин связей от наблюдаемых в кристалле

Соединение	$\nu_{\text{calc}}/\text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta d(\text{S} \dots \text{I})/\Delta d(\text{I} \text{---} \text{I})/\text{Å}$		Рефкод
	Комплекс	Кристалл		Комплекс	Кристалл	
4,5-Диметилсульфонил-1,3-дителиол-2-тион $\cdot \text{I}_2$	172.0	—	135.0	−0.38/−0.01	—	BIMMER <sup>84</sup>
1-Метилбензотиазол-2-тион $\cdot \text{I}_2$	169.9	—	160.5	−0.26/−0.03	—	DAXXOQ <sup>13</sup>
1,3-Дитиан-2-тион $\cdot \text{I}_2$	172.9	136.5	146.0	−0.37/0.00	−0.03/−0.12	DAYBOU <sup>85</sup>
1-Метил-1,3-тиазолидин-2-тион $\cdot \text{I}_2$	168.9	133.5	135.4	−0.40/0.07	−0.06/−0.07	DIJYUR <sup>86</sup>
1-Метилимидазол-2-тион $\cdot \text{I}_2$	161.7	—	141.0	−0.38/0.13	—	EGEREO <sup>87</sup>
6-Пропил-2-тиоурацил $\cdot \text{I}_2$	151.0	141.0	166.2	−0.25/−0.01	−0.11/−0.07	HAFLAC <sup>88</sup>
5-Хлорбензотиазол-2-тион $\cdot \text{I}_2$	172.1	139.6	123.9	−0.46/0.11	−0.07/−0.05	HAFLEG <sup>88</sup>
5,5-Диметил-2,4-имидазолидиндитион $\cdot \text{I}_2$	168.0	—	152.0	−0.30/−0.02	—	KUWDEL <sup>89</sup>
5,5-Диметил-2-оксоимидазолидин-4-тион $\cdot \text{I}_2$	167.0	—	158.0	−0.26/−0.04	—	KUWDOV <sup>89</sup>
1,3-Дителиолан-2-тион $\cdot \text{I}_2$	172.9	149.5	145.0	−0.39/0.01	−0.04/−0.09	PEJKIY <sup>91</sup>
4,5-Ди-(2-нитробензилсульфонил)-1,3-дителиол-2-тион $\cdot \text{I}_2$	164.8	162.2	160.0	−0.20/−0.06	−0.04/−0.08	TIJLUU <sup>90</sup>
1-(2-Диметиламмониоэтил)тетразол-5-тиолат $\cdot \text{I}_2$	155.0	112.5	104.0	−0.27/0.05	−0.07/−0.06	WURGEW <sup>87</sup>
1 <i>H</i> -Бензотиазол-2-тион $\cdot \text{I}_2$	170.9	—	147.0	−0.34/0.26	—	XOVRIJ <sup>92</sup>

систематическое завышение длин галогенных связей в изолированных комплексах в среднем на 0.3 Å. Максимальное отклонение длины галогенной связи S...I составило 0.5 Å для комплекса 5-хлорбензотиазол-2-тион · I<sub>2</sub> (HAFLEG)<sup>88</sup>, минимальное — 0.2 Å для комплекса 4,5-ди(2-нитобензилсульфонил)-1,3-дитиол-2-тион · I<sub>2</sub> (TIJLUU)<sup>90</sup>. Отклонения полученных значений длин связей I—I существенно ниже (~0.05 Å), чем для галогенных; при этом выраженной тенденции завышения или занижения не наблюдается.

Найдена количественная взаимосвязь<sup>93</sup> значений функции локализации электронов  $\eta(r_b)$  в критических точках связей I—I в кристаллах<sup>94</sup> и экспериментальных волновых чисел валентных колебаний  $\nu(I-I)$ . Она характеризуется высоким коэффициентом корреляции 0.99 (рис. 6, *b*). На графике можно выделить две области:

1) область с  $\eta(r_b) > 0.5$  соответствует соединениям, содержащим I<sub>2</sub>. Это нейтральные комплексы со сравнительно слабой галогенной связью S...I<sub>2</sub>, полииодид-анионы комплексного строения типа I<sub>3</sub><sup>-</sup>...I<sub>2</sub>, тетраиодид I<sup>-</sup>...I<sub>2</sub>...I<sup>-</sup>, асимметричный трииодид I<sup>-</sup>...I<sub>2</sub> и кристаллический иод.

2) область  $\eta(r_b) < 0.5$  соответствует соединениям, образующим единую трехцентровую систему [S—I—I] в комплексах 1-метил-1,3-тиазолидин-2-тиона · I<sub>2</sub> (DIJYUR)<sup>85</sup> и 5-хлорбензотиазол-2-тион · I<sub>2</sub> (HAFLEG)<sup>87</sup> (тип В согласно классифика-

ции<sup>22</sup>), и трииодид-анионам I<sub>3</sub><sup>-</sup> с близкими или одинаковыми длинами связей.

Низкое значение  $\eta(r_b) = 0.38$  отмечается для структуры 1-(2-диметиламмонийэтил)тетразол-5-тиолат · I<sub>2</sub> (WURGEW)<sup>87</sup>, близкой к типу С. В спектре этого соединения наблюдается одна полоса 104 см<sup>-1</sup>, попадающая в диапазон типичных симметричных колебаний трииодид-аниона, что свидетельствует о потере ковалентного характера связи в I<sub>2</sub> с длиной  $d(I-I) = 3.031$  Å.

Условной границей на рисунке 6, *b* можно назвать значение  $\eta(r_b) = 0.5$ , соответствующее состоянию однородного электронного газа. Наши наблюдения<sup>95</sup> позволяют отметить, что для ряда органических трииодидов характер иод—иод-связи меняется при величинах  $\eta(r_b) < 0.5$ , что проявляется в спектральных и термических свойствах таких кристаллов: смещаются типичные для трииодид-аниона полосы в спектрах КР<sup>48</sup>, может появиться ранняя стадия сублимации иода при нагревании<sup>49</sup>.

Обнаруженные взаимосвязи между активными колебаниями в спектрах КР и топологическими характеристиками на основе расчетной электронной плотности в кристаллах полезны для классификации различных типов связывания в иодсодержащих системах, пригодны для количественной оценки спектральных характеристик и применимы в процедурах отнесения экспериментально наблюдаемых полос в спектрах КР. В данном случае предсказательный аспект заключается в возможности оценки прочности связывания и удерживания иода, что находит отражение в описании иодофорных свойств органических соединений<sup>18</sup>, возможности прогноза сублимации иода из кристаллов при их нагревании и особенностях термического разложения полииодидов в зависимости от состава и особенностей строения полииодид-аниона<sup>48,77</sup>.

#### Прогноз основности органических соединений по шкале иода

Для реакции образования комплекса В...I<sub>2</sub> молекулой иода и органическим основанием показатель основности по шкале иода ( $pK_{B(I_2)}$ )<sup>96</sup> определяется константой равновесия,  $K_c$

$$pK_{B(I_2)} = \log K_c.$$

Объемный массив экспериментальных данных<sup>96</sup> позволяет проводить корреляционный анализ взаимосвязи между основностью и структурными свойствами соединений, а также прогнозировать основность для новых синтезируемых соединений. В работах<sup>96–98</sup> показана взаимосвязь величины  $pK_{B(I_2)}$  с такими факторами, как особенности структуры основания, природа электронодонорного центра, множественные нековалентные взаимодействия, стерические эффекты, влияние растворителя и температуры. Авторы работы<sup>99</sup> использовали методы

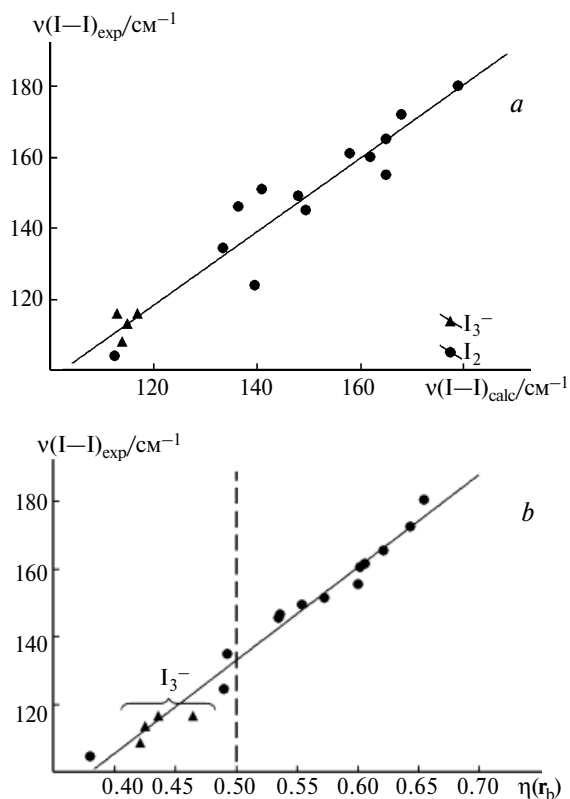


Рис. 6. (а) Взаимосвязь экспериментальных волновых чисел и соответствующих расчетных волновых чисел. (б) Функции локализации электронов  $\eta(r_b)$  в критических точках связей I—I.



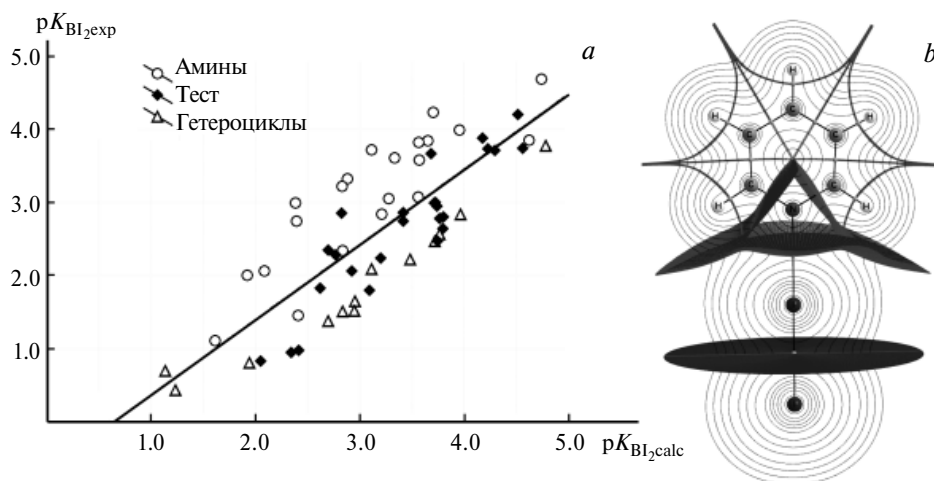


Рис. 7. (а) Корреляция экспериментальных и расчетных показателей основности по шкале иода для азотсодержащих органических соединений<sup>105</sup>; (b) распределение электронной плотности в комплексе пиридин · I<sub>2</sub> (расчет выполнен в AIMAll<sup>106</sup>).

опорных векторов<sup>100</sup> и множественную линейную регрессию в целях разработки прогностической количественной модели основности по шкале иода, применяя характеристические фрагменты молекул<sup>101</sup> как количественные дескрипторы.

Между основным центром и молекулой иода формируется галогенная связь N...I, электронные характеристики которой могут выступать количественными дескрипторами основности по шкале иода: чем прочнее галогенная связь с иодом, тем более устойчив комплекс и выше основность. Поэтому для прогноза  $pK_{B(I_2)}$  в ряду замещенных пиридинов было достаточно охарактеризовать галогенные связи с помощью, например, индексов делокализации электронов<sup>102</sup> или топологических характеристик электронной плотности<sup>103</sup>. Такой подход позволяет непосредственно учитывать влияние растворителей, он не только выявляет стерические препятствия на пути формирования связи с основным центром, но и оценивает усиливающие или ослабляющие эффекты множественных взаимодействий с молекулой I<sub>2</sub> в комплексе. Под влиянием множественных нековалентных взаимодействий, например водородные связи I...H в комплексах иода с алифатическими аминами, галогенная связь N...I, как правило, ослабляется, что количественно показывает понижающийся индекс делокализации электронов<sup>104</sup>.

Отметим, что при совместном рассмотрении разных классов азотсодержащих органических оснований (рис. 7) для качественного прогнозирования основности свойств одной лишь галогенной связи недостаточно. Несмотря на то что характеристики галогенной связи N...I чувствительны к формированию дополнительных нековалентных взаимодействий в комплексе с иодом, для алифатических аминов требуется учет их структурного многообразия в силу их конформационной подвижности<sup>105</sup>.

## Заключение

Можно констатировать, что субатомный уровень строения вещества предоставляет обширный арсенал инструментов, с помощью которых можно надежно распознать галогенные связи независимо от выбора приближения расчетов. К таким важным критериям относятся связанная с валентными электронными оболочками очередность расположения экстремумов функций электронной плотности и электростатического потенциала вдоль линии межатомных взаимодействий, значения и знаки одноэлектронного потенциала в минимумах, соответствующих этим оболочкам. Отметим, что лапласиан электронной плотности в наименьшей степени информативен для выявления галогенных связей иода именно по причине неспособности отразить особенности оболочечной структуры тяжелых атомов.

Современный уровень прогнозирования свойств веществ на субатомном уровне открывает новые возможности для расширения круга эффективных электронных дескрипторов, таких как топологические характеристики функций на основе электронной плотности, работающие в количественных взаимосвязях электронная структура—свойство вещества. Например, предложенный подход к прогнозу показателей основности по шкале иода для ряда азотсодержащих органических соединений базируется на описании свойств галогенных связей, которые формирует молекула иода с основным центром. В таком случае в качестве субатомных дескрипторов выступают индексы локализации электронов или топологические свойства электронной плотности, определяемые для сформировавшихся галогенных связей.

Продемонстрировано использование спектроскопии КР для классификации различных типов связывания иода, в том числе в новых кристаллах три- и полииодидов халькогеназола(азино)хиноли-

ниевое ряда. Закономерности поведения расчетных характеристик спектров КР с успехом используются в процедурах отнесения экспериментально наблюдаемых полос иодных субъединиц в структурах полииодид-анионов сложного состава. Иодофорные свойства органических полииодидов, обусловленные наличием и прочностью связывания I<sub>2</sub> в составе полииодид-анионов, могут прогнозироваться на основе значений функции локализации электронов. Такой дескриптор, рассчитанный в критической точке связи в электронной плотности для взаимодействий иод—иод в кристаллах количественно взаимосвязан с характеристиками экспериментально получаемых спектров КР соединений, имеющих в своем составе молекулы иода.

Таким образом, эффективность современного уровня анализа при выявлении признаков галогенных связей иода довольно высока как на стадии интерпретации результатов, так и на стадии моделирования новых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00406) и при поддержке Правительства Российской Федерации (постановление № 211 от 16.03.2013 г., соглашение № 02.A03.21.0011).

#### Список литературы

- S. Stavber, M. Jereb, M. Zupan, *Synthesis*, 2008, 1487.
- Assessment of Iodine Deficiency Disorders and Monitoring Their Elimination: A Guide for Programme Managers*, World Health Organization, Geneva, 2007, 98 p.
- G. McDonnell, A. D. Russell, *Clin. Microbiol. Rev.*, 1999, **12**, 147.
- D. Dingli, B. J. Kemp, M. K. O'Connor, J. C. Morris, S. J. Russell, V. J. Lowe, *Mol. Imaging Biol.*, 2006, **8**, 16.
- D. Manna, G. Mugesh, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2010, **49**, 9246.
- Y. Lan, M. Tong, Q. Yang, C. Zhong, *Cryst. Eng. Comm.*, 2017, DOI: 10.1039/C7CE00118E.
- P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1649.
- M. S. Черновянц, И. В. Бурькин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2009, 1716 [M. S. Chernov'yants, I. V. Burykin, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2009, **58**, 1772].
- F. C. Kupper, M. C. Feiters, B. Olofsson, T. Kaiho, S. Yanagida, M. B. Zimmermann, L. J. Carpenter, G. W. Luther III, Z. Lu, M. Jonsson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2011, **50**, 11598.
- T. Kaiho, *Iodine Chemistry and Applications*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2015, p. 656.
- P. Wu, T. Mori, T. Enoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 127.
- H. Nakamura, J. Y. Noh, K. Itoh, S. Fukata, A. Miyauchi, N. Hamada, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 2007, **92**, 2157.
- J. Ghada, S. K. Hadjidakou, N. Hadjiladis, M. Kubicki, E. R. T. Tiekink, I. S. Butler, E. Drougas, A. M. Kosmas, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8617.
- P. Metrangolo, G. Resnati, *IUCrJ*, 2014, **1**, 5.
- H. D. Arman, R. L. Gieseking, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1854.
- E. V. Bartashevich, E. A. Shmanina, I. D. Yushina, V. G. Tsirelson, D. G. Kim, *J. Struct. Chem.*, 2014, **55**, 154.
- A. Abate, M. Brischetto, G. Cavallo, M. Lahtinen, P. Metrangolo, T. Pilati, S. Radice, G. Resnati, K. Rissanen, G. Terraneo, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2724.
- S. Punyani, P. Narayana, H. Singh, P. Vasudevan, *J. Sci. Ind. Res.*, 2006, **65**, 116.
- Z. Huo, S. Dai, C. Zhang, F. Kong, X. Fang, L. Guo, W. Liu, L. Hu, X. Pan, K. Wang, *J. Phys. Chem.*, 2008, **112**, 12927.
- T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071.
- B. Gerrit, H. Anders, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1819.
- P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **188**, 71.
- G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1711.
- E. В. Барташевич, В. Г. Цирельсон, *Ученые химии*, 2014, **12**, 1181 [E. V. Bartashevich, V. G. Tsirelson, *Russ. Chem. Rev.*, 2014, **12**, 1181].
- V. G. Charalampopoulos, J. C. Papaioannou, K. Viras, H. S. Karayianni, G. Kakali, *Supramol. Chem.*, 2010, **22**, 499.
- Y. V. Matveychuk, M. V. Ilkaeva, E. A. Vershinina, V. I. Batalov, R. S. Morozov, E. V. Bartashevich, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1119**, 227.
- M. S. Chernov'yants, Z. A. Starikova, T. S. Kolesnikova, A. O. Karginova, N. V. Lyanguzov, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2015, **139**, 533.
- M. S. Chernov'yants, I. V. Burykin, Z. A. Starikova, A. Yu. Tereznikov, T. S. Kolesnikova, *J. Mol. Struct.*, 2013, **1047**, 204.
- M. S. Chernov'yants, Z. A. Starikova, A. O. Karginova, T. S. Kolesnikova, A. Yu. Tereznikov, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2013, **115**, 861.
- Б. А. Колесов, *Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии*, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2009, 189 с.
- Y. Yarwood, W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 594.
- I. D. Yushina, V. I. Batalov, E. V. Bartashevich, A. O. Davydov, P. S. Zelenovskiy, A. E. Masunov, *J. Raman Spectrosc.*, 2017, DOI: 10.1002/Jrs.5159.
- G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, **19**, 3605.
- A. S. P. Gomes, L. Visscher, H. Bolvin, T. Saue, S. Knecht, T. Fleig, E. Eliav, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 064305.
- E. V. Bartashevich, I. D. Yushina, A. I. Stash, V. G. Tsirelson, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 5674.
- K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.*, 2002, **147**, 71.
- G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev.*, 1996, **54**, 11169.
- U. D. Wdowik, D. Legut, K. Ruebenbauer, *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**, 7146.
- S. Wei, J. Wang, S. Deng, S. Zhang, Q. Li, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 14393.
- D. Tristant, P. Puechb, I. C. Gerber, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 30045.
- R. A. Hoyt, E. M. Remillard, E. D. Cubuk, C. D. Vecitis, E. Kaxiras, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 609.
- R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.*, 2014, **114**, 1287.
- L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 164101.
- F. Bertolotti, A. V. Shishkina, A. Forni, G. Gervasio, A. I. Stash, V. G. Tsirelson, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **1**.
- E. V. Bartashevich, A. I. Stash, V. I. Batalov, I. D. Yushina, T. N. Drebushchak, E. V. Boldyreva, V. G. Tsirelson, *Struct. Chem.*, 2016, **27**, 1553.

46. O. I. Bol'shakov, I. D. Yushina, E. V. Bartashevich, Y. V. Nelyubina, R. R. Aysin, O. A. Rakitin, *Struct. Chem.*, 2017, DOI: 10.1007/S11224-017-0987-Y.
47. P. L. Ayers, R. J. Boyd, P. Bultinck, M. Caffarel, R. Carbo-Dorca, M. Causa, J. Cioslowski, J. Contreras-Garcia, D. L. Cooper, P. Coppens, C. Gatti, S. Grabowsky, P. Lazzeretti, P. Macchi, A. M. Pendas, P. L. A. Popelier, K. Ruedenber, H. Rzepa, A. Savin, A. Sax, W. H. E. Schwarz, S. Shahbazian, B. Silvih, M. Solae, V. Tsirelson, *Comput. Theor. Chem.*, 2015, **1053**, 2.
48. E. V. Bartashevich, V. I. Batalov, I. D. Yushina, A. I. Stash, Y. S. Chen, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 2016, **72**, 341.
49. I. Yushina, B. Rudakov, I. Krivtsov, E. Bartashevich, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, **118**, 425.
50. R. Kurczab, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2017, **73**, 188.
51. G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8725.
52. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 2478.
53. V. Hathwar, S. M. Roopan, R. Subashini, F. N. Khan, T. N. Guru Row, *J. Chem. Sci.*, 2010, **122**, 677.
54. M. E. Brezgunova, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. Lebegue, C. Jelsch, J. G. Angyan, E. Espinosa, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 5373.
55. A. Anthony, G. R. Desiraju, S. S. Kuduva, N. N. L. Madhavi, Nangia, R. Thaimattam, V. R. Thalladi, *Cryst. Eng.*, 1998, **1**, 1.
56. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. G. Ma, J. S. Murray, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 305.
57. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7748.
58. A. J. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 7005.
59. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 291.
60. M. Hennemann, J. S. Murray, K. E. Riley, P. Politzer, T. Clark, *J. Mol. Model.*, 2012, **18**, 2461.
61. E. V. Bartashevich, S. E. Nasibullina, O. I. Bol'shakov, V. G. Tsirelson, *Struct. Chem.*, 2015, **27**, 305.
62. A. Stash, V. Tsirelson, *J. Appl. Cryst.*, 2002, **35**, 371.
63. A. I. Stash, V. G. Tsirelson, *J. Appl. Cryst.*, 2014, **47**, 2086.
64. E. V. Bartashevich, E. A. Troitskaya, Y. V. Matveychuk, V. G. Tsirelson, *Comput. Theor. Chem.*, 2014, **1037**, 53.
65. G. Hunter, *Int. J. Quantum Chem.*, 1986, **29**, 197.
66. Р. Бейдер, *Атомы в молекулах. Квантовая теория*, Мир, Москва, 2001, 532 с. [R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford, 1994, 456].
67. V. G. Tsirelson, P. -F. Zou, T. -H. Tang, R. F. W. Bader, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1995, **51**, 143.
68. M. Kohout, A. Savin, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 1928.
69. E. V. Bartashevich, I. D. Yushina, K. K. Kropotina, V. G. Tsirelson, *European Symp. on Chemical Bonding (ESCB1)*, (Rouen, France, 29 August – 2 September 2016).
70. F. E. Jorge, A. Canal Neto, G. G. Camiletti, S. F. Machado, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 064108.
71. C. L. Barros, P. J. P. de Oliveira, F. E. Jorge, A. Canal Neto, M. Campos, *Mol. Phys.*, 2010, **108**, 1965.
72. A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fassler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1809.
73. E. Bartashevich, I. Yushina, K. Kropotina, S. Muhtidinova, V. G. Tsirelson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2017, **73**, 217.
74. Е. В. Барташевич, Дис. докт. хим. наук, Южно-уральский гос. ун-т, Челябинск, 2015, 242 с.
75. E. V. Bartashevich, V. I. Batalov, I. D. Yushina, V. G. Tsirelson, *Proc. Int. Conf. «2nd International Symposium on Halogen Bonding (ISXB-2)» (Gothenburg, Sweden, 6–10 June, 2016)*.
76. E. V. Bartashevich, I. D. Yushina, E. A. Vershinina, P. A. Slepukhin, D. G. Kim, *J. Struct. Chem.*, 2014, **55**, 112.
77. I. D. Yushina, B. A. Kolesov, E. V. Bartashevich, *N. J. Chem.*, 2015, **39**, 6163.
78. V. I. Batalov, D. G. Kim, A. Dikhtiarenko, Z. Amghouz, E. V. Bartashevich, S. Garcia-Granda, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.*, 2014, **229**, 211.
79. M. Arca, M. C. Aragoni, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, G. Verani, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2006, 1.
80. Е. В. Барташевич, С. Э. Насибуллина, В. Г. Цирельсон, *Журн. структурн. химии*, 2015, **56**, 1223 [E. V. Bartashevich, S. E. Nasibullina, V. G. Tsirelson, *Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 2015, **56**, 1223].
81. G. J. Reiss, M. van Meegen, *Z. Naturforsch.*, 2012, **67**, 447.
82. M. van Meegen, G. J. Reiss, *Inorganics*, 2013, **1**, 3.
83. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2016, **72**, 171.
84. N. Bricklebank, P. J. Skabara, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3007.
85. F. Bigoli, P. Deplano, A. Ienco, C. Mealli, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli, G. Pintus, A. Serpe, E. F. Trogu, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4626.
86. M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, T. Gelbrich, A. Garau, M. Hursthouse, F. Isaia, V. Lippolis, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 1284.
87. A. Tamilselvi, M. Govindasamy, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, **20**, 3692.
88. C. D. Antoniadis, G. J. Corban, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, S. Warner, I. S. Butler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **8**, 1635.
89. F. Cristiani, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, G. Saba, G. Verani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, **24**, 3553.
90. P. J. Skabara, A. Kanibolotsky, S. Render, R. Berridge, D. J. Crouch, N. Bricklebank, S. J. Coles, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, *Heteroat. Chem.*, 2007, **18**, 176.
91. F. Bigoli, P. Deplano, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli, E. F. Trogu, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 1992, **70**, 175.
92. V. Daga, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, J. H. Z. dos Santos, I. S. Butler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1718.
93. И. Д. Юшина, Дис. канд. хим. наук, Южно-уральский гос. ун-т, Челябинск, 2016, 183 с.
94. C. Gatti, S. Casassa, *Topond14. User's Manual*, [http://www.istm.cnr.it/csrsr/sw\\_topond.html](http://www.istm.cnr.it/csrsr/sw_topond.html), University of Turin, Turin, 2016.
95. I. D. Yushina, S. A. Mikhailov, E. V. Bartashevich, *Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 26–30 сентября, 2016 г.)*, УрО РАН, 2016, т. 5, с. 151.
96. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 10431.
97. J.-Y. Le Questel, C. Laurence, J. Graton, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 3212.
98. C. Laurence, J. F. Gal., *Basicity and Affinity Scales. Lewis Data and Measurement*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2010, 490 p.
99. M. Glavatskikh, T. Madzhidov, V. Solov'ev, G. Marcou, D. Horvath, J. Graton, J. Le Questel, A. Varnek, *Mol. Inf.*, 2016, **35**, 70.
100. D. Horvath, J. Brown, G. Marcou, A. Varnek, *Challenges*, 2014, **5**, 450.

101. V. P. Solov'ev, A. A. Varnek, *ISIDA/QSPR 5.79*, <http://vpsolovev.ru/programs/>.
102. E. V. Bartashevich, E. A. Troitskaya, V. G. Tsirelson, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **601**, 144.
103. Е. А. Григорьева, Е. В. Барташевич, *Материалы 68-й научн. конф. Секция естественных наук, Наука ЮУрГУ [Электронный ресурс]*, 2016, 127.
104. С. Э. Мухитдинова, Е. В. Барташевич, *Тез. докл. VIII Национальной кристаллохимической конф. (Суздаль, 30 мая — 3 июня, 2016 г.)*, Граница, Москва, 2016, с. 183.
105. E. V. Bartashevich, E. A. Grigoreva, I. D. Yushina, V. G. Tsirelson, *Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 26—30 сентября, 2016 г.)*, УрО РАН, 2016, т. 5, с. 108.
106. T. A. Keith, *Software AIMAll (Version 15.05.18)*, Overland Park KS, USA, 2015.

Поступила 28 марта 2017;  
после доработки — 5 июля 2017