

На правах рукописи



Баргашевич Екатерина Владимировна

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ДЕСКРИПТОРЫ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОГЕННЫМИ  
СВЯЗЯМИ ПО ДАННЫМ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ  
ПЛОТНОСТИ

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Челябинск 2015

Работа выполнена на кафедре органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор,  
Цирельсон Владимир Григорьевич

Официальные оппоненты:

Блатов Владислав Анатольевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», профессор кафедры физической химии и хроматографии

Туровцев Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, ГБОУ ВПО «Тверской государственный медицинский университет», заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики

Шишков Игорь Федорович, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры физической химии

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный университет", г. Иваново

Защита состоится 23 декабря 2015 г. в 14:00 в ауд. 1001 на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте [www.susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/bartashevich-ekaterina-vladimirovna](http://www.susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/bartashevich-ekaterina-vladimirovna)  
Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ года

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Морозов Сергей Иванович

### *Общая характеристика работы*

**Актуальность.** Современные задачи физической химии связаны с установлением природы трехмерной организации молекул, комплексов, кристаллов, наноразмерных систем, поверхностей и т.д. на уровне распределения электронной плотности и с изучением структурной обусловленности свойств этих систем. Актуальность этой тематики определяется необходимостью создания новых органических соединений и функциональных материалов с требуемыми физико-химическими свойствами на их основе. Продвижение в этом направлении зависит от понимания того, как отдельные компоненты молекулярных систем взаимодействуют между собой, и как можно управлять нековалентным связыванием. Особенно важно установить особенности строения, связанные с конкуренцией и кооперативностью множественных нековалентных взаимодействий (НКВ). Для этого необходим последовательный подход к проблеме, основанный на детализации особенностей распределения электронной плотности (ЭП) в молекулярных комплексах и кристаллах и выявлении устойчивых признаков нековалентного связывания. На этом уровне в анализ обычно вовлекаются: особенности распределения молекулярного электростатического потенциала (ЭСП) на изоповерхности ЭП молекул, положения минимумов редуцированного градиента ЭП в межатомном пространстве комплексов и кристалла, а также субатомные характеристики. К таковым относится взаимное расположение областей концентрации и деконцентрации электронов в валентных оболочках взаимодействующих атомов, представляемые с помощью функции локализации электронов или лапласиана ЭП.

Перспективными для разработки функциональных материалов, сочетающих свойства эластичности и барической устойчивости, обладающих низкотемпературной проводимостью или свойствами ионных жидкостей, выступают соединения, в которых выделяют синтоны на основе галогенных связей. *Галогенные связи (ХВ)* – важный вид специфических НКВ, которые наряду с водородными, халькогенными и пниктогенными связями являются структурообразующими во всех фазовых состояниях вещества и определяют структурную обусловленность таких физико-химических свойств, как теплоты сублимации, эффекты сольватации, а также проявление других термодинамических и спектральных свойств. Круг объектов, для которых формирование галогенных связей обеспечивает реализацию практических значимых свойств, включает анионные рецепторы, а также галогенофоры – соединения, с помощью которых осуществляется контроль концентрации

вредных или полезных галогенсодержащих частиц в среде: молекул, ионов или свободных радикалов.

Выраженная гетеродесмичность многих практически значимых кристаллических соединений, например, органических олиго- и полииодидов, существенно усложняет задачи количественного описания НКВ, а значит, и задачи прогноза определяемых ими физико-химических свойств. Только недавнее развитие методов квантово-химического моделирования и трактовки получаемых данных о распределении ЭП в молекулах и кристаллах обеспечило основу для развития новых моделей и уточнения представлений о природе нековалентного связывания в сложных системах. В частности, на передний план выдвинулась задача развития последовательного подхода к количественному описанию эффектов, порождаемых множественными НКВ. Для решения этой задачи понадобились новые модельные представления и дескрипторы, детализирующие распределение ЭП и призванные обеспечить надежный прогноз объемных и поверхностных свойств наноразмерных частиц. Эти исследования призваны открыть путь к углубленному пониманию структурной обусловленности физико-химических свойств вещества и к более высоким уровням моделирования при разработке новых функциональных материалов.

**Цель работы** – установление особенностей структурной организации галогенсодержащих соединений с галогенными связями в терминах характеристик распределения электронной плотности; применение этих характеристик для анализа природы нековалентных взаимодействий галогенов и идентификации галогенных связей в комплексах и кристаллах; разработка на этой основе количественных прогностических дескрипторов физико-химических свойств вещества.

В работе поставлены и решены следующие задачи:

1. Новая трактовка классического принципа формирования галогенных связей в терминах характеристик распределения электронной плотности.

2. Поиск новых устойчивых критериев галогенных связей на основе распределения одноэлектронного потенциала, градиентных полей электростатического потенциала и электронной плотности и анализа анизотропии электростатического потенциала на межатомных и ван-дер-ваальсовых поверхностях в комплексах и кристаллах, т.е. для случаев сочетания галогенных связей с другими нековалентными взаимодействиями.

3. Отработка методик квантово-химического моделирования геометрических характеристик структуры и распределения электронной плотности на примере молекулярных комплексов галогенов  $I_2$ ,  $IVr$ ,  $ICl$ ,  $Br_2$ ,

BrCl, Cl<sub>2</sub>, ClF с основаниями NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, для которых известны экспериментальные геометрические характеристики, полученные методом вращательной Фурье-спектроскопии в газовой фазе. Выбор функционалов в методе Кона-Шэма и базисных наборов для атомов йода, учитывающих релятивистские эффекты и воспроизводящих структуру кристаллического йода и характеристики, наблюдаемые методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

4. Формирование согласованного подхода к описанию нековалентных взаимодействий галогенов и идентификации галогенных связей на основе комбинации современных квантово-химических методов: квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах, метода редуцированного градиента электронной плотности и метода взаимодействующих атомов. Выработка стратегии анализа взаимодополняющих характеристик электронного распределения, получаемых этими методами, на примере анализа нековалентных взаимодействий галогенов в соединениях галогентринитрометанов FC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, ClC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, IC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

5. Развитие атомистической концепции количественного описания свойств галогенных связей, учитывающей множественные нековалентные взаимодействия галогенов и на основе использования атомных характеристик электронной плотности: внутриатомной и межатомной дипольной поляризации, функции Грина для электронной плотности (или функции атомного влияния), индексов делокализации электронов. Поиск количественных дескрипторов прочности галогенных связей в условиях их сочетаний с другими нековалентными взаимодействиями.

6. Параметризация эмпирических моделей количественной оценки энергий нековалентных взаимодействий на основе локальных характеристик плотности потенциальной и кинетической электронной энергии и проверка их применимости для галогенных связей в широком ряду молекулярных комплексов галогенов I<sub>2</sub>, ICl, Br<sub>2</sub>, BrCl, Cl<sub>2</sub>, ClF.

7. Разработка количественных моделей прогноза показателей основности по шкале йода pK<sub>BI2</sub> для ряда азотсодержащих органических оснований на основе характеристик электронной плотности в их комплексах с молекулярным йодом.

8. Установление особенностей структурной организации органических кристаллов халькогеназоло(ино)хинолиниевых олигоиодидов с выраженной гетеродесмичностью и элементами иодагрегации. Классификация йод-йод взаимодействий в широком ряду от ковалентных до ван-дер-ваальсовых. Выяснение природы нековалентных взаимодействий йода на основе разработанных критериев и установленных признаков галогенных связей,

учитывающих особенности распределения электронной плотности. Идентификация галогенных связей йода в этих кристаллах.

### **Объекты исследования**

Объектами исследования в данной работе являются галогенные связи и другие нековалентные взаимодействия в молекулярных комплексах галогенов  $I_2$ ,  $ICl$ ,  $Br_2$ ,  $BrCl$ ,  $Cl_2$ ,  $ClF$  с монодентатными  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$  и бидентатными основаниями: замещенными фенантролина, флуоренона; комплексы конформационно подвижных алкенилзамещенных 2- и 8-тио(оксо)-хинолинов и замещенных пиридинов с молекулярным йодом, молекулярные комплексы и кристаллы замещенных тринитрометанов  $XC(NO_2)_3$ ,  $X = H, F, Cl, I$  – всего около 200 объектов исследования; иодсодержащие гетероциклические катионы, состоящие из них кластеры; структуры халькогеназоло(ино)-хинолиниевых моно-, три- и олигоиодидов на основе кристаллов, синтезированных на кафедре органической химии и внесенных в Кембриджский Банк Структурных Данных: CCDC 815956, 815955, 1055418, 940589, 1003503, 1005549, 1005550.

### **Теоретическая и практическая значимость полученных результатов**

Разработанные подходы к классификации нековалентных взаимодействий с участием галогенов необходимы для развития инженерии кристаллов: они позволяют выявить структурообразующие взаимодействия, что необходимо для осуществления направленного синтеза новых соединений. Новые инструменты идентификации типичных галогенных связей полезны при поиске новых материалов с применением методов машинного обучения и автоматизации при решении профессиональных задач в области хемоинформатики. Электронные критерии, характеризующие способность иодсодержащего гетероцикла со связью  $C-I$  участвовать в комплексообразовании с иодид-анионами, рекомендованы для использования при разработке новых анионных рецепторов.

Разработанные параметрические модели на основе вычисляемой атомной дипольной поляризации, функции взаимного влияния атомов, индексов делокализации электронов, локальных плотностей электронной энергии в критических точках электронной плотности впервые позволяют прогнозировать прочность галогенных связей в различных соединениях. Получаемые с их помощью данные ускоряют разработку новых галогенсодержащих материалов: ионных жидкостей, органических проводников, анионных рецепторов и иодофоров. Количественная модель расчета показателей основности по шкале йода ( $pK_{BI2}$ ), обеспечивает возможность прогноза основности новых азотсодержащих гетероциклов; тем самым открыт путь к направленному

синтезу новых галогенсодержащих соединений, обладающих биологической активностью или пригодных для очистки и восстановления окружающей среды.

Выработанные рекомендации по применению современных методов анализа электронной плотности в галогенсодержащих соединениях, получаемой на основе квантово-химического моделирования, внедрены в учебный процесс в разработанной автором дисциплине «Строение вещества» для обучения бакалавров по специальности «Химия».

Полученные в работе результаты уже нашли применение в практике научных исследований и цитируются в научной литературе.

### **Методы и подходы исследований**

В работе использован атомистический принцип многоцелевого моделирования с акцентом на детализацию особенностей распределения электронной плотности в объектах исследования на субатомном и межатомном уровнях. В основу положены квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах Бейдера, метод редуцированного градиента электронной плотности Янга с сотр. и метод взаимодействующих атомов Пендаса. Квантово-химические расчеты молекулярных комплексов и кластеров выполнены с помощью программного пакета FireFly 8.0.0. Расчеты кристаллических структур с наложением периодических граничных условий и оптимизацией геометрии выполнены по программе CRYSTAL09/14. В качестве отправной точки при поиске равновесного состояния структуры кристаллов использовались координаты атомов, полученные из рентгеноструктурного эксперимента. Учет релятивистских эффектов для атомов йода осуществлялся применением базисных наборов, содержащих как штутгартские основные псевдопотенциалы, так и гауссовы функции, полученные на основе скалярно-релятивистского метода Дугласа-Кролла-Гесса. Анализ распределений электронной плотности и электростатического потенциала и функций на их основе, а также визуализация полученных данных проведены с помощью компьютерных программ AIMAll Professional, Multiwfn и WinXPRO.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

На защиту выносятся следующие положения.

1. Новая трактовка принципа формирования галогенных связей на основе сопоставления атомных границ, формируемых градиентными полями электростатического потенциала и электронной плотности; иллюстрируется на примерах галогенных связей йода в комплексах алкенилзамещенных тио(оксо)хинолинов и кристаллах халькогеназоло(ино)хинолиниевых олигоиодидов.

2. Демонстрация выработанной стратегии описания нековалентных взаимодействий галогенов на основе взаимодополняющих данных, получаемых разными квантово-химическими методами: квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах, метода редуцированного градиента электронной плотности и метода взаимодействующих атомов на примерах анализа НКВ «галоген – кислород» в соединениях галогентринитрометанов.

3. Атомная дипольная поляризация, функция влияния (функция Грина для электронной плотности), индексы делокализации электронов как эффективные дескрипторы прочности галогенных связей в условиях их сочетаний с другими нековалентными взаимодействиями. Прогноз показателей основности  $rK_{\text{В12}}$  органических азотсодержащих соединений по шкале йода.

### **Научная новизна защищаемых положений**

Дана новая углубленная трактовка принципа формирования галогенных связей в терминах характеристик распределения электронной плотности.

Впервые найдены устойчивые критерии галогенных связей на основе распределений градиентных полей электростатического потенциала и электронной плотности в иодсодержащих комплексах и кристаллах халькогензамещенных азотсодержащих гетероциклов.

Выработана новая стратегия анализа внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий галогенов, опирающаяся на использование взаимодополняющих характеристик ЭП, получаемых с помощью современных квантово-химических методов – квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах, метода редуцированного градиента ЭП и метода взаимодействующих атомов. Успешное применение согласованного подхода данных методов впервые продемонстрировано при выяснении природы стабилизирующих, понижающих общую энергию, НКВ в галогентринитрометанах, отличающихся сложной организацией кривизны ЭП.

Предложено развитие атомистической концепции количественного описания свойств галогенных связей, учитывающее множественные нековалентные взаимодействия галогенов. Впервые показано, что атомная дипольная поляризация и функция атомного влияния – функция Грина для ЭП могут с успехом использоваться для количественного описания множественных НКВ галогенов с несколькими электронодонорными центрами в молекулах органических оснований.

Найдены новые количественные дескрипторы, позволяющие вычислять показатели основности по шкале йода  $rK_{\text{В12}}$  на основе функции атомного влияния, выраженной в терминах ЭП, и индексов делокализации электронов для галогенных связей. Предсказательная способность количественных



моделей продемонстрирована на примере прогноза свойств азотсодержащих органических оснований.

**Личный вклад автора.** Постановка задач и выбор объектов и методов исследований, разработка стратегии вычислительных экспериментов, квантово-химическое моделирование геометрии и электронных свойств для подавляющего числа комплексов и кристаллов, статистическая обработка всех результатов, поиск взаимосвязей «структура – физико-химические свойства», интерпретация и обобщение полученных данных составляют личный вклад автора.

Ряд исследованных халькогеназоло(ино)хинолиниевых соединений с йодом синтезирован на кафедре органической химии ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ). Монокристалльные рентгеноструктурные эксперименты и их расшифровка выполнялись в ИОС УрО РАН им. И.Я.Постовского, Екатеринбург, НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, спектральные данные для исследованных соединений получены в НОЦ «Нанотехнологии». Периодические расчеты с граничными условиями производились на суперкомпьютере ТОРНАДО в лаборатории суперкомпьютерного моделирования ЮУрГУ. Вклад автора в получении расчетных данных, представленных в диссертации, был определяющим.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 19 статей в рецензируемых научных журналах списка ВАК и индексируемых SCOPUS и Web of Science.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлялись в форме устных и пленарных докладов на XVI Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Иваново, 2012 г.), European Charge Density Meeting – ECDM6 (Štrbské Pleso, 2012), VII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2013 г.), Симпозиумах Methods and Applications of Computational Chemistry – MACCS5 (Kharkiv, 2013), First International Symposium on Halogen Bonding – ISXB-1 (Porto Cesareo, 2014), конференции V.A.Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry (Самара, 2014), школе-конференции Атомистическое моделирование функциональных материалов – ASFМ2014 (Москва, 2014), VII Всероссийской школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2015), симпозиуме Sagamore XVIII (Santa Margherita di Pula, 2015).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из семи глав. Список литературы включает 449 наименований. Объем диссертации составляет 242 страницы, работа содержит 89 рисунков и 23 таблицы.

## Основное содержание работы

Во **Введении** обоснован выбор направления исследования, диктуемый актуальностью теоретического изучения галогенных связей на уровне распределения электронной плотности и практической значимостью физико-химических свойств атомно-молекулярных систем, в которых галогенные связи выполняют структурообразующую функцию; поставлена цель и сформулированы задачи диссертации.

В **первой главе** дается определение галогенной связи, как нековалентного взаимодействия, в котором атом галогена выступает акцептором ЭП. Согласно номенклатуре IUPAC (2013 г.), типичную галогенную связь обычно представляют тремя связанными атомами  $D \cdots Hal-Y$ .

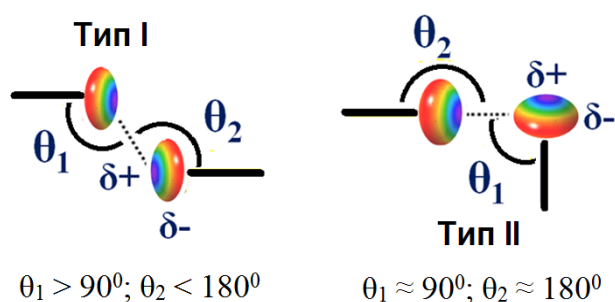


Рис. 1. Типы НКВ двух галогенов.

Тип II – галогенная связь

Донором галогенной связи называют фрагмент  $Hal-Y$ , где  $Hal$  – ковалентно связанный атом галогена, имеющий электрофильную, обедненную электронами область на продолжении ковалентной связи;  $D$  – фрагмент, выступающий донором электронов. НКВ между галогенами в кристаллах, согласно общепринятой классификации, можно отнести к двум типам: слабым ван-дер-ваальсовым – «тип I» и более сильным галогенным связям – «тип II» (рис. 1). Типичная галогенная связь в комплексах и кристаллах проявляет следующие свойства: 1) межатомное расстояние  $D \cdots Hal$  меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов; длина  $Hal-Y$  ковалентной связи возрастает по сравнению со свободным фрагментом; угол между ковалентными связями  $Y-D \cdots Hal-Y$  стремится к  $90^\circ$ ; 2) силы, участвующие в формировании галогенных связей, прежде всего, электростатические; дисперсионные эффекты также важны, но их роль зависит от конкретного случая; 3) наблюдаются изменения в спектрах ИК поглощения, комбинационного рассеяния, поглощения в УФ и видимой области, изменяются химические сдвиги ядер для обоих фрагментов  $D$  и  $Hal-Y$  при их вовлечении в галогенную связь.

Значительная часть диссертации посвящена разработке эффективного подхода к описанию галогенных связей на основе непротиворечивого использования современных методов анализа ЭП. Поэтому отдельное внимание в первой главе уделяется выбору теоретических методов исследования. К числу интенсивно применяемых современных методов описания НКВ относятся квантовая теория атомов в молекулах (QTAИМ), метод редуцированного

градиента электронной плотности (NCI) и метод взаимодействующих атомов (IQA). Отмечено, что общее для этих методов то, что они опираются, во-первых, на континуальные представления о распределении ЭП и ее производных, и, во-вторых, используют один и тот же принцип разбиения пространства молекулы, комплекса, кластера или кристалла на составные части, сохраняя химически удобные атомистические представления при детализации свойств распределения ЭП. Атомные представления связаны с атомными бассейнами  $\Omega$ , границы которых отвечают условию нулевого потока вектора градиента ЭП через межатомную поверхность  $S(\Omega)$ :  $\nabla\rho(\mathbf{r})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{r})=0$ , где  $\mathbf{r}\in S(\Omega)$ . На этой основе рассматриваются взаимодействия между атомами в молекулах, комплексах, кристаллах и твердых телах.

Среди функций, которые эффективно используются для иллюстрации потенциальной способности молекулярных структур к формированию галогенных связей, можно выделить молекулярный электростатический потенциал (ЭСП), функцию локализации электронов и лапласиан ЭП. Все эти функции согласованно отражают ослабление экранирования заряда ядра галогена, формирующееся на продолжении образованной им ковалентной связи, что обеспечивает возможность образования галогенной связи с донором электронов. Однако проведенный в первой главе обширный анализ примеров современных исследований, показывает, что обобщения получаемых этими методами характеристик свойств галогенных связей в условиях множественных НКВ в комплексах и кристаллах, наталкиваются на проблемы. Они обусловлены, с одной стороны, индивидуальными особенностями соединений и разнообразием их химического строения, с другой – потребностью в обоснованном выборе инструментов исследования и корректной комбинации новых количественных методов моделирования структуры и электронных свойств в системах со множественными НКВ.

Практическому анализу расчетов галогенсодержащих соединений методом Кона-Шэма с различными обменно-корреляционными функционалами

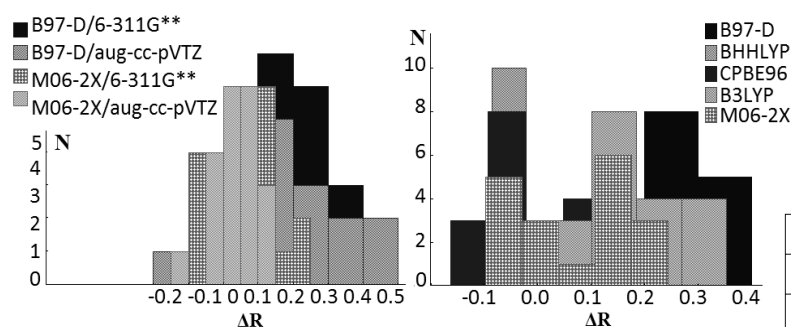


Рис. 2. Диапазоны отклонений расчетных длин связей  $D\dots\text{Hal}$  от экспериментальных при варьировании функционалов и базисных наборов

Таблица 1  
Отклонения  $\Delta R$  (Å)  
расчетных длин связей  $D\dots I$   
от экспериментальных

Комплекс	TZPDKH	DZPDKH	DZP
$\text{NH}_3\dots\text{ICl}$	0.27	0.12	0.15
$\text{H}_2\text{O}\dots\text{ICl}$	0.06	-0.09	-0.06
$\text{H}_2\text{S}\dots\text{ICl}$	0.36	0.03	0.07
$\text{OC}\dots\text{ICl}$	0.53	0.19	0.33

в разных базисных наборах, в том числе, учитывающих эффекты релятивизма для атома йода, посвящена **вторая глава**. Субатомный уровень детализации свойств галогенных связей в ряду от хлора до йода требует надежных методов моделирования структуры и возможности континуального представления распределения ЭП. Расчеты систем, включающих атомы йода должны проводиться с учетом релятивистских эффектов. Однако при использовании эффективных остовных потенциалов может нарушаться гладкость ЭП в области, описываемой остовной частью атомных орбиталей. Следовательно, для анализа ЭП и ее производных требуются полноэлектронные методы. Наиболее подходящими для описания свойств НКВ йода представляются гауссовы базисные наборы Дугласа-Кролла-Гесса (ДКН). Базисный набор DZP-ДКН эффективно воспроизводит сжатие остовных орбиталей йода и расширение валентных. Показано, что он с хорошей точностью воспроизводит наблюдаемые в эксперименте геометрические параметры галогенных связей в комплексах  $D \cdots ICl$  (табл.1). Лапласиан ЭП, полученный с использованием базисного набора DZP-ДКН, иллюстрирует накопление ЭП в области внешней валентной оболочки атомов йода.

Примем, что величина энергии галогенной связи  $E_{ХВ}$  равна вычисляемой энергии взаимодействия молекул ( $E_{int} = E_{D \cdots Hal-Y} - (E_D + E_{Hal-Y}) - \Delta E_{СР}$ , где  $\Delta E_{СР}$  – коррекция ошибки суперпозиции базисного набора) в ряду комплексов, в которых галогены связаны только одной галогенной связью:  $NH_3 \cdots Hal$ ,

$H_2S \cdots Hal$ ,  $H_2O \cdots Hal$ ,  
 $HCN \cdots Hal$ ,  $C_2H_4 \cdots Hal$ ,  
 $CO \cdots Hal$ , где  $Hal = Cl$ ,  
 $Br$ ,  $I$ . Тогда  $E_{ХВ}$  и значения плотностей кинетической  $g(\mathbf{r}_b)$  и потенциальной  $v(\mathbf{r}_b)$  электронных энергий в критических точках ЭП  $\mathbf{r}_b$  галогенных связей описываются в рамках уравнений, предложенных для водородных связей Эспинозой с соавт. (1998):

$$E_{ХВ} = \beta \cdot v(\mathbf{r}_b), \quad (1)$$

$$E_{ХВ} = -\gamma \cdot g(\mathbf{r}_b). \quad (2)$$

Таблица 2  
 Параметры  $\beta$  и  $\gamma$  (ат.ед.) и коэффициенты корреляции линейных зависимостей (1) и (2)

Галогенная связь	Параметр $\beta$	Коэфф. корреляции	Параметр $\gamma$	Коэфф. корреляции
$D \cdots I$	$0.68 \pm 0.03$	0.96	$0.67 \pm 0.05$	0.93
$D \cdots Br$	$0.58 \pm 0.02$	0.97	$0.57 \pm 0.03$	0.96
$D \cdots Cl$	$0.49 \pm 0.03$	0.95	$0.47 \pm 0.03$	0.92

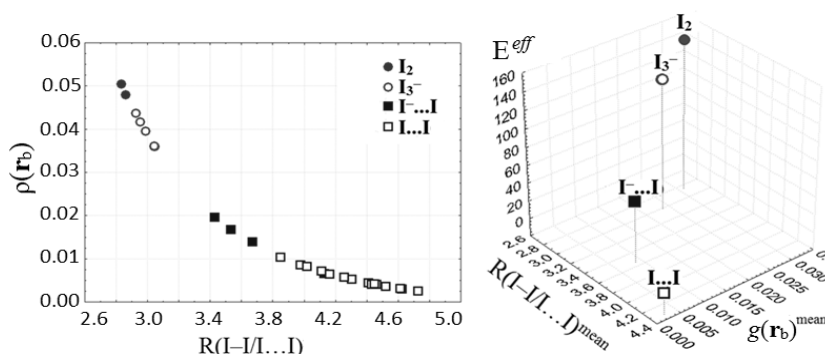


Рис. 3. Взаимосвязь расстояний  $I-I/I \cdots I$  (Å) с а) ЭП (ат. ед.), б) эффективной энергией  $E^{eff}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>) и плотностью кинетической энергии в критических точках  $\mathbf{r}_b$  (ат. ед.)

Эти уравнения применялись ранее для оценки энергии водородных связей и разных нековалентных взаимодействий. В данной диссертационной работе найдено, что параметры  $\beta$  и  $\gamma$  не универсальны, они меняются в ряду: Cl – Br – I и требуют индивидуального определения. Коэффициенты  $\beta$  и  $\gamma$ , подобранные с помощью метода наименьших квадратов для приведенной выборки комплексов с галогенными связями, указаны в таб. 2. Уравнения (1) и (2) с найденными коэффициентами обладают необходимой точностью и рекомендованы для описания и прогноза энергий галогенных связей.

Отдельное внимание уделено во второй главе теоретической оценке энергий йод-йод взаимодействий разных типов, поскольку эта задача актуальна для кристаллов с выраженными фрагментами иодагрегации. В целом, можно выделить четыре энергетических диапазона йод-йод взаимодействий: ковалентные связи I–I, ослабленные за счет НКВ, связи в триодид-анионе, галогенные связи  $\Gamma \cdots I$ , усиленные зарядами, ван-дер-ваальсовы взаимодействия йода в кристаллах (тип I). Для исследования характеристик взаимодействий йод-йод во всем широком диапазоне были проведены квантово-химические расчеты комплексов со структурой, встречающейся в кристаллах моно-, три- и олигойодидов халькогеназоло(ино)хинолиния и иодалканов. Если таким характеристикам связей йода, как межъядерные расстояния  $R_{I-I \cdots I}$  и плотности кинетической  $g(\mathbf{r}_b)$  и потенциальной  $v(\mathbf{r}_b)$  энергий в критических точках ЭП, поставить в соответствие эффективные энергии связей  $E^{eff}$ , равные известным экспериментальным энергиям диссоциации  $D_e (I_n^- \rightarrow I_{n-2}^- + I_2, n=3, 5)$ , а для галогенных связей, усиленных зарядами  $\Gamma \cdots I$  и для более слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий  $I \cdots I$  использовать усредненные значения  $E_{ХВ}$ , полученные по уравнению (1), то поведение величин  $E^{eff}$ , представленное на рис. 3б, можно описать следующими нелинейными эмпирическими зависимостями:

$$E^{eff} = 1.66 \cdot g(\mathbf{r}_b) + \exp(-0.92 \cdot R), \quad (0.9909; \quad 7.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (3)$$

$$E^{eff} = -0.97 \cdot \exp(-1.69 \cdot g(\mathbf{r}_b)) + \exp(-0.004 \cdot R), \quad (0.9953; \quad 5.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (4)$$

$$E^{eff} = -5.61 \cdot \exp(-0.45 \cdot v(\mathbf{r}_b)) + 5.60 \cdot \exp(1.00 \cdot g(\mathbf{r}_b)), \quad (0.9974; \quad 3.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (5)$$

(в скобках приведены коэффициенты корреляции и средние абсолютные отклонения). Согласно статистическим критериям, наилучшим следует считать уравнение (5). Такая модель обеспечивает монотонное спадание энергии связей с ростом межатомных расстояний  $R_{I-I \cdots I}$  в широком ряду от ковалентной связи до слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она также учитывает природу атомных взаимодействий, выраженную через баланс плотности кинетической  $g(\mathbf{r}_b)$  и потенциальной энергий  $v(\mathbf{r}_b)$ , которые можно получить расчетным

методом Кона-Шэма с периодическими граничными условиями или извлечь из данных прецизионного рентгенодифракционного метода. Поэтому модель (5) подходит для определения энергии галогенных связей йода в кристаллах.

В третьей главе основное внимание уделено применению метода взаимодействующих квантовых атомов (IQA – «Interacting Quantum Atoms», A. Martin Pendas *et.al.*). Подход IQA использует разделение молекулы, молекулярного комплекса или кристалла, на атомные бассейны, опираясь на представления теории QTAIM и сохраняя атомистические представления при анализе химической связи. Принимают принцип парных атомных взаимодействий и среди компонент полной энергии выделяют внутриатомные  $E_{intra}(A)$  вклады, которые отвечают за «собственную» энергию атома, взаимодействующего с окружением, и парные межатомные вклады:

$$E = \sum_{\Omega_A} E_{intra}(A) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega_A} \sum_{\Omega_B \neq \Omega_A} E_{inter}(A, B), \quad (6)$$

$$E_{inter}(A, B) = V_{els}(A, B) + V_{xc}(A, B). \quad (7)$$

Обычно анализируют компоненту классического электростатического взаимодействия атомов  $V_{els}(A, B)$  и компоненты, описывающие обменно-корреляционный  $V_{xc}(A, B)$  или обменный  $V_x(A, B)$  (когда точная оценка корреляционной энергии недоступна) межатомные вклады. Энергетические характеристики получают путем интегрирования соответствующих операторов энергии по парам атомных бассейнов. Такая процедура очень времязатратна.

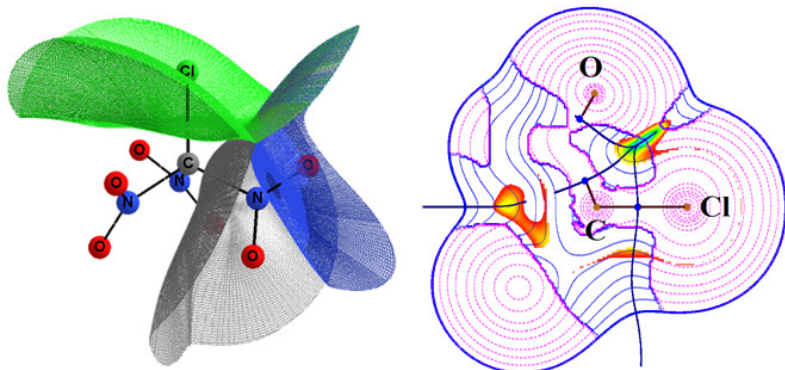


Рис. 4. (а) Межатомные изоповерхности в  $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ , (б) карта  $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ , плоскость  $\text{Cl}-\text{C}-\text{O}$ , значения  $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$  розовые, границы атомных бассейнов и области пониженных значений редуцированного градиента ЭП ( $\rho(\mathbf{r}) < 0.05$  ат. ед.)

В данной главе с помощью метода IQA решены следующие задачи. Во-первых, установлена стабилизирующая или дестабилизирующая роль парных атомных вкладов в общую энергию в молекулах галогенитрометана  $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$ , внутримолекулярные взаимодействия в которых носят множественный

характер (сложная организация межатомных поверхностей представлена на рис. 4а). Во-вторых, изучена природа НКВ на основе оценок и сравнения обменного и электростатического вкладов в энергию первичных и вторичных

бифуркатных галогенных связей  $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$  в комплексах бидентатных диазагетероциклов с молекулами галогенов  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ .

При рассмотрении парных вкладов в энергию взаимодействующих атомов в молекуле хлортринитрометана обнаружено, что взятые в совокупности три нековалентных взаимодействия  $Cl \cdots O$  стабилизируют молекулу  $ClC(NO_2)_3$  понижая энергию на  $\sim 200$  кДж·моль<sup>-1</sup>, что является значительным, даже по сравнению с ковалентной связью  $C-Cl$ . Этот факт объясняет аномально короткую длину ковалентной связи  $C-Cl$  (1.694 Å), обнаруженную в кристалле хлортринитрометана. Найдено, что в молекулах галогентринитрометанов электростатические вклады  $V_{els}(Hal \cdots O)$  дестабилизируют молекулу  $FC(NO_2)_3$ , оказываются нейтральными в молекуле  $ClC(NO_2)_3$ , и в значительной степени стабилизируют системы  $IC(NO_2)_3$  и  $HC(NO_2)_3$ .

Исследованы характеристики бифуркатных галогенных связей  $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$ , в комплексах бидентатных диазагетероциклов (4,5-диазафлуорен-9-он, 1,10-фенантролин-5,6-дион, 5-диазафлуорен-9-тион, диазафенантролин, диаза-4,7-диаминофенантролин) с молекулами галогенов  $Hal_2 = Cl_2, Br_2, I_2$ . На основе количественного анализа энергетических и геометрических характеристик первичных  $N^1 \cdots Hal$  (более сильных) и вторичных  $N^2 \cdots Hal$  (более слабых) взаимодействий выявлено, что для комплексов разных галогенов наблюдаются значимые различия. В комплексах с бифуркатными галогенными связями хлора прочность связывания может усиливаться только за счет роста обменного вклада первичных взаимодействий

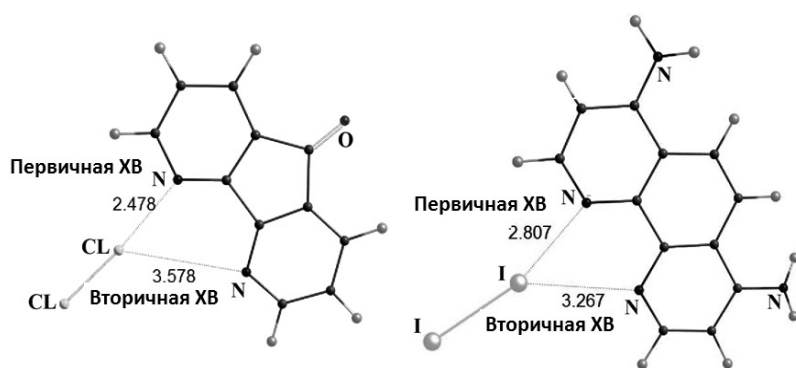


Рис. 5. Комплексы с бифуркатными галогенными связями

Таблица 3  
Параметры уравнений, выражающих линейные зависимости, приведенные на рис. 6

Атомы	Cl		Br		I	
	$V_x$	$V_{els}$	$V_x$	$V_{els}$	$V_x$	$V_{els}$
Факторы	<b>-0.469</b>	<b>-1.046</b>	<b>-0.413</b>	<b>-0.543</b>	<b>-0.349</b>	<b>-0.265</b>
Кэфф. корреляции	0.993	0.994	0.989	0.978	0.983	0.963
Параметры $b_x, b_{els}$	<b>1.112</b>	<b>0.985</b>	<b>1.224</b>	<b>1.839</b>	<b>1.450</b>	<b>3.753</b>
Кэфф. корреляции	0.999	0.987	0.998	0.940	0.998	0.885

взаимодействий  $V_x(N \cdots Cl)$ , а в комплексах с йодом основную роль играют вклады электростатической компоненты в первичные и во вторичные  $V_{els}(N \cdots I)$  взаимодействия (рис. 5).

Установлено, что локальные значения плотности кинетической  $g(\mathbf{r}_b)$  и потенциальной  $v(\mathbf{r}_b)$  энергий электронов в критических точках галогенных

связей  $N \cdots Hal$ ,  $Hal = Cl, Br, I$ , коррелируют как с обменными  $V_x(N \cdots Hal)$ , так и с электростатическими вкладами  $V_{els}(N \cdots Hal)$  в энергию взаимодействующих атомов, образующих соответствующие галогенные связи (рис. 6). Параметры найденных линейных зависимостей даны в таб.3.

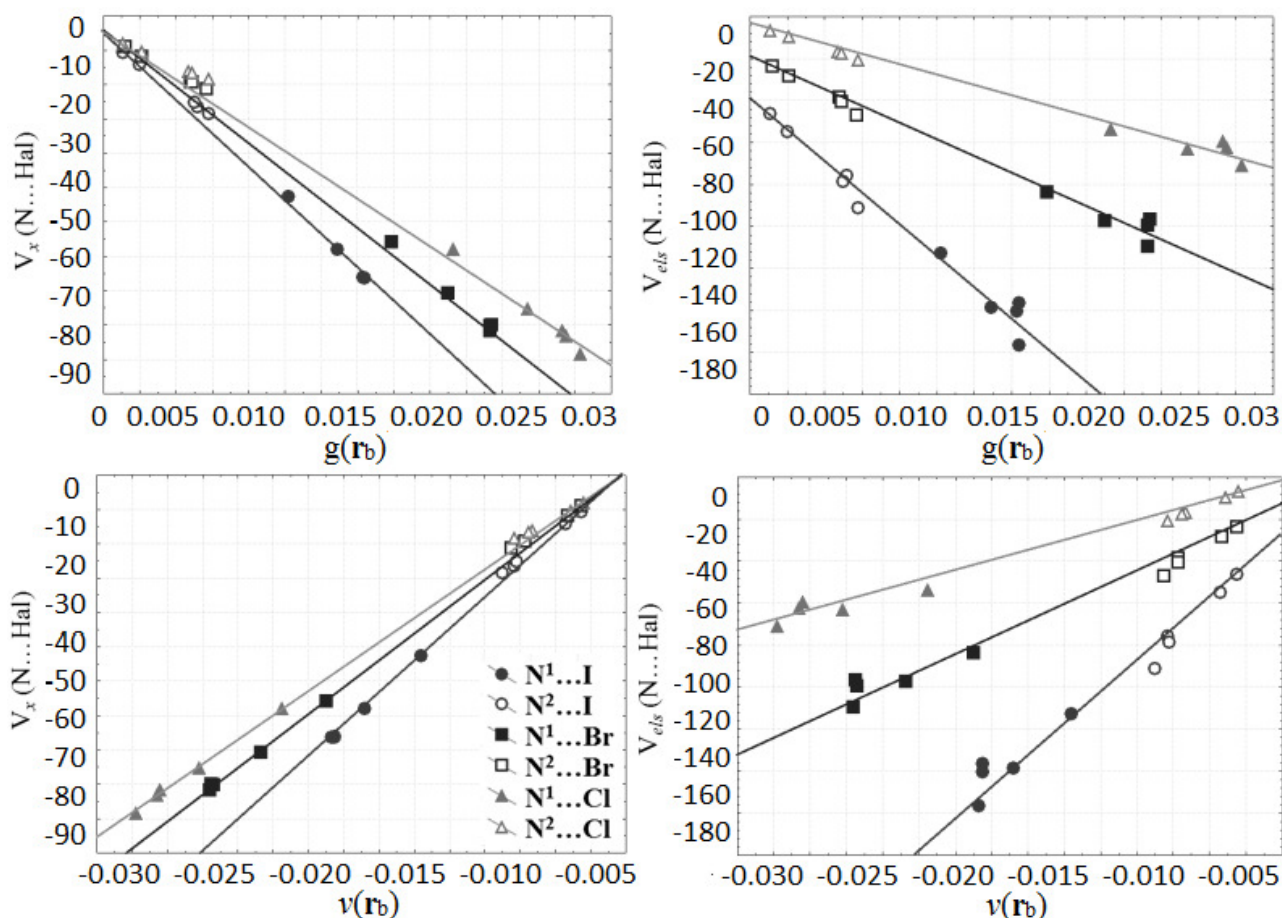


Рис. 6. Взаимосвязь вкладов  $V_x$  и  $V_{els}$  ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и плотностей энергии электронов  $g(r_b)$  и  $\nu(r_b)$  (ат. ед.) для бифуркатных галогенных связей  $N^1 \cdots Hal$  и  $N^2 \cdots Hal$ , выраженная уравнениями: а)  $V_x(N, Hal) = a_X \cdot g(r_b)$ ; б)  $V_{els}(N, Hal) = a_{Els} \cdot g(r_b)$ ; в)  $V_x(N, Hal) = b_X \cdot \nu(r_b)$ ; г)  $V_{els}(N, Hal) = b_{Els} \cdot \nu(r_b)$

Таким образом, разработанная параметрическая модель на основе локальных плотностей электронных энергий  $g(r_b)$  и  $\nu(r_b)$  может использоваться для оценки парных атомных обменных вкладов  $V_x$  в полную энергию атомов, связанных галогенной связью, без привлечения затратных процедур интегрирования по парам атомных бассейнов, использующихся в методе IQA.

**Четвертая глава** посвящена исследованию галогенных связей с позиций индексов делокализации электронов между атомами А и В  $\delta(A, B)$  и функции атомного влияния, как инструмента оценки нелокальных атомных вкладов в ЭП для характеристических точек рассматриваемой атомно-молекулярной системы.



Индексы делокализации электронов характеризуют число электронов, обобществляемых парой атомов А и В. Для их оценки вычисляют элементы матрицы атомных перекрытий  $S_{ij}$ , полученные путем интегрирования орбиталей по атомным бассейнам  $\Omega$ , ограниченным поверхностями нулевого потока вектора градиента ЭП:

$$S_{ij}(A) = \int_{\Omega_A} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \delta(A, B) = 4 \sum_{i,j=1}^{n_{occ}} S_{ij}(A)S_{ij}(B). \quad (9)$$

Бейдер и Гатти (1998) предложили оценивать нелокальные вклады атомов в ЭП  $SF(\mathbf{r}, \Omega_i)$ , используя функции Грина для ЭП как функцию атомного влияния

$$\rho(\mathbf{r}) = -(1/4\pi) \sum_i \int_{\Omega_i} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \sum_i SF(\mathbf{r}, \Omega_i). \quad (10)$$

Суммирование в (10) ведется по всем атомам системы. По физическому смыслу подынтегральное выражение уравнения (10) описывает влияние распределения ЭП во всем пространстве на ЭП в заданной (опорной) точке  $\mathbf{r}$ . В качестве последней обычно выбирается критическая точка ЭП  $\mathbf{r}_b$ , отвечающая связи. Интегрирование по атомным объемам дает величину, которая описывает результирующее влияние каждого из атомов на величину  $\rho(\mathbf{r}_b)$ . Вклад  $i$ -го атома в ЭП в точке  $\mathbf{r}$   $SF(\mathbf{r}, \Omega_i)$  может быть как положительным, так и отрицательным; то есть, знак  $SF(\mathbf{r}, \Omega_i)$  указывает, «источником» или «стоком» плотности является рассматриваемый атом для точки  $\mathbf{r}$ . Если вклады атомов малы и распределены практически равномерно, функция влияния перестает быть информативной в отношении влияния на ЭП в опорной точке. Напротив, если реализуется такое распределение вкладов, при котором можно выделить доминирующее влияние ( $SF\% > 30\%$ ), функция  $SF$  будет информативной в отношении опорной точки.

При исследовании молекулярных комплексов с бифуркатными галогенными связями  $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$ ,  $Hal = Cl, Br, I$  обнаружено, что для более прочных первичных взаимодействий  $N^1 \cdots Hal$  относительный процентный вклад галогена, как источника ЭП, составляет  $SF\% \sim 50\%$ . Для вторичных взаимодействий  $Hal \cdots N^2$  относительный вклад галогена растет от 10 до 35% при одновременном возрастании обменного вклада  $V_x$  в энергию взаимодействия, получаемую в методе IQA (рис. 7б). Показано, что первичное  $N^1 \cdots Hal$  и вторичное  $Hal \cdots N^2$  взаимодействия нивелируют друг друга. Это определяется как сортом атома галогена, так и электронными эффектами в молекуле основания. Например, максимальное значение индекса делокализации электронов наблюдается в комплексе диаза-4,7-диаминофенантролин  $\cdot Cl_2$ ,  $\delta(N^1,$

Cl) = 0.325, минимальное значение – в комплексе 1,10-фенантролин-5,6-дион·I<sub>2</sub>,  $\delta(N^1, I) = 0.196$ .

Согласно функции влияния, атом галогена вносит определяющий вклад в локальные свойства ЭП в критических точках галогенных связей N···I в комплексах замещенных пиридинов с йодом. Положение заместителей F, Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, COCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в пиридиновом цикле варьировалось: представители изученного ряда комплексов приведены на рис. 8а. В диссертации установлено, что в этом ряду сумма вкладов SF(I) и SF(N) количественно взаимосвязана с индексами делокализации электронов  $\delta(N, I)$ . Коэффициент корреляции, полученный для уравнения  $\delta(N, I) = 0.14 + 10.94 \cdot SF(I) + 9.03 \cdot SF(N)$  с эмпирическими подобранными параметрами составляет 0.99.

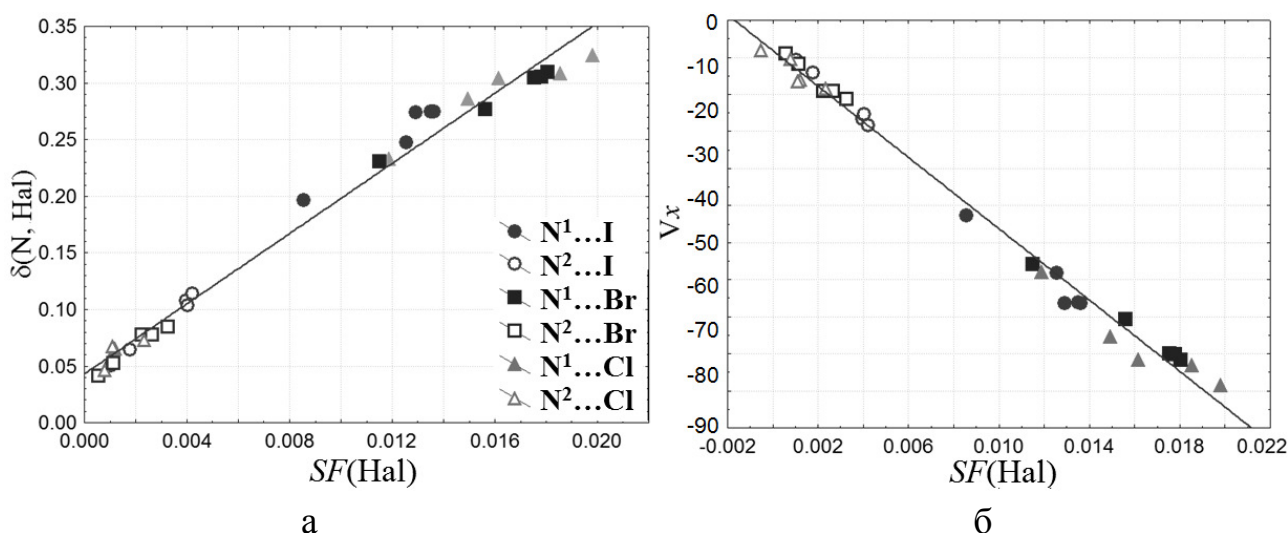


Рис.7. Взаимосвязь между абсолютными вкладами функции влияния галогена и а) индексами делокализации; б) обменным вкладом в энергию атомных взаимодействий (кДж·моль<sup>-1</sup>) для связей N···Hal в комплексах замещенных фенантролинов

На основе индексов делокализации электронов  $\delta(N, I)$ , вычисленных для галогенных связей, предложена эмпирическая параметрическая модель, которую можно использовать для теоретической оценки показателей основности N-содержащих гетероциклов по шкале I<sub>2</sub> (pK<sub>BI2</sub>). Количественная взаимосвязь в ряду описанных комплексов замещенных пиридинов с йодом выражается уравнением

$$pK_{BI2} = -5.68 + 22.21 \cdot \delta(N, I), \quad (11)$$

коэффициент корреляции 0.96. Показано, что для тестовой выборки из 12 Nsp<sup>2</sup>-содержащих гетероциклов средняя абсолютная погрешность определения pK<sub>BI2</sub> по уравнению (11) составила 13%.

На основе анализа индексов делокализации электронов  $\delta(I, I)$  в ряду комплексов иодсодержащих органических гетероциклов халькогеназоло(ино)-хинолинииевого ряда с фрагментами  $C-I \dots I_3^-$ ,  $I_3^- \dots I-I$ , предложен количественный критерий, позволяющий различать ковалентные I-I связи и связи в триодид-анионе, находящиеся под влиянием НКВ. Примем за опорное значение максимальную величину индекса делокализации электронов в молекуле йода, полученную в рамках выбранного метода моделирования  $\delta(I_2) = 1.335$  (B3LYP/6-311G(d)). Любое нековалентное взаимодействие молекулы йода будет приводить к понижению индекса делокализации I-I связи.

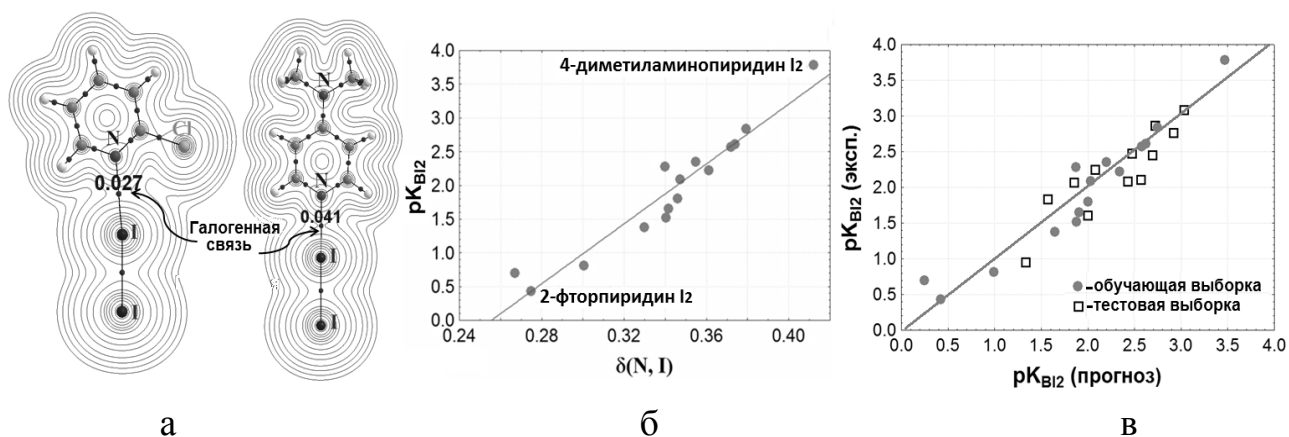


Рис. 8. а) Комплексы замещенных пиридинов с  $I_2$ , показаны значения  $\rho(r_b)$  в критических точках ЭП (ат.ед); б) взаимосвязь экспериментально наблюдаемой основности  $pK_{B12}$  с индексами делокализации электронов для галогенных связей  $N \cdots I$  в ряду замещенных пиридинов с  $I_2$ ; в) тестовая и обучающая выборка

В свою очередь, величина  $\Delta\delta^{III} = \delta(I_3^-) - \delta(I, I)$  показывает отклонение рассматриваемой связи от связей в симметричном триодид-анионе в газовой фазе, где  $\delta(I_3^-) = 0.832$  (B3LYP/6-311G(d)). Вступая в нековалентные взаимодействия, триодид-анион будет становиться структурно асимметричным, при этом индекс делокализации одной из связей будет расти, а другой – уменьшаться. Поэтому соотношение изменений индексов делокализации электронов  $\Delta\delta^{II}/\Delta\delta^{III}$ , вычисленных для связей йода, которые деформировались в результате участия рассматриваемой йодной субъединицы в НКВ, позволяет отнести эти связи либо к типу ковалентной, либо к типу галогенной.

**Пятая глава** посвящена разработке новых признаков и дескрипторов прочности галогенных связей в молекулярных комплексах йода с алкенилзамещенными тио(оксо)хинолинами, которые способны к формированию множественных НКВ. Такие комплексы предшествуют протеканию реакции иодциклизации, ведущей к гетероциклическим продуктам,

представители которых перспективны как соединения, обладающие антимикробной активностью. Структура представителей комплексов алкенилзамещенных тиохинолинов, установленная с помощью конформационного анализа, изображена на рис. 9.

Комплексы с тремя НВ:  $N \cdots I \cdots S$  и  $I \cdots H$ , обозначены как тип В(I); комплексы с двумя НВ:  $N \cdots I \cdots S$ , как тип В(II). Комплексы, сформированные только по одному атому серы  $S \cdots I$  отнесены к типу А. Как правило, роль вторичных взаимодействий в комплексах типа В(I) и В(II) остается неопределенной с позиций функции локализации электронных пар и ЭСП. Не очевидно, можно ли отнести вторичные взаимодействия  $I \cdots S$  в таких структурах к галогенным связям или нет.

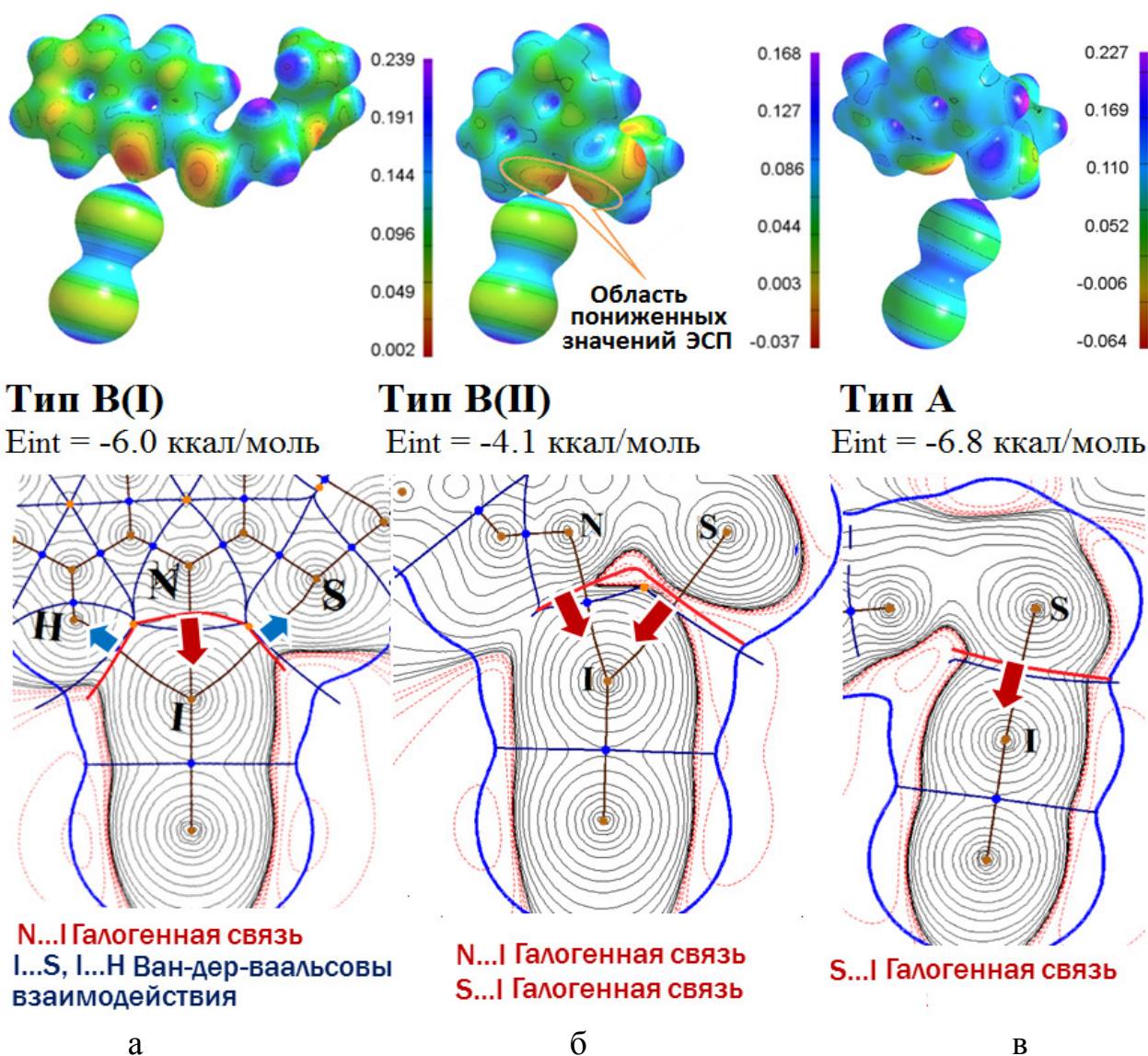


Рис. 9. Верхний ряд: ЭСП на изоповерхности ЭП 0.02 ат. ед. для комплексов с  $I_2$  а) 2-пренилтиохинолина, б, в) 8-аллилтиохинолина. Нижний ряд: контурная карта ЭСП, связевые пути, критические точки ЭП, границы атомных  $\rho$ -бассейнов в ЭП – синий,  $\phi$ -бассейнов в ЭСП – красный, плоскость, определяемая атомами N–S–I

В работе найдено решение этой проблемы, основанное на анализе контурных карт ЭСП, дополненных информацией о границах атомных  $\phi$ -бассейнов, выделяющих такую область пространства вокруг ядра атома, ЭП которого полностью компенсирует заряд его ядра. На границах атомных  $\phi$ -бассейнов векторы силовых линий электростатического поля меняют свое направление, поэтому техника выделения таких границ не представляет затруднений.

Границы атомных  $\phi$ -бассейнов, ограничивающие электронейтральный атом, не всегда совпадают с границами  $\rho$ -бассейнов атомов, выделяемых на основе условия нулевого потока вектора градиента ЭП, что отражает особенности электростатической компоненты атомных взаимодействий.

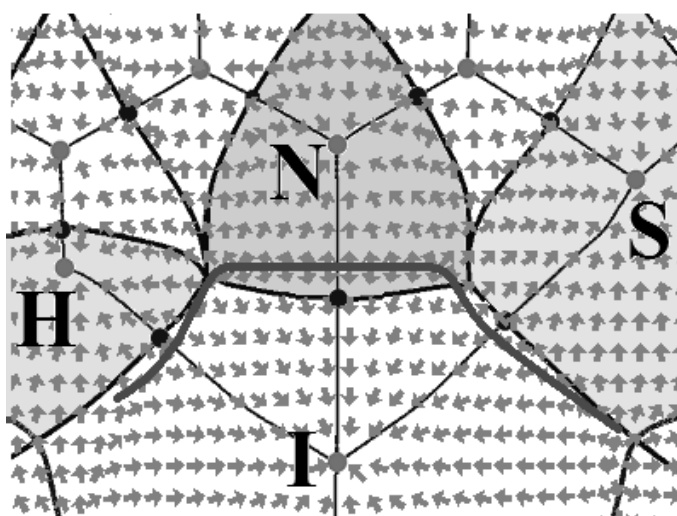


Рис. 10. Границы  $\phi$ -бассейна – серый,  $\rho$ -бассейнов – черный для атома I с H, N, S.

Стрелками показаны векторы электрического поля, действующего на электроны в комплексе 2-пренилтихинолина  $\cdot I_2$ , связевые пути, критические точки ЭП (черный), в соответствии с рис. 9а

Рис. 10 и 9а показывают, что границы  $\phi$ -бассейнов (I|N) для случаев Тип В(I) и Тип В(II) находятся внутри  $\rho$ -бассейна атома N. Векторы электростатического поля, действующего на электроны в этой области атома N, направлены в сторону ядра атома йода I. Такая диспозиция атомных границ  $\rho$ - и  $\phi$ -бассейнов отражает тот факт, что доля ЭП, формально принадлежащая атому N, притягивается к ядру атома I. Это соответствует фундаментальному определению галогенной связи – галоген в данном случае выступает типичным акцептором

ЭП. Для комплексов Тип В(II) и Тип А граница  $\phi$ -бассейна (I|S) лежит внутри  $\rho$ -бассейна атома S. Эта ситуация также характеризует типичную галогенную связь  $S \cdots I$ , поскольку электроны атома S притягиваются к ядру атома I. В комплексе Тип А для взаимодействия  $S \cdots I$  ситуация противоположная: граница  $\phi$ -бассейна (I|S) вторгается в область  $\rho$ -бассейна атома I. В таком случае наблюдается притяжение электронов I к ядру S, что не позволяет назвать такое нековалентное взаимодействие галогенной связью. Отметим, что в комплексах с бифуркатными галогенными связями  $N \cdots I \cdots S$ , тип В(II), энергия

взаимодействия молекул оказывается менее отрицательной, это значит, что комплекс с бифуркатной галогенной связью менее прочен, чем комплекс с одинарной галогенной связью (типа А). Таким образом, анализ суперпозиции границ атомных бассейнов позволяет провести однозначное отнесение связей к типу галогенных в сложных системах с множественными НКВ и объясняет понижение прочности комплексов с бифуркатными галогенными связями.

Анализ литературных данных показал, что эффекты дипольной поляризации, которые наблюдаются, когда образуется комплекс с галогенными связями, до сих пор не были рассмотрены систематически. С целью выяснить, какую роль играет атомная дипольная поляризация в описании свойств комплексов с галогенными связями, были рассмотрены направления и магнитуды атомных дипольных моментов  $\mu(\Omega)$  участников галогенной связи  $D \cdots NaI$  и проанализированы абсолютные значения их внутриатомных  $|\mu_{Intra}|$  и межатомных и  $|\mu_{Inter}|$  составляющих:  $\mu(\Omega) = \mu_{Intra}(\Omega) + \mu_{Inter}(\Omega)$ . Дипольный момент, формирующийся в результате межатомного перераспределения заряда, есть произведение радиус-векторов ядер и их зарядов для пар связанных атомов:  $\mu_{Inter}(\Omega_i) = \sum_{j \neq i} (\mathbf{R}(ij) - \mathbf{R}_i)Q(ij)$ , где  $j$  – атомы, связанные с  $i$ ,  $\mathbf{R}_i$  – вектор, определяющий позицию ядра атома  $i$ ; вектор  $\mathbf{R}(ij)$  направлен на критическую точку ЭП между атомами  $i$  и  $j$  и расположенную на их межатомной поверхности;  $Q(ij)$  – заряд, передаваемый через эту межатомную поверхность. Внутриатомный дипольный момент определяется интегрированием ЭП по атомному бассейну:  $\mu_{Intra}(\Omega_i) = -\int_{\Omega_i} [\mathbf{r} - \mathbf{R}_i]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ .

Для ряда комплексов малых молекул  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2O$ ,  $OS$ , взаимодействующих с галогенами:  $I_2$ ,  $ICl$ ,  $Br_2$ ,  $BrCl$ ,  $BrF$ ,  $Cl_2$ ,  $ClF$ , найдены универсальные количественные дескрипторы силовых постоянных  $k_\sigma$  галогенных связей, определяемых методом вращательной Фурье-спектроскопии в газовой фазе.

Таковыми дескрипторами являются величины атомной дипольной поляризации галогена, участвующего в связывании и выступающего акцептором ЭП. Для комплексов с относительно прочными галогенными связями полный дипольный момент атома галогена  $\mu(Hal)$  оказывается довольно большим. Например, для атома йода в комплексе  $NH_3 \cdots ICl$   $|\mu(I)| = 0.99$  ат. ед., а экспериментальное значение силовой постоянной галогенной связи равно  $k_\sigma = 30.4 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ . Обнаружено, что межмолекулярные квадратичные силовые постоянные растяжения галогенной связи  $k_\sigma$  экспоненциально возрастают с ростом полного дипольного момента  $\mu(Hal)$  атома акцептора ЭП в ряду комплексов различных доноров ЭП с различными молекулами галогенов. Взаимосвязь выражается следующим уравнением:

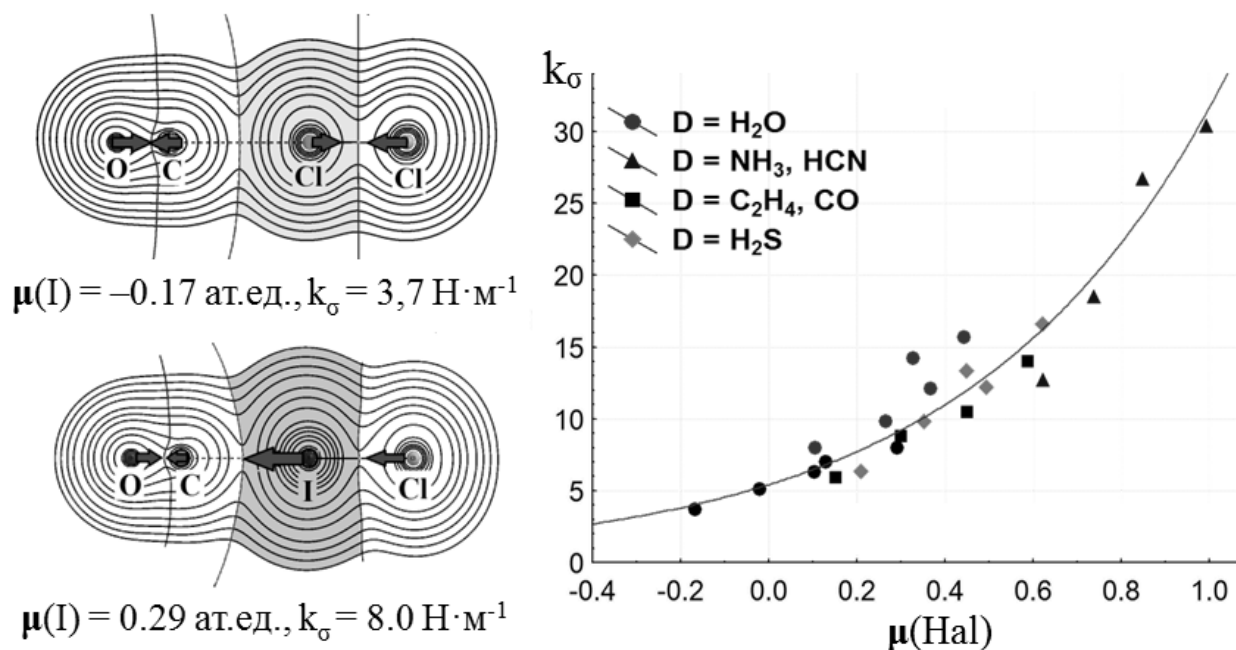


Рис. 11. а) Векторы полных атомных дипольных моментов  $\mu(C)$  и  $\mu(Hal)$  в более стабильном комплексе  $OC \cdots ICl$  имеют общее направление; в самом слабом комплексе  $OC \cdots Cl_2$  – противоположное направление; б) взаимосвязь силовой постоянной галогенной связи  $k_{\sigma}$  ( $H \cdot m^{-1}$ ) и  $\mu(Hal)$  (ат. ед.)

$$k_{\sigma} = 5.427 \exp(1.765 M(Hal)), \quad (12)$$

где  $M(Hal) = |\mu(Hal)|$ ; принято, что если вектор  $\mu(Hal)$  сонаправлен с  $\mu_{Inter}(Hal|D)$  то значение  $M(Hal)$  положительное.

Для молекулярных комплексов алкенилзамещенных (аллил, металил, пренил, пропаргил) 2- и 8-тиохинолинов с йодом, формирующихся на пути реакции иодциклизации, которые могут образовываться за счет галогенных связей по любому из трех электронодонорных центров:  $N \cdots I$ ,  $S \cdots I$ ,  $C=C \cdots I$ , разработана эмпирическая параметрическая модель, описывающая количественную взаимосвязь между энергией взаимодействия молекул в комплексе ( $E_{int} = E_{D \cdots I_2} - (E_D + E_{I_2}) - \Delta E_{CP}$ ) и компонентами внутриатомной и межатомной поляризации атома галогена, связанного галогенной связью (коэффициент корреляции 0.98):

$$E_{int} = -1.0 - 15.4 \cdot \mu_Z^{Intra}(I) - 7.7 \cdot \mu_Z^{Inter}(I). \quad (13)$$

Таким образом, компоненты атомной дипольной поляризации могут выступать дескрипторами прочности галогенных связей в молекулярных комплексах даже в условиях множественных нековалентных взаимодействий галогена.

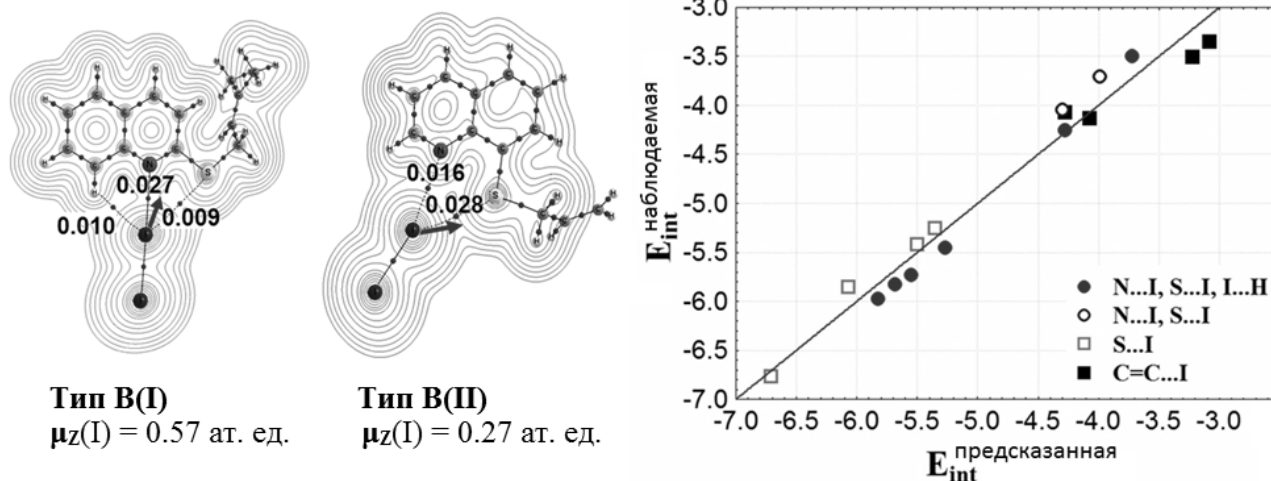


Рис. 12. Направления векторов и магнитуды полных атомных дипольных моментов (используется общая для всех комплексов ориентация оси  $z$  вдоль галогенной связи  $N...I$ ); взаимосвязь полученной в расчетах энергии взаимодействия молекул в комплексе и энергии взаимодействия, предсказанной по уравнению (13)

В **шестой главе** с помощью квантово-химических методов рассмотрены НКВ в кристаллах галогентринирометанов. Они отличаются избытием как

внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий между галогеном и кислородом  $Hal...O$  и находятся в фокусе многих современных исследований. Мы сопоставили результаты, полученных методами QTAIM и NCI. Метод NCI основан на анализе редуцированного градиента ЭП:  $\Phi(\mathbf{r}) = 1/(2(3\pi^2)^{1/3})|\nabla\rho(\mathbf{r})|/\rho(\mathbf{r})^{4/3}$  ( $\rho(\mathbf{r}) < 0.05$  ат. ед.) – безразмерной величины, которая характеризует отклонение распределения электронов от однородного.

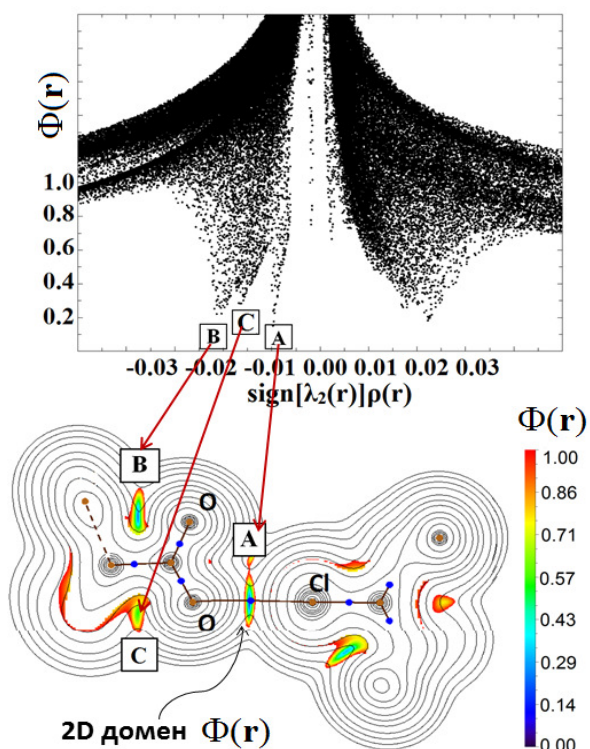


Рис. 13. Диаграмма  $\Phi(\mathbf{r})$ – $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ , карта ЭП и области минимумов функции  $\Phi(\mathbf{r})$  в димере  $ClC(NO_2)_2$  с галогенной связью  $O...Cl$

минимумов. Компактную информацию о НКВ дают диаграммы  $\Phi(\mathbf{r})$ –



$\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$  (рис. 13), построенные с учетом знака второго собственного числа гессиана ЭП. Метод применен на разных уровнях сложности структурной модели галогентринитрометанов  $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$ : исследованы молекула – молекулярный комплекс – кристалл. В молекуле  $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$  (рис. 4) наблюдаются три хорошо локализованных минимума  $\Phi(\mathbf{r})$  между галогеном и каждым из трех атомов O нитрогрупп  $\text{Hal}\cdots\text{O}$  и три минимума  $\Phi(\mathbf{r})$  между атомами N и O соседних нитрогрупп. Внутримолекулярные взаимодействия с помощью связевых путей не идентифицируются.

В кристалле  $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$  (рис. 14а, б) окрестности минимумов в области возможных ван-дер-ваальсовых взаимодействий показаны с помощью широких изоповерхностей функции  $\Phi(\mathbf{r})$ . Галогенная связь наглядно отличается представлением в виде изолированной дискообразной изоповерхности, выделяющейся за счет более низких отрицательных значений функции  $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ , нанесенной на эту изоповерхность. Для взаимодействий  $\text{Cl}\cdots\text{O}$  QTAIM обнаруживает связевые пути и связывающие дискообразные эллипсоиды, форма которых зависит от собственных чисел гессиана ЭП, явно характеризую тип взаимодействия атомов.

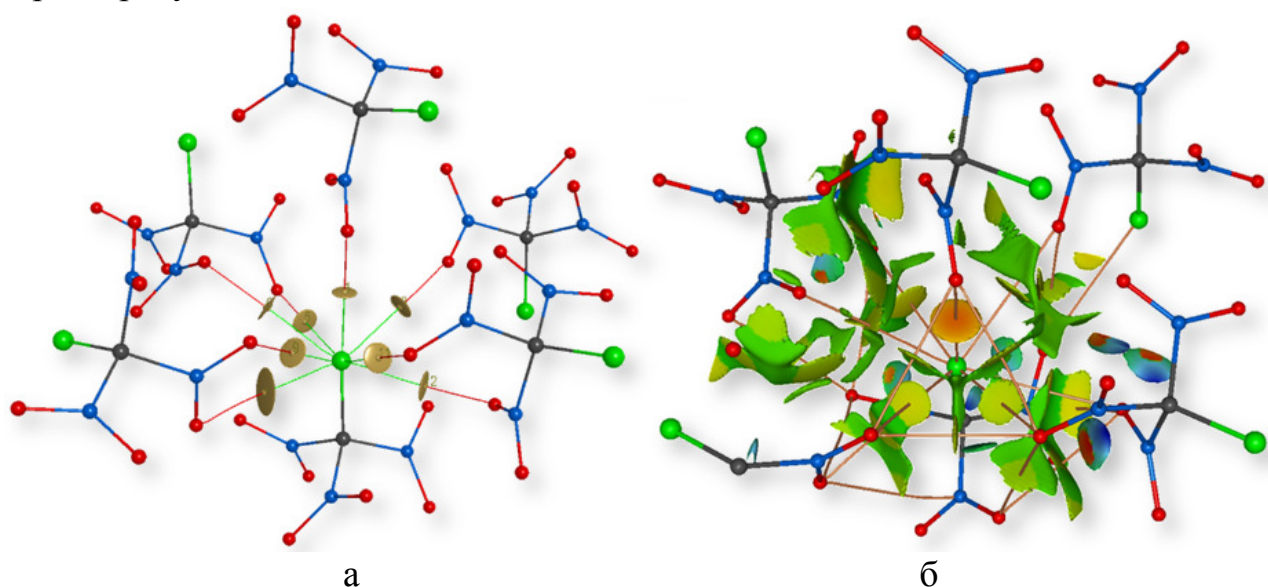


Рис. 14. Сравнение результатов, полученных методами а) QTAIMС и б) NCI для кристалла  $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ . Расчеты B3LYP-D/TZVP с учетом периодических граничных условий с последующим описанием в мультипольной модели ЭП и визуализацией в WinXPRO 3.0.13

Таким образом, пример хлортринитрометана показывает, что оба подхода, NCI и QTAIM, приходят к согласованному обнаружению галогенной связи  $\text{O}\cdots\text{Cl}$  в кристаллах: QTAIM – по наличию связевого пути  $\text{O}\cdots\text{Cl}$ ; NCI – по наличию области пониженных значений  $\Phi(\mathbf{r})$  между атомами  $\text{O}\cdots\text{Cl}$ . Однако сложная кривизна ЭП во внутримолекулярном пространстве, формируемая вкладами сразу нескольких атомов – Cl, C, N, O, – приводит к сложной форме

межатомной поверхности между С1 и О, что не позволяет сформироваться связевым путям. Следовательно, достоверное описание НКВ в условиях множественных атомных контактов требует согласованного применения указанных подходов.

**Седьмая глава** посвящена изучению кристаллов олигоиодидов халькогеназоло(ино)хинолиниевых ряда, обладающих выраженной гетеродесмичностью, высокой степенью иодагрегации и множественными НКВ атомов йода, среди которых структурообразующая роль принадлежит  $I \cdots I$  галогенным связям. Представители халькогеназоло(ино)хинолиниевых ряда рассмотрены на примере ряда кристаллов (CCDC 815956, 815955, 1055418, 940589, 1003503, 1005549, 1005550), которые характеризуются способностью кристаллизоваться в виде олигоиодидов с варьирующимся стехиометрическим составом аниона.

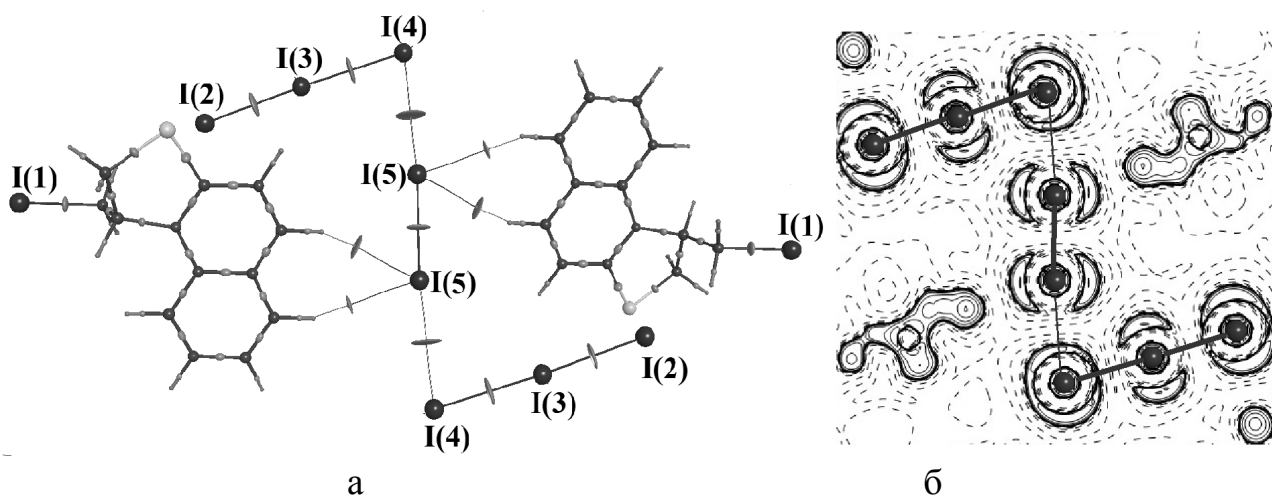


Рис. 15. а) Галогенные связи  $I_3^- \cdots I - I \cdots I_3^-$ , б) контурная карта одноэлектронного потенциала (сплошные линии – области аккумуляции ЭП); расчеты B3LYP/DZVP для кристалла  $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$  с последующим описанием в мультипольной модели ЭП

Например, 1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиний кристаллизуется в виде моно-, три- и олигоиодида комплексного строения. Для ряда этих соединений выявлены следующие принципы их структурной организации в кристаллах. 1) Олигоиодидные цепи комплексного строения  $I_3^- \cdots I - I \cdots I_3^-$  формируются с помощью типичных галогенных связей и упаковываются в виде относительно плоских зигзагов (рис. 15а). Галогенные связи между  $I_2$  и  $I_3^-$ , способствуют делокализации отрицательного заряда по цепи олигоиодид-аниона в кристалле, звено которого сопоставимо с размером хинолиниевых гетероцикла. 2) Между иодсодержащим катионом и  $I_3^-$  наблюдается галогенная связь только в том случае, если йод в катионе связан с углеродом  $sp^2$ -гибридизации:  $I_3^- \cdots I - C(sp^2)$ . Если углерод  $sp^3$ -гибридизации, то связанный с ним атом йода формирует галогенную связь только с более сильным донором

электронов – моноиодид-анионом:  $\Gamma \cdots \text{I} - \text{C}(\text{sp}^3)$ . Последнее наблюдение легло в основу разработанного количественного критерия, позволяющего выбирать те иодсодержащие молекулы, которые будут способных к образованию галогенных связей с иодид-анионами.

Критерий основан на величине электронной энергии  $h_s(\text{C|I})$ , проинтегрированной по межатомной поверхности (C|I) в структуре иодсодержащей молекулы:  $h_s(\text{C|I}) = \int_{S(\text{C|I})} dS(\mathbf{r})h(\mathbf{r})$ ,  $h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})$ . В рассмотренном ряду хинолиниевых гетероциклов значения  $h_s(\text{C|I})$  для связей  $\text{C}(\text{sp}^3) - \text{I}$  лежат в диапазоне от 0.081 до 0.093 ат. ед., а для связей  $\text{C}(\text{sp}^2) - \text{I}$  от 0.122 до 0.137 ат. ед. Более прочное ковалентное связывание  $\text{C} - \text{I}$  всегда сопровождается более высокими значениями  $h_s(\text{C|I})$ , что отражает способность участия атома йода в галогенной связи. Таким образом, легко рассчитываемый численный критерий  $h_s(\text{C|I})$  позволяет прогнозировать предрасположенность иодсодержащих молекул формировать галогенные связи с иодид-анионами в кристаллах.

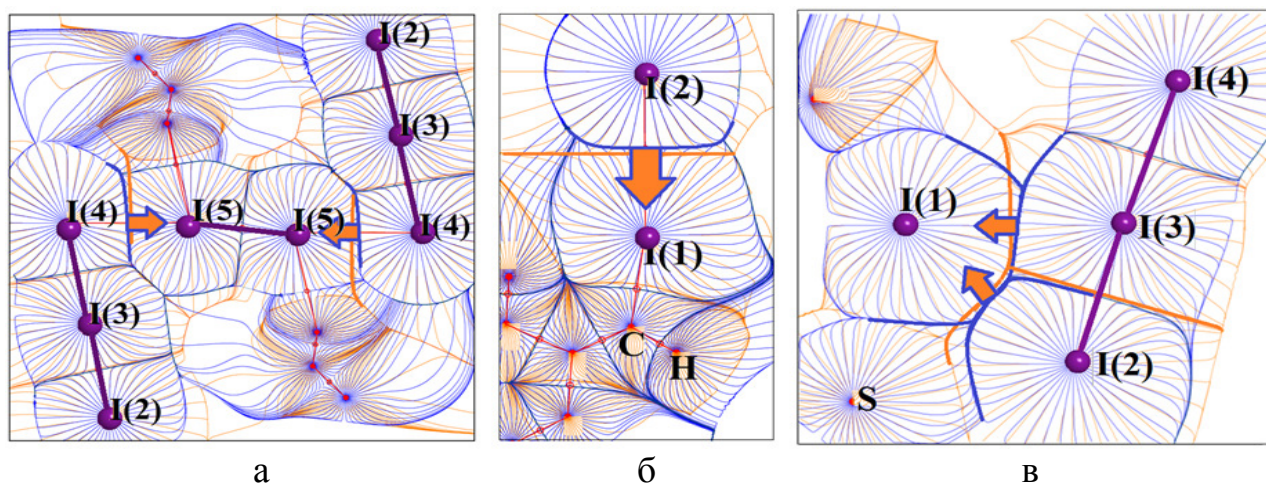


Рис. 16. Суперпозиция градиентных полей ЭСП (синие линии) и ЭП (оранжевые линии) и границ  $\rho$ - и  $\phi$ -бассейнов а) в олигоиодидной цепи  $\text{I}_3^- \cdots \text{I} - \text{I} \cdots \text{I}_3^-$ ; б) между атомом I(1) в катионе  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{INO}$  и I(2) в трииодид-анионе, в) между атомом I(1) в катионе  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{INS}$  и атомами I(2), I(3) трииодида. Визуализация в WinXPRO 3.0.13

Проведена классификация всех НКВ с участием атомов йода в кристаллах олигоиодидов халькогеназола(ино)хинолиниевое ряда и продемонстрирована информативность критерия, выявляющего галогенные связи с помощью анализа диспозиции атомных границ  $\rho$ - и  $\phi$ -бассейнов, описанного выше. Градиентные поля ЭСП (синие линии) и ЭП (оранжевые линии), построенные для атомов йода в кристаллах  $2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{INS}^+\text{I}_3^-) \cdot \text{I}_2$  (рис. 16а),  $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{INO})\text{I}_3 \cdot 0.5\text{I}_2$  (рис. 16б)  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{INS}^+\text{I}_3^-$  (рис. 16в), позволяют отчетливо наблюдать закономерности взаимопроникновения границ  $\rho$ - и  $\phi$ -бассейнов и установить,

что доля ЭП атомов триодид-аниона, всегда притягивается к ядру атома в молекуле йода или атому йода в гетероциклическом катионе. Это является воплощением общего принципа образования галогенной связи. На рис. 16в показано конкурирующее взаимодействие между тремя атомами йода в кристалле  $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ , которое, в результате, значительно слабее, чем одинарная галогенная связь.

Наглядным инструментом пригодным для классификации НКВ и выявления среди них галогенных связей, можно также назвать функцию одноэлектронного потенциала и цветные карты электростатического потенциала, нанесенные на межатомные поверхности галогенов в кристаллах. Распределение одноэлектронного потенциала, представленное в виде контурной карты на рис. 15б наглядно отражает ориентацию концентрации ЭП, принадлежащей внешней электронной оболочке йода-донора, на область пониженного экранирования ядра йода-акцептора. Также найдено, что типичные галогенные связи йода отличаются от остальных НКВ взаимодействиям галогенов наличием ярко выраженных локальных областей повышенного ЭСП на межатомной поверхности, определяемой условием нулевого потока вектора градиента ЭП.

#### **Основные результаты и выводы:**

1. Дана новая трактовка принципа формирования галогенных связей в терминах характеристик распределения электронной плотности. Показано, что взаимосогласованная ориентация локальных областей концентрации и деконцентрации электронной плотности для двух атомов, связанных галогенной связью, должна сопровождаться специфической суперпозицией границ атомных бассейнов в электронной плотности и электростатическом потенциале: межатомная граница, разделяющая связанные атомы в электростатическом потенциале, должна находиться в пределах атомного бассейна донора электронов. При этом вектор напряженности электрического поля, действующего на долю электронной плотности атома-донора, ориентируется на ядро атома галогена, что является признаком галогенной связи.

2. На основании систематических расчетов методом Кона-Шэма с различными обменно-корреляционными функционалами и в широких базисных наборах выработаны рекомендации по надежному моделированию структуры комплексов и кристаллов с галогенными связями. Показано, что валентно-расщепленные базисные наборы с поляризационными функциями устойчиво воспроизводят длины галогенных связей, полученные экспериментально методом вращательной Фурье-спектроскопии. Учет релятивистских эффектов

на основе двухэкспоненциального базисного набора и формализма Дугласа-Кролла-Гесса улучшает описание электронной плотности йода и позволяет воспроизводить экспериментальные спектры комбинационного рассеяния в кристалле I<sub>2</sub>.

3. Разработан новый подход, непротиворечиво сочетающий разноплановый анализ электронной плотности в молекулярных комплексах с галогенными связями. Успех выработанной стратегии использования взаимодополняющих характеристик, получаемых методами квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах, метода редуцированного градиента электронной плотности и метода взаимодействующих атомов, продемонстрирован на примере анализа свойств нековалентных взаимодействий в соединениях галогентринитрометанов: FC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, ClC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, IC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Установлено, что электростатическая компонента полной энергии пар взаимодействующих атомов дестабилизирует внутримолекулярные взаимодействия фтор-кислород, является нейтральной для взаимодействий хлор-кислород и стабилизирует взаимодействия йод-кислород.

4. Установлено, что атомная дипольная поляризация галогена в комплексах: NH<sub>3</sub>···Hal, H<sub>2</sub>S···Hal, H<sub>2</sub>O···Hal, HCN···Hal, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>···Hal, CO···Hal, где Hal = Cl, Br, I, количественно взаимосвязана с экспериментально измеренными силовыми постоянными галогенных связей. В рамках атомистической концепции количественного описания свойств галогенных связей в условиях их сочетаний с другими нековалентными взаимодействиями, установлено, что атомная дипольная поляризация галогена является устойчивым количественным дескриптором прочности молекулярных комплексов алкенилзамещенных тио(оксо)хинолинов с йодом.

5. Впервые с помощью функции атомного влияния – функции Грина для электронной плотности исследована степень влияния ближайших и удаленных атомов на свойства галогенных связей. Обнаружено, что в молекулярных комплексах замещенных пиридинов и фенантролинов с галогенами атом галогена вносит определяющий вклад в величину электронной плотности в критической точке галогенной связи, определяя силу этого взаимодействия.

6. Установлено, что индексы делокализации электронов для галогенных связей, формируемых молекулой йода, могут быть использованы для вычислений показателей основности  $rK_{\text{B12}}$  для ряда замещенных пиридинов. Впервые предложена соответствующая корреляционная модель, которая может использоваться для прогноза основности новых N-гетероциклов по шкале йода.

7. Широкий диапазон йод-йод взаимодействий – от ковалентных связей до ван-дер-ваальсовых – изучен в рамках единообразного подхода к оценке их

энергетических характеристик. Выявлено, что галогенные связи йод-йод отличаются от слабых ван-дер-ваальсовых йод-йод взаимодействий доминированием вклада обменной энергии в стабилизацию парных атомных взаимодействий. Предложена новая параметризация линейных уравнений для оценки энергии галогенных связей йода на основе корреляций с локальными значениями потенциальной и кинетической энергии в критических точках электронной плотности.

8. В терминах электронной плотности обоснованы принципы структурной организации иодпроизводных халькогеназоло(ино)хинолиниевых моно- и олигоиодидов. Установлено, что способность иодпроизводных гетероциклических катионов формировать йод-йод галогенные связи с олигоиодид-анионами в кристаллах выявляется с помощью разработанного количественного критерия на основе интегральной величины плотности электронной энергии, характеризующей ковалентную связь йод-углерод в иодпроизводном гетероциклическом катионе.

#### **Список статей по теме диссертации**

1. Tsirelson V.G., Bartashevich E.V., Stash A.I., Potemkin V.A. Determination of the Covalent Bond Orders and Atomic Valence Indices using Topological Features of the Experimental Electron Density // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2007. – В 63. – Р. 142 – 150. (9/2.5)
2. Барташевич Е.В., Шманина Е.А. Димерный подход в описании межмолекулярных взаимодействий в кристаллах полифторированных соединений // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* Вып. 4. – 2010. – С. 48 – 55. (8/5)
3. Bartashevich E.V., Nikulov D.K., Vener M.V., Tsirelson V.G. QTAIMC study of the X-H/H...O bond order indices (X = O, N, C) in molecular systems // *Comput. Theor. Chem.* 2011. – V. – 973. – Р. 33 – 39. (7/4)
4. Bardwell D.A., Adjiman C., Arnautova Y.A., Bartashevich E., et.al. Towards crystal structure prediction of complex organic compounds – a report on the fifth blind test // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2011. – В67. – Р. 535 – 551. (7/0.1)
5. Юшина И.Д., Барташевич Е.В., Ким Д.Г. Индексы порядков связей в комплексах аллилтио(окси)хинолинов с йодом // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*, 2012. – 24. – Вып. 9. – С. 89 – 92. (4/2)
6. Шманина Е.А., Барташевич Е.В., Ким Д.Г. Конформационные эффекты аллилзамещенных тио(окси)хинолинов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*, 2012. – 24. – В. 9. – С. 85 – 89. (5/3)
7. Шманина Е.А., Барташевич Е.В., Печенюк С.И., Михайлов Г.Г. Свойства электростатического потенциала и электронной плотности в сравнении сорбционной активности хромат- и фосфат-анионов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»* 2013. – Вып. 15. – С. 60–63. (4/1)

8. Bartashevich E.V. Atomic dipole polarization in charge-transfer complexes with halogen bonding / E.V. Bartashevich, V.G. Tsirelson // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 2530–2538. (9/4.5)
9. Барташевич Е.В., Юшина И.Д., Вершинина Е.А., Слепухин П.А., Ким Д.Г. Три- и полииодиды комплексного строения продуктов иодциклизации 2-аллилтиохоинолина // *Журн. структур. химии.* 2014. – 55. – № 1. – С. 109 – 116. (8/2)
10. Юшина И.Д., Рудаков Б.В., Слепухин П.А., Барташевич Е.В. Трииодид-анион в кристалле аллилуротропиния: нековалентные взаимодействия и спектральные характеристики // *Бутлеровские сообщения.* 2014. – Т. 37. – № 3. – С. 1 – 7. (8/2)
11. Batalov V.I., Kim D.G., Dikhtiarenko A., Amghouz Z., Bartashevich E.V., Garcia-Granda S. Crystal structure of (E)-3-(iodomethylene)-2,3-dihydro-[1,4]oxazino-[2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide - iodine (2:1),  $[C_{12}H_9INO]I_3 \cdot 0.5I_2$ ,  $C_{12}H_9I_5NO$  Z. Kristallogr. NCS 2014. – V. – 229. – P. 211 – 212. (2/0.3)
12. Барташевич Е.В., Шманина Е.А., Юшина И.Д., Ким Д.Г., Цирельсон В.Г. Энергетические характеристики и строение комплексов 2- и 8-аллилтиохоинолинов с йодом // *Журн. структурн. химии.* 2014. – 55. – № 1. – С. 150 – 156. (7/2)
13. Bartashevich E.V., Troitskaya E.A., Tsirelson V.G. The N...I halogen bond in substituted pyridines as viewed by the source function and delocalization indices // *Chem. Phys. Lett.* 2014. – V. 601. – P. 144 – 148. (5/3)
14. Bartashevich E.V., Troitskaya E.A., Matveychuk Y.V., Tsirelson V.G. Characterizing the multiple non-covalent interactions in N,S-heterocycles – diiodine complexes with focus on halogen bonding // *Comput. Theor. Chem.* 2014. – 1037C. – P. 53 – 62. (10/3)
15. Bartashevich E.V., Pendás A.M., Tsirelson V.G. Anatomy of intramolecular atomic interactions in halogen-substituted trinitromethanes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. – V. 16. – P. 16780 – 16789. (10/3)
16. Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. Взаимное влияние нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах с галогенными связями. *Успехи химии.* – 2014. – 83. – 12. С. 1181–1203. (22/11)
17. Bartashevich E.V., Yushina I.D., Stash A.I., Tsirelson V.G. Halogen bonding and other iodine interactions in crystals of dihydrothiazolo(oxazino)quinolinium oligoiodides from the electron-density viewpoint // *Crystal Growth & Design.* 2014. – V. 11. – P. 5674 – 5684. (11/3)
18. Bartashevich E.V., Troitskaya E.A., Pendás A.M., Tsirelson V.G. Understanding the bifurcated halogen bonding N...Hal...N in bidentate diazaheterocyclic compounds // *Comput. Theor. Chem.* 2015. – V. 1053. – P. 229–237. (9/3)
19. Булатова Л.М., Юшина И.Д., Барташевич Е.В. Локальные свойства электронной плотности и Раман спектры комплексов молекулярного иода // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2014. – Вып. 6. – № 4. – С. 21 – 28. (8/3)