

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет» (национальный
исследовательский университет)

На правах рукописи

Барташевич Екатерина Владимировна

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

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант: д. ф.-м.н., проф.
Цирельсон Владимир Григорьевич

Челябинск, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	1
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В УСЛОВИЯХ МНОЖЕСТВЕННЫХ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Определение галогенной связи и ее признаки	11
1.2 Методы и подходы, применяемые для идентификации галогенных связей	15
1.3 Молекулярный электростатический потенциал и функции, выявляющие способность галогенов к формированию галогенной связи	23
1.4. Проблемы учета переноса заряда в комплексах малых молекул с галогенными связями ...	29
1.5 Галогенная связь в сочетании с другими видами нековалентных взаимодействий.....	34
1.6 Особенности идентификации бифуркатных галогенных связей с множественными взаимодействиями галогена	41
Общие выводы по ГЛАВЕ 1.....	46
ГЛАВА 2. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ ЙОДА НА ОСНОВЕ ЛОКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ.....	49
2.1 Успехи и проблемы использования локальных свойств ЭП в оценке энергии нековалентных взаимодействий	49
2.2 Роль функционалов и базисных наборов в описании геометрических и энергетических характеристик галогенных связей	55
2.2.1 Расчетная часть.....	58
2.2.2 Выбор методов моделирования геометрических характеристик в молекулярных комплексах галогенов	59
2.2.3 Базисные наборы для моделирования геометрических, квантово-топологических и спектральных характеристик в кристалле йода	62
2.3 Параметризация линейных зависимостей, описывающих энергии галогенных связей на основе топологических характеристик электронной плотности.....	66
2.4 Оценка энергий связей йода в широком диапазоне I–I···I взаимодействий.....	71
Общие выводы по ГЛАВЕ 2.....	76
ГЛАВА 3. КОНЦЕПЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АТОМОВ В ОПИСАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ	77
3.1. Сравнительная характеристика современных схем разложения полной энергии взаимодействия на составляющие компоненты.....	77

3.2. Стабилизирующие и дестабилизирующие внутримолекулярные взаимодействия галогенов в производных тринитрометанов с позиций IQA	84
3.2.1 Расчетная часть.....	84
3.2.2 Обсуждение результатов	85
3.3. Свойства бифуркатных галогенных связей с позиций IQA	90
3.3.1 Расчетная часть.....	90
3.3.2 Обсуждение результатов	91
Общие выводы по ГЛАВЕ 3.....	98
ГЛАВА 4. НЕЛОКАЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ ГАЛОГЕНОВ В ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ	99
4.1. Функция атомного влияния как инструмент оценки нелокальных вкладов атомов в электронную плотность	99
4.2 Применение функции влияния для описания нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах	104
4.2.1 Расчетная часть.....	104
4.2.2 Обсуждение результатов	105
4.3. Делокализация электронной плотности и функция влияния для галогенных связей замещенных пиридинов с йодом	108
4.3.1 Расчетная часть.....	108
4.3.2 Обсуждение результатов	109
4.4 Информативность функции влияния в отношении бифуркатных галогенных связей.....	119
4.4.1 Расчетная часть.....	119
4.4.2 Обсуждение результатов	119
Общие выводы по ГЛАВЕ 4.....	125
ГЛАВА 5. НОВЫЕ ПРИЗНАКИ И ДЕСКРИПТОРЫ ПРОЧНОСТИ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ГАЛОГЕНОВ.....	127
5.1 Галогенные связи йода в комплексах серусодержащих N-гетероциклов в условиях множественных невалентных взаимодействий.....	127
5.1.1 Расчетная часть.....	130
5.1.2 Функция локализации электронов и электростатический потенциал в комплексах серусодержащих N-гетероциклов гетероциклов с йодом	133
5.1.3 Суперпозиция градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала как инструмент исследования свойств галогенных связей	137
5.2 Атомная дипольная поляризация в молекулярных комплексах с ординарными и множественными галогенными связями.....	141

5.2.1 Теоретическая и расчетная часть.....	141
5.2.2 Обсуждение результатов	143
5.2.2.1 Дескрипторы прочности комплексов серусодержащих N-гетероциклов с йодом на основе атомной дипольной поляризации	147
Общие выводы по ГЛАВЕ 5.....	150
ГЛАВА 6. НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНОВ В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ТРИНИТРОМЕТАНОВ	152
6.1 Расчетная часть.....	153
6.2 Обсуждение результатов	155
6.2.1 Сравнение подходов QTAIM и NCI в описании внутримолекулярных нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах.....	155
6.2.2 Димерная структурная модель в описании межмолекулярных взаимодействий хлортринитрометана	167
6.2.3 Индикация типичной галогенной связи в кристалле хлортринитрометана среди множества ван-дер-ваальсовых взаимодействий	173
Общие выводы по ГЛАВЕ 6.....	177
ГЛАВА 7. ОЛИГОИОДИДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК СИСТЕМЫ С ШИРОКИМ СПЕКТРОМ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЙОДА.....	178
7.1 Обзор современных представлений о разнообразии образуемых йодом взаимодействий ..	178
7.1.1 Галогенные связи йода в кристаллах халькогеназино(оло)хинолиниевых моно-, три- и полийодидов	183
7.2 Расчетная часть.....	185
7.3 Обсуждение результатов	187
7.3.1 Йодозамещенные халькогеназино(оло)хинолиниевые катионы как акцепторы галогенной связи.....	187
7.3.2 Структурообразующая анизотропия электростатических взаимодействий во фрагментах олигойодидов с галогенными связями	195
7.3.3 Электростатический потенциал вокруг иодид-анионов в кристаллическом окружении как индикатор галогенных связей	206
Общие выводы по ГЛАВЕ 7.....	211
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	213
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	215
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	216

ВВЕДЕНИЕ

Современные задачи физической химии непосредственно связаны с установлением природы трехмерной организации молекул, комплексов, наноразмерных систем, кристаллов, поверхностей и т.д. на уровне распределения электронной плотности и с изучением структурной обусловленности свойств вещества. Актуальность этой тематики диктуется 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 взаимное расположение областей концентрации и децентрации электронов в валентных оболочках взаимодействующих атомов, характеризующиеся с помощью функции локализации электронов или лапласиана ЭП, свойства распределения молекулярного электростатического потенциала (ЭСП) на изоповерхности ЭП молекул, локализация окрестностей минимумов редуцированного градиента ЭП в межатомном пространстве комплексов и кристалла.

Перспективными для разработки функциональных материалов, сочетающих свойства эластичности и барической устойчивости, обладающих низкотемпературной проводимостью или свойствами ионных жидкостей, выступают соединения, в которых в качестве структурообразующих 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 галогенофобры – 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 полийодидов, сильно усложняет задачи количественного описания НКВ, а значит, и задачи прогноза их физико-химических свойств.

Только недавнее развитие методов квантово-химического моделирования и трактовки получаемых данных о распределении ЭП в кристаллах и твердых телах 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, производимых множественными НКВ. Для решения этой задачи понадобились новые модельные представления и дескрипторы, детализирующие распределение ЭП и призванные обеспечить надежный прогноз объемных и поверхностных свойств соединений. 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 , $I\text{Br}$, ICl , Br_2 , BrCl , Cl_2 , ClF с основаниями NH_3 , H_2O , H_2S , C_2H_4 , 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 $\text{FC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{IC}(\text{NO}_2)_3$

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 (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_2 , ICl , Br_2 , BrCl , Cl_2 , ClF .

7. Разработка количественных моделей прогноза показателей основности по шкале йода pK_{B12} 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.

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 $\text{XC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$ – 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 заключается в следующем. 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.

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.

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 тιο(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_{B12} органических азотсодержащих соединений по шкале йода.

Научная новизна защищаемых положений состоит в следующем. 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_{B12} 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.

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_{B12}), 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.

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 – MACC5 (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 – ASFM2014 (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).

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.

ГЛАВА 1. ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В УСЛОВИЯХ МНОЖЕСТВЕННЫХ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Определение галогенной связи и ее признаки

Понятие галогенной связи (ХВ) как нековалентного взаимодействия, в котором атом галогена выступает акцептором электронной плотности, сформировалось в работах *Лигона* [1, 2], *Дизераджу* [3, 4, 5], *Метранголо и Реснати* [6, 7, 8, 9, 10], *Полицера и Кларка* [11, 12, 13] и ряда других исследователей. Простое и исчерпывающее определение галогенной связи разрабатывалось в течение нескольких лет [14] и было включено в номенклатуру IUPAC в 2013 году: «Галогенная связь образовалась, если есть признак притяжения между электрофильной областью атома галогена в молекулярной структуре и нуклеофильной областью в другой, или той же молекулярной структуре» [15].

Типичную галогенную связь обычно представляют тремя связанными атомами $D \cdots Hal-X$. Донором галогенной связи, как правило, называют фрагмент $Hal-X$, где Hal – любой атом галогена с электрофильной, обедненной электронами областью, а X представляет собой группу, ковалентно связанную с галогеном. В некоторых случаях галоген может быть связан более чем с одной группой и образовывать более одной галогенной связи. Фрагмент D представляет собой *акцептор галогенной связи*. Важно не путать это понятие с понятием «акцептор электронов», поскольку атом D , наоборот, обладает нуклеофильной, электрон-избыточной областью. Описание некоторых доноров и акцепторов галогенной связи представлено ниже. Подчеркнем, что донор галогенной связи в дальнейшем будет упоминаться как «акцептор электронной плотности», а акцептор галогенной связи как «донор электронов». Такое сочетание в терминологии уместно, поскольку формулировка IUPAC позволяет сохранить аналогию с терминологией, употребляемой при описании водородной связи, однако в данной работе описание химической связи будет вестись в терминах, отражающих особенности электронной плотности.

В качестве $Hal-X$, как правило, могут выступать: дигалогеновые молекулы, например, I_2 , Br_2 , ICl , ClF ; галогеналканы, например, CBr_4 , CH_3I , $C_nF_{2n+1}I$; галогенарены или галогенгетероарены, например, йодбензол, катионы галогенпиридиния или галогенимидазолия; 1-галогеналкины, например, дийодацетилен; галониевые ионы, например, дифенилиодониевый или бромониевые производные; галоимиды, например, N-бром- или N-йодсукцинимид. В качестве D могут, как правило, выступать: атом, обладающий неподеленной электронной парой, например, N в пиридине или аминах, O карбонильной группы; π -системы, например, двойные или тройные связи, арильные фрагменты; анионы, например, галогенид-анион, окси-анион.

Доказательства того, что галогенная связь сформировалась, могут быть экспериментальными или теоретическими, хотя, конечно, сочетание того и другого предпочтительнее. Некоторые особенности изменения структурных и физико-химических свойств, которые могут служить для подтверждения образования галогенной связи, приведены ниже. Итак, в типичном комплексе с галогенной связью $D \cdots \text{Hal}-X$ проявляются следующие свойства:

- Межатомное расстояние между галогеном Hal и соответствующим нуклеофильным атомом D имеет тенденцию быть меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов.
- Длина Hal–X ковалентной связи, как правило, возрастает по сравнению со свободным от галогенного связывания фрагментом Hal–X.
- Угол $D \cdots \text{Hal}-X$ стремится к 180° , то есть, галогенная связь акцептор галогена D подходит к нему вдоль продолжения ковалентной связи Hal–X.
- Прочность галогенная связь уменьшается с ростом электроотрицательности и уменьшением электронодонорных свойств X.
- Силы, участвующие в формировании галогенной связи, прежде всего, электростатические, но поляризация, перенос заряда и дисперсионные вклады играют важную роль и зависят от конкретного случая. Топологический анализ электронной плотности, как правило, показывает связевой путь.
- Изменения в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния наблюдаются для обоих фрагментов D и Hal–X при их вовлечении в галогенную связь; могут наблюдаться новые моды колебаний, связанные с образованием $D \cdots \text{Hal}$ галогенных связей.
- Полосы поглощения в УФ-видимой области донора галогена Hal–X при образовании галогенной связи обычно сдвигаются в сторону более коротких длин волн.
- Галогенная связь $D \cdots \text{Hal}$, как правило, влияет на ядерный магнитный резонанс (ЯМР), например, изменяются химические сдвиги ядер в обоих фрагментах D и Hal–X, как в растворе, так и в твердом состоянии.
- Энергии, определяемые из пиков рентгеновских фотоэлектронных спектров, обнаруживают для связанного галогена сдвиг в область меньших значений по отношению к несвязанному галогенсодержащему фрагменту.

Укажем, что авторы определения IUPAC [15] не считают этот список исчерпывающим.

Первая система с галогенной связью была, вероятно, получена в лаборатории *Гей-Люссака*. В рамках исследований химии йода, во время лекции в Париже в 1814 году *Коллин* описал синтез аддукта $I_2 \cdots \text{NH}_3$ [16]. Таким образом, информация о галогенных связях, их признаках и свойствах накапливалась в результате исследований, проводимых в течении двух столетий. Первоначально при выявлении галогенных связей доминировал геометрический

признак, впервые сформулированный *Хасселем* [17, 18]. При анализе ряда кристаллических структур им были выявлены закономерности, заключающиеся в удлинении ковалентных связей Hal–Y, если галоген взаимодействует в кристалле с сильным донором электронов. *Хассель* констатировал взаимосвязь между удлинением Hal–Y и сокращением межъядерного расстояния D··Hal во фрагменте D··Hal–Y. С тех пор геометрический анализ был взят за основу при анализе специфических взаимодействий галогенов. В частности, например, сформировалось понятие «полярного сжатия», когда атом галогена в кристалле представлялся сплюснутым вдоль оси образуемой его ковалентной связью. Это понятие возникло в работах *Найбургга* [19, 20, 21] и получило свое дальнейшее развитие [22, 23, 24]. Обсуждалась анизотропия межъядерных расстояний между галогеном и его соседями в кристалле, окружающими его в разных направлениях. Эффект «полярного сжатия» привел к рекомендациям различать величину эффективного атомного радиуса галогена в двух направлениях: на продолжении оси ковалентной связи Hal–Y он меньше, чем в перпендикулярном направлении [25]. Систематическое изучение распределений взаимодействий межъядерных расстояний «галоген–галоген» в кристаллах, которое проводилось независимо *Китайгородским* [26] и *Зорким* [27] привело к концепции опорных контактов, которая в свое время легла в основу совершенствования шкал ван-дер-ваальсовых радиусов. Следует отметить, что именно анализ атом-атомных взаимодействий в кристаллических структурах привел к пониманию того, что существует специфический тип нековалентных взаимодействий с участием галогенов, укладывающийся в контекст нового понятия – «галогенная связь».

Нековалентные взаимодействия в современной литературе трактуются как включающие в определенных пропорциях электростатическое, поляризационное (индукционное) и дисперсионное притяжение [28, 29, 30], скомпенсированное на близких расстояниях отталкиванием электронных облаков. Нековалентные взаимодействия отличаются от ковалентной связи тем, что не предполагают существенного обобществления электронов, а включают рассредоточенные (делокализованные) изменения при взаимодействии атомов, молекул или других частиц. Энергия индивидуальных (парных) нековалентных взаимодействий, как правило, составляет 4–20 кДж·моль⁻¹ [30]. При классификации нековалентных взаимодействий в биологических системах [31] сформировалось представление, о том, что их можно разделить на четыре категории: 1) относительно сильные взаимодействия между ионами, определяемые электростатикой, 2) π - π -взаимодействия ароматических систем, 3) взаимодействия, определяемые силами ван-дер-ваальса, 4) взаимодействия, отвечающие за гидрофобные эффекты. Кроме того, водородные, галогенные, пниктогенные, халькогенные связи можно назвать специфическими нековалентными взаимодействиями, т.е. формируемыми атомами определенного сорта.

Для описания нековалентных взаимодействий с участием галогенов, наблюдаемых в кристаллах, долгое время используется термин «галоген–галоген» взаимодействие. Оговорим, что этот более общий термин не эквивалентен понятию «галогенная связь». В целом, нековалентные взаимодействия галогенов в кристаллах следует относить к двум разным типам: слабые ван-дер-ваальсовы и, как правило, относительно более сильные галогенные связи. Они обозначаются «тип I» и «тип II» (см. рисунок 1), соответственно, согласно сложившейся классификации *Джеффри* и *Дезираджу* [32, 33]. Таким образом, только ограниченный ряд взаимодействий галогенов друг с другом или с атомом, выступающим носителем неподеленной электронной пары (НЭП), характеризуется выраженными признаками галогенных связей. Вывод о том, что не каждое «галоген–галоген» взаимодействие в кристаллах следует относить к галогенным связям, недавно последовательно обсуждался *Метранголо* и *Реснати* в статье «*Type II halogen...halogen contacts are halogen bonds*» [34]. Уже название этой статьи содержит утверждение, что именно «тип II» взаимодействий галогенов имеет принципиальные особенности. Этот тезис замечательно проиллюстрирован в работе *Мукерджи* и *Дезираджу* [35], где приводятся данные о значимых различиях физико-химических свойств, а именно, более высокой способности к пластической деформации для материалов, полученных на основе соединений с галогенными связями с участием атома Br. Наблюдаемая взаимосвязь между силой соответствующих галогенных связей и твердотельными свойствами исследованных материалов является чрезвычайно важной. Можно отметить, что дизайн функциональных материалов, использующий представления о свойствах галогенных связей все еще находится в зачаточном состоянии, однако подобные исследования обеспечивают хорошую отправную модель для развития этого направления и являются актуальными.

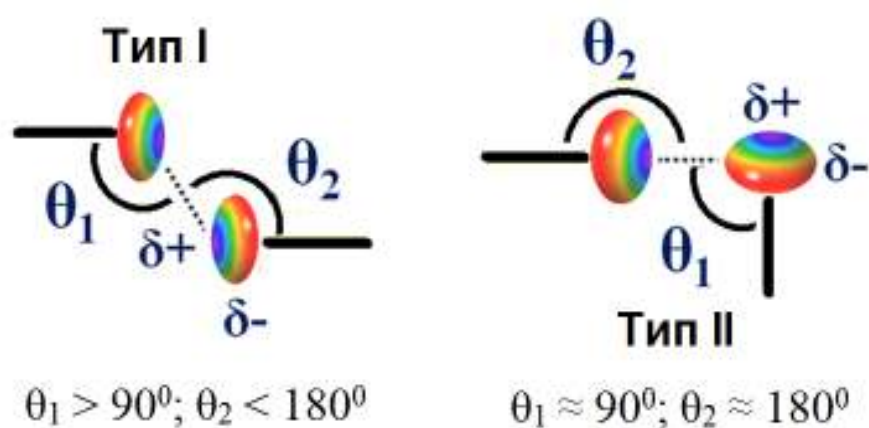


Рисунок 1 – Иллюстрация типов нековалентных галоген–галоген взаимодействий в кристаллах: а) ван-дер-ваальсовы (тип I), б) галогенные связи (тип II), эллипсоиды демонстрируют эффект полюсного сжатия, δ показывают разные знаки относительного частичного заряда вдоль разных направлений

Результаты работы [35] показывают, что процентное увеличение $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$ расстояний при повышении температуры в большей степени характерно для типа II, чем типа I контактов. Это согласуется с электростатической природой взаимодействий, остающейся эффективной на дальних расстояниях для взаимодействий типа II по сравнению со слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями типа I.

В работе [36] авторы также описывают промежуточный тип взаимодействий галогенов. Кроме того, на примере со-кристаллов дикарбоновых кислот и 4-бромбензамида показано, что помимо водородной связи в одних полиморфных структурах могут встречаться ненаправленные ван-дер-ваальсовы взаимодействия $\text{Br}\cdots\text{Br}$ (тип I), в то же время в других полиморфных модификациях могут обнаруживаться галогенные связи $\text{Br}\cdots\text{Br}$ (тип II). Таким образом, особенности кристаллической упаковки могут определяться не только условием формирования галогенной связи, в особенности это проявляется в случаях конкуренции с другими, как правило, более сильными водородными связями.

Со временем стало ясно, что одного лишь геометрического подхода к идентификации и анализу свойств галогенных связей недостаточно. Для понимания и описания природы их многообразия требуется субатомный уровень представлений о строении вещества.

1.2 Методы и подходы, применяемые для идентификации галогенных связей

Охарактеризуем основные методы и подходы, которые позволяют идентифицировать наличие направленного, относительно сильного нековалентного взаимодействия в комплексах, молекулярных кластерах и кристаллах и тем самым подходят для описания или идентификации галогенных связей. Комплексы с галогенными связями, в которых отчетливо выражена поляризация электронного распределения компонентов, подходят под определение комплексов с переносом заряда. NBO анализ (Natural Bond Orbital) [37, 38], оперирующий характеристиками локализованных орбиталей [39, 40], традиционно является методом описания свойств комплексов с переносом заряда, поэтому сравнительно часто используется для характеристики галогенных связей [41]. Адаптированная по симметрии теория возмущений SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) [42, 43, 44], в том числе, подходы, комбинирующие SAPT и методы теории функционала плотности (DFT): DFT-SAPT [45, 46] также широко используются в оценках энергетических свойств комплексов с галогенными связями. Важные обобщения, которые можно получить в соответствии с анализом физического смысла компонент энергии, определенных методом SAPT, состоит в том, что относительное

усиление галогенных связей в значительной степени определяется усилением электростатических взаимодействий [47].

Однако из всего арсенала теоретических методов, широко используемых для описания нековалентных взаимодействий, можно выделить такие, которые, в первую очередь, предлагают конкретный индикатор этих взаимодействий, а уже затем позволяют выбирать инструменты, позволяющие охарактеризовать нековалентные взаимодействия количественно.

К числу прогрессирующе применяемых методов, базирующихся на исследовании свойств функций, связанных с распределением электронной плотности (ЭП), относятся квантовая теория атомов в молекулах (Quantum Theory of Atoms In Molecules, QTAIM) [47, 48, 49] и метод идентификации нековалентных взаимодействий (Non-Covalent Interactions, NCI) [50]. Появились и сравнительно новые инструменты, использующие элементы топологического анализа функций на основе распределения ЭП: метод наиболее вероятных доменов электронных пар (Maximum Probability Domains, MPD) [51] и поиск регионов плотности перекрывания электронных облаков (Regions of Density Overlap, DORI) [52].

Общим этих по сути различных методов является то, что в качестве основы анализа они используют элементы топологического анализа ЭП. Топологический подход [53, 54] опирается на математические методы, которые позволяют построить уточненную модель химической структуры молекулы, комплекса или кристалла, а также характеризовать её свойства, проанализировав расчетную или полученную экспериментально функцию в пространстве декартовых координат. В целом, такая стратегия позволяет извлекать химически полезную информацию в виде компактного представления: графов, индексов, дескрипторов. Несомненным фактом является то, что топологические свойства ЭП, как функции в реальном пространстве координат, играют важную роль в формировании представлений о химической связи и нековалентных взаимодействиях.

Важно отметить, что подходы к анализу энергетических и электронных характеристик, основанные на *орбитальном* приближении, такие как NBO анализ [37, 55], адаптированная по симметрии теория возмущений SAPT [42, 43, 44], и на *атомистических* принципах представления ЭП, как QTAIM, приводят, в целом, к согласующимся выводам при выявлении иерархии и сравнении силы галогенных связей с другими видами нековалентных взаимодействий.

В данной работе мы используем методы, которые опираются, во-первых, на *континуальные представления* о распределении ЭП и ее производных, во-вторых, используют *атомистические принципы* разбиения пространства целой системы (молекулы, комплекса, кластера или кристалла) на составные части. Их основные положения следующие.

В квантовой теории атомов в молекулах (QTAИМ) [48] рассматривается градиентное поле электронной плотности. Границы атомов в многоядерных системах выделяют с помощью окружающих ядра замкнутых поверхностей, через которые поток градиента электронной плотности равен нулю. Другие элементы молекулярной и кристаллической структуры определяют с помощью критических точек (КТ) электронной плотности, в которых градиент ЭП $\rho(\mathbf{r})$ равен нулю. В ЭП, атомно-молекулярных систем речь идет о критических точках, с рангом, равным 3, т.е. имеющих в КТ три ненулевых кривизны ЭП $\rho(\mathbf{r}_{КТ})$, определяемые тремя ненулевыми собственными значениями матрицы Гессе ЭП: $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Существуют четыре признака критических точек 3-его ранга, определяемых алгебраической суммой знаков значений кривизны в КТ. Если два значения кривизны отрицательны и ЭП имеет максимум в плоскости, задаваемой этими осями, а вдоль третьей оси, ЭП имеет минимум (сигнатура точки $(3, -1)$), то такая точка называется критической точкой связи (КТС). Именно на свойствах таких критических точек ЭП имеет смысл сосредоточить свое внимание при идентификации нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах.

Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ может также служить полезной характеристикой атомных взаимодействий [56]. Вблизи критической точки $(3, -1)$ нековалентного взаимодействия, как правило, наблюдается доминирование положительной кривизны ЭП, о чем свидетельствует $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$. Это соответствует ситуации, когда ЭП преимущественно локализована внутри каждого атомного бассейна, а не в окрестности седловой точки, поэтому такие взаимодействия относят к типу взаимодействий атомов с замкнутыми оболочками.

Каждая пара смежных атомных бассейнов разделяется межатомной поверхностью $S(\mathbf{r})$, на которой вектор $\nabla\rho(\mathbf{r})$ меняет знак. Это означает, что межатомные поверхности подчиняются условию нулевого потока вектора градиента электронной плотности: $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$, где $\mathbf{r} \in S(\mathbf{r})$. Связи между атомами ассоциируют с линиями максимальной ЭП, соединяющими определенные пары ядер и проходящими через КТС; их называют «связевыми путями». Связевый путь в QTAИМ определяется как линия, образованная двумя градиентными путями в электронной плотности, выходящими из КТС, расположенной между парами соседних атомных бассейнов и заканчивающихся на соответствующих атомных ядрах. Заряды атомных бассейнов $Q(\Omega)$ определяются путем интегрирования $\rho(\mathbf{r})$ в пределах границ атомных бассейнов. Аналогично, атомное значение любого свойства, например, электронной энергии определяется интегрированием по атомным бассейнам. Существенно, что сумма атомных значений дает полное интегральное значение данного свойства по функциональной группе, молекуле или элементарной ячейке кристалла.

В итоге, QTAIM в рамках своих представлений позволяет непротиворечиво идентифицировать наличие связи в системе, наблюдая связевой путь между соответствующими атомами и отвечающую ему критическую точку связи в ЭП, и охарактеризовать ее тип. Поэтому применение подхода QTAIM целесообразно для обнаружения галогенных связей в системе и других, значимых нековалентных взаимодействий, сосуществующих вместе с ними.

Метод идентификации нековалентных взаимодействий NCI [50] также опирается на электронную плотность и её градиент. Рассматривается приведенный градиент электронной плотности $\Phi(\mathbf{r})$ [57], который является фундаментальной безразмерной величиной в теории функционала плотности [58] и характеризует отклонение распределения электронов от однородного:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad \Phi(\mathbf{r}) = 1/(2(3\pi^2)^{1/3})|\nabla\rho(\mathbf{r})|/\rho(\mathbf{r})^{4/3} \quad (1).$$

Очевидно, что точки $\Phi(\mathbf{r}) = 0$ совпадают с критическими точками в ЭП сигнатуры (3, -1), характеризующими связывающие взаимодействия в QTAIM. Области в межатомном пространстве с низкими, но не нулевыми значениями $\Phi(\mathbf{r})$ позволяют выявить пустоты упаковки. Для этого в трехмерном пространстве между атомами или функциональными группами графически визуализируют 3D-изоповерхности [59], определяемые совокупностью значений $\Phi(\mathbf{r})$ функции в окрестностях ее минимумов и ограничивают их заданным контуром. Контур выбирается в диапазоне от 0.5 до 0.8 единиц безразмерной величины $\Phi(\mathbf{r})$. При этом вводится ограничение $\rho(\mathbf{r}) < 0.05$ ат. ед. с целью отбросить из сферы внимания межатомные области, отвечающие сильным ковалентным связям. Информация, предоставляемая методом NCI по сути является качественной, однако она стала активно применяться для выявления нековалентных взаимодействий.

Компактную информацию о нековалентных взаимодействиях обеспечивают диаграммы $\Phi(\mathbf{r})\text{-sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$, учитывающие значение рассматриваемой функции в каждой точке \mathbf{r} . В таких осях минимумы функции $\Phi(\mathbf{r})$ представляются в виде острых пиков или так называемых «шипов», направленных вниз. Диаграмма $\Phi(\mathbf{r})\text{-sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$, построенная с учетом знака второго собственного значения гессиана ЭП $\lambda_2(\mathbf{r})$ имеет два рукава в области нековалентных взаимодействиях: левый отвечает значениям $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$, правый $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$. При $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ взаимодействие рассматривается как стабилизирующее (в терминах QTAIM отрицательный знак $\lambda_2(\mathbf{r})$ соответствует областям, охватывающим критические точки связей), а при $\lambda_2(\mathbf{r}) \approx 0$ как слабое. Ситуация $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$ отвечает атомным кольцам и клеткам. Недавно NCI анализ реализован для ЭП, полученной с использованием периодических условий: плоских волн или локальных экспоненциальных базисных наборов. Наблюдение за периодическими системами

позволило скорректировать изначально принятые средства интерпретации характера взаимодействий. Авторами [60] было признано, что отрицательный знак $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ соответствует области вблизи КТС в QTAИМ, а положительный $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$, соответственно, кольцам и клеткам, которые обязательно формируются в периодических твердых телах. Таким образом, пики для области $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$ являются неотъемлемыми элементами на диаграммах для кристаллов или твердых тел. Такие пики представляют глобальный минимум ЭП в кристалле. Их можно рассматривать как индикатор пустот упаковки молекул, которые совсем не обязательно они должны отождествляться с признаком дестабилизирующих взаимодействий, возникающих из-за стерических затруднений [60, 61].

Авторами метода NCI было отмечено [60], что QTAИМ не идеален при визуализации больших и сложных систем с множественными нелокальными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, определяя их только в виде локальных, парных контактов вдоль связевых путей. Метод NCI, наоборот, обнаруживает множественные ван-дер-ваальсовы контакты и показывает их в виде широких изоповерхностей между целыми функциональными группами. Кроме того, авторы метода считают, что NCI позволяет избежать численных и алгоритмических проблем, возникающих из-за шумов и артефактов модели при поиске критической точки в экспериментальной ЭП.

Основные черты метода NCI проявляются уже, если ЭП кристалла аппроксимировать простой суммой атомных плотностей (приближение «промолекулы» [62, 63]). NCI изоповерхности для невозмущенных связями моделей электронной плотности близки аналогичным изоповерхностям в случае наблюдений экспериментальной ЭП [64]. По мнению авторов [59], это аргумент в пользу NCI методологии, стимулирующий ее применение для идентификации нековалентных взаимодействий в биосистемах. Однако тщательный анализ [65] показывает, что в «реальной» ЭП пики градиента плотности смещаются в режим более «связанных» состояний по сравнению с промолекулой, проявляя большую стабилизацию комплекса. К тому же, $\Phi(\mathbf{r})$ параметры промолекулы гораздо менее структурированы. Эти результаты ставят под сомнение оптимизм в отношении данных о нековалентном связывании, получаемых при использовании простых NCI моделей на основе промолекулы в сложных биологических системах.

Методы NCI и QTAИМ привлекались для сравнения внутри- и межмолекулярных взаимодействий между атомами галогенов в пергалогенированных этанах X_3C-CY_3 ($X, Y = F, Cl$) [66]. В комплексах $H_3N \cdots ClF$ и $H_3CCl \cdots ClCF_3$ обнаружены NCI-изоповерхности с $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ между атомами галогенов $Cl \cdots Cl$, $Cl \cdots F$ внутри каждой молекулы. Однако, если анализировать совокупность данных разных подходов, внутримолекулярные взаимодействия «галоген-галоген» в пергалогенированных этанах отличаются от типичных галогенных связей

отсутствием связевых путей в ЭП и σ -дырки на поверхности ЭСП для галогена-акцептора ЭП (см. ниже). Тем не менее, метод NCI индексирует наличие внутримолекулярных относительно слабых взаимодействий ван-дер-ваальсового типа.

Заманчивыми видятся перспективы развития QTAIM и NCI методов для индикации и анализа нековалентных взаимодействий в кристаллах и твердых телах. Определенные успехи в развитии методов, основанных на анализе распределений ЭП в периодических системах сопровождаются развитием нового программного обеспечения: CRITIC2 [60], и NCI-milano [67]. Важно, что эти продукты позволяют анализировать как ЭП, полученную с помощью процедур самосогласования в квантово-химических расчетах с привлечением периодических граничных условий, например, таких как CRYSTAL [68], так и экспериментальную плотность заряда. Последняя, в свою очередь, оценивается посредством расширенного мультипольного уточнения ЭП в модели Хансена и Коппенса [69] в программах пакетах MOLDOS97/MOLLY [70], XD2006 [71]. Для анализа функций, основанных на экспериментальной ЭП, с успехом может быть использована программа WinXPRO 3.0.13 [72, 73, 74, 75], включающая дружественный интерфейс и обеспечивающая возможность построения 3D графических изображений и иллюстраций цветных карт функций.

Существенным недостатком методов NCI и QTAIM в их исходной форме является отсутствие возможности непосредственно производить по их данным оценку энергии нековалентных взаимодействий. Важно отметить, однако, что оба эти метода предоставляют исходные посылки, необходимые для развития методов оценки энергии взаимодействий, правда, в рамках внешних надстроек. В QTAIM, например, может быть произведена непосредственная оценка изменений атомных вкладов в энергию при образовании молекул [76]. Для этого используется процедура интегрирования плотностей энергий по атомным бассейнам, ограниченным поверхностью нулевого потока вектора градиента ЭП. Иной подход использует корреляции энергии взаимодействия и локальных свойств электронной плотности или связанных с ней функций. Впервые электронная плотность в критических точках связей $\rho(\mathbf{r}_b)$ была сопоставлена с энергией водородной связи $E_{\text{НВ}}$ в работе [77]. Позднее величину $E_{\text{НВ}}$ связали с величиной плотности потенциальной энергии электронов $v(\mathbf{r}_b)$ в критической точке водородной связи $\text{O}\cdots\text{H}$ [78]. Попытка развития методологии энергетической оценки нековалентных взаимодействий на основе метода NCI и заложенных им принципов локализации этих взаимодействий, недавно представлена в работе [79]. В этой работе для комплексов с дисперсионными взаимодействиями и водородными связями, индицируемыми NCI, установлена линейная корреляция между энергией стабилизации и плотностью кинетической энергии, интегрированной по объему, ограниченному изоповерхностью функции приведенного градиента ЭП $\Phi(\mathbf{r})$.

Таблица 1 – Сопоставление методов, основанных на разных представлениях: атомистических и орбитальных в отношении характеристик нековалентных взаимодействий

Заложенные в основе метода представления	Атомистические			Орбитальные	
	QTAIM	NCI	IQA	NBO	SAPT
возможности					
Прямое вычисление энергии связи	–	–	+	+	+
Декомпозиция энергии на компоненты	–	–	+	–	+
Наглядность при идентификации связи	+	+	–	–	–
Наличие индикатора типа или вида или сорта связи	–	+	–	+	+
Возможность применения для кристаллов	+	+	–	–	–
Необходимость принимать во внимание стоимость расчетов	–	–	+	–	+

Метод взаимодействующих атомов (Interacting Quantum Atoms, IQA) [80, 81, 82] во многом компенсирует основные недостатки методов NCI и QTAIM. Концепция метода IQA опирается на тот же принцип разделения сложной системы – молекулы или комплекса – на атомные бассейны, который используют в QTAIM. Таким образом, сохраняют атомистические представления при анализе континуального распределения ЭП. Метод основан на выделении энергетических вкладов с опорой на парные атомные взаимодействия. Энергетические характеристики получают путем интегрирования операторов энергии по двум атомным бассейнам взаимодействующих атомов. При этом используется принцип, подразумевающий, что все пары атомов в системе в той или иной степени взаимодействуют между собой, поскольку электроны одного атома испытывают силы притяжения ко всем атомным ядрам системы. В этом состоит концептуальное отличие методологии IQA от QTAIM. Последняя сосредоточена на локализации конкретных связывающих взаимодействий, на основе постулата о связевых путях, и игнорирует те, которые не обозначены связевыми путями.

Обобщение информации о методах, использованных в диссертации привлекаемых для сравнения результатов, представлены в таблице 1.

Отметим, что расчеты IQA весьма времязатратные, потому что метод оперирует одно- и двухэлектронными матрицами плотности [83, 84]. По этой причине методология IQA не подходит для практического определения энергетических характеристик связей в кристаллах.

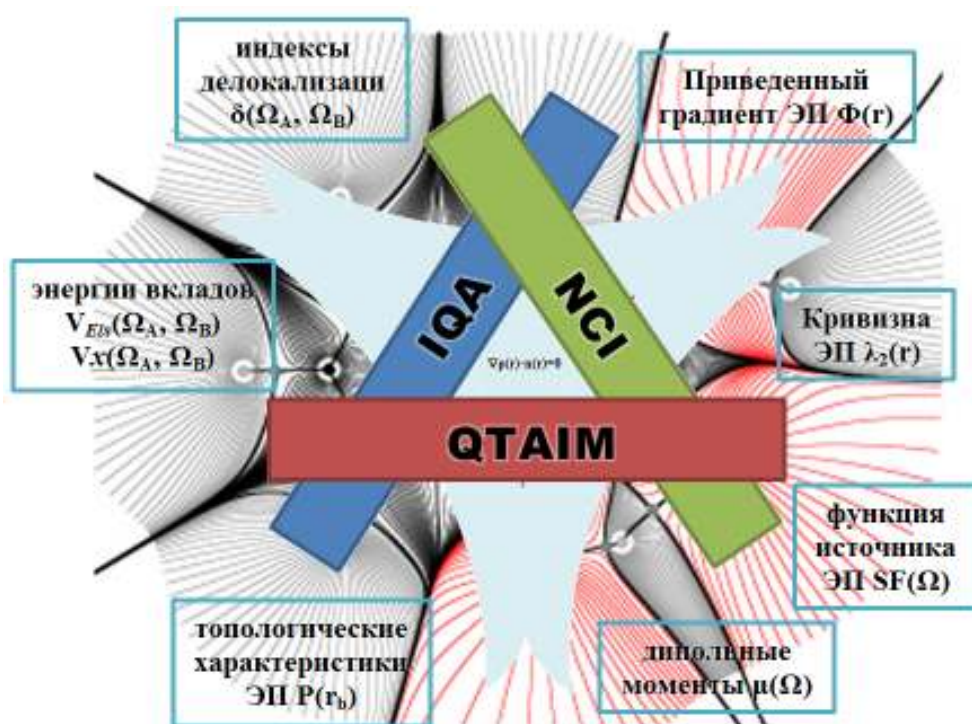


Рисунок 2 – Инструменты анализа нековалентных взаимодействий, используемые в данной диссертационной работе

Итак, в каждом из трех представленных методов идентификации и анализа свойств химических связей и нековалентных взаимодействий QTAIM, NCI и IQA можно выделить общий принцип разделения пространства на атомные бассейны – это требование выполнения условия нулевого потока $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$. Каждый из этих методов в процессе своего развития получил эффективную надстройку в виде инструментов анализа электронных или энергетических характеристик, пригодных для исследования свойств химических связей и нековалентных взаимодействий. К таковым инструментам можно отнести: молекулярный электростатический потенциал ЭСП [85, 11, 86], распределение функции локализации электронов ELF [87, 88], индексы делокализации для связи AB $\delta(\Omega_A, \Omega_B)$ и локализации электронов на атоме $\lambda(\Omega_A)$ [89], индексы порядков связи n_{AB} [90, 91, 92], функцию влияния (функцию Грина для ЭП) $SF(\Omega_A)$ [93], атомные дипольные моменты $\mu(\Omega_A)$ [94], энергии атомных вкладов, описывающие электростатическую $V_{Els}(\Omega_A, \Omega_B)$ и обменную $V_x(\Omega_A, \Omega_B)$ компоненты энергии атомных взаимодействий [80, 81, 82], топологические характеристики в критических точках электронной плотности $P(\mathbf{r}_b)$ и многое другое. Визуальное представление о происхождении и перекрестной принадлежности инструментов, используемых в настоящей диссертационной работе, в сравнении с традиционными инструментами, широко применяемыми в описании нековалентных взаимодействий, обобщено на графическом рисунке 2.

1.3 Молекулярный электростатический потенциал и функции, выявляющие способность галогенов к формированию галогенной связи

Среди функций, которые с успехом используются для иллюстрации способности молекулярных структур к формированию галогенных связей, можно выделить функцию молекулярного электростатического потенциала (ЭСП) [85, 11, 86], функцию локализации электронов ELF (Electron Localization Function) [87, 88], лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ [95, 56] и одноэлектронный потенциал $P(\mathbf{r})$ (One-Electron Potential) [96].

Молекулярный электростатический потенциал характеризует энергию электростатического взаимодействия между молекулярным распределением заряда и единичным положительным бесконечно малым зарядом, расположенным в точке \mathbf{r} . ЭСП в точке \mathbf{r} определяется электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ и зарядами ядер Z_a :

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|} \quad (2).$$

Для молекул предполагается, что ЭСП равен нулю на бесконечности. Вблизи ядер электростатический потенциал любого атома или иона достигает высоких положительных значений из-за доминирующего влияния ядра. Для нейтральных атомов спадание потенциала происходит быстрее по сравнению с катионами, так как влияет электронное экранирование. В анионах, отсчитывая от расстояния, где ядро оказывается полностью экранировано электронами, электростатический потенциал остается отрицательным: сначала он уменьшается, достигая минимума, затем начинает увеличиваться, приближаясь снизу к оси абсцисс. Поведение потенциала в атомах и ионах позволяет понять особенности ЭСП в интересующих нас более сложных структурах.

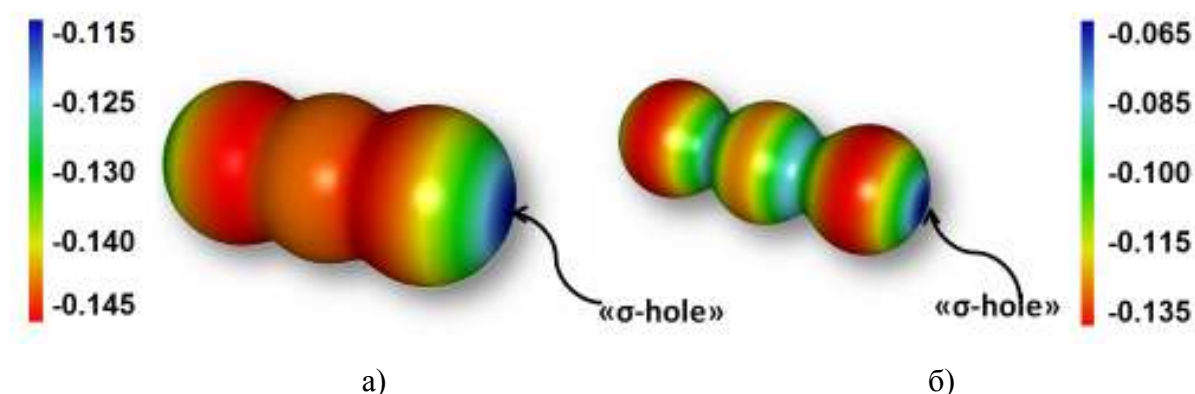


Рисунок 3 – Карта молекулярного электростатического потенциала (ЭСП), ат. ед. для трийодид-аниона, нанесенная на изоповерхность, заданную контурами электронной плотности: а) 0.001 ат. ед., б) 0.012 ат. ед. Расчеты выполнены методом B3LYP/6-311G(d), визуализация по программе WinXPRO 3.0.13

Рисунок 3 демонстрирует распределение ЭСП на разных изоповерхностях электронной плотности триодид-аниона. В обоих случаях значения потенциала остаются отрицательными, но отчетливо видна его анизотропия и присутствие σ -дырки – области повышенных значений ЭСП на продолжении линии связей I–I–I. На более глубоко расположенном контуре электронной плотности более отчетливо виден пояс пониженных значений потенциала центрального атома триодид-аниона. Анализ ЭСП наглядно иллюстрирует, что у связанного атома галогена на продолжении оси ковалентной связи формируется способность акцептировать электроны, а в направлении, перпендикулярном к оси ковалентной связи, за счет экваториального пояса отрицательных значений потенциала галоген выступает как донор электронов. Этот эффект получил в работах Кларка и Полицера [12, 11] название « σ -дырки» в ЭСП. Эффект наглядно проявляется, если значения ЭСП нанести на сетку, отвечающую изоповерхности электронной плотности, равной 0.001 ат. ед. [95], что близко к поверхности, задаваемой контуром ван-дер-ваальсовых радиусов. Обычно для изучения направлений реакций, идентификации реакционных центров и выявления потенциальной способности молекулы образовывать те или иные нековалентные взаимодействия, требуется информация о свойстве на внешнем контуре молекулы. Именно поэтому прибегают к контуру ЭП 0.001 ат. ед. Для изучения свойств ЭСП иногда требуется рассмотрение более глубоких, расположенных ближе к ядрам контуров ЭП [97].

Анизотропия ЭСП вокруг концевго атома галогена выступает как самая наглядная иллюстрация характерного разнообразия видов нековалентных взаимодействий концевых атомов галогенов. Полицер с соавт. [86] развили подход к энергетической оценке взаимодействий, который базируется на свойствах ЭСП на заданной поверхности электронной плотности молекул. В противоположность методам, по-разному оценивающим электростатические вклады в полную энергию, положения экстремумов электростатического потенциала на внешней поверхности, охватывающей молекулу, определяются однозначно, т.е. являются независимой и универсальной характеристикой в задачах прогноза направлений нуклеофильных или электрофильных атак, возможности образования будущей галогенной связи и даже её силы. Относительные экстремальные значения V_{\min}^S и V_{\max}^S в одной и той же системе имеют физический смысл и относительные экстремальные значения ЭСП на поверхности молекулы V_{\min}^S и V_{\max}^S обеспечивает описание способности атомов галогенов образовывать как галогенную, так и водородную связь.

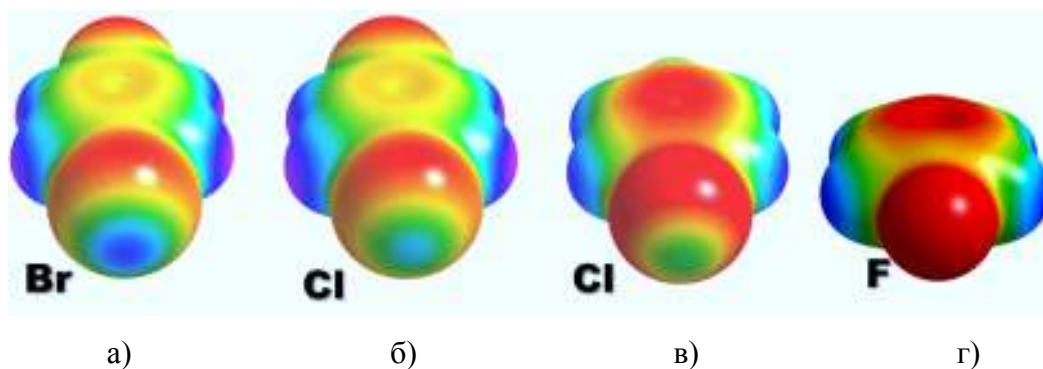


Рисунок 4 – Карта молекулярного электростатического потенциала (ЭСП), нанесенная на поверхность, заданную контуром электронной плотности 0.001 ат. ед. для 1-бром-4-хлорбензола (а, б); хлорбензола (в), фторбензола (г). Расчеты выполнены методом B3LYP/6-311G(d, p), визуализация по программе AIMAll 12.06.03 [98]

Размер σ -дырки в ЭСП растет при увеличении поляризуемости галогена [12]. Он также зависит от внутримолекулярных электронных эффектов. Вокруг наиболее электроотрицательного атома фтора ЭСП остается отрицательным в большинстве свободных молекул [12, 13]. У остальных атомов Hal = Cl, Br и I в нейтральных молекулах на продолжении линии ковалентной связи C–Hal обязательно формируется положительная область потенциала. Карта ЭСП, нанесенная на изоповерхность электронной плотности и относительные экстремальные значения V_{\min}^S и V_{\max}^S проиллюстрированы на рисунке 4 для 1-бром-4-хлорбензола (а, б), $V_{\max}^S(\text{Br}) = 62,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $V_{\max}^S(\text{Cl}) = 33,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; для хлорбензола (в) $V_{\max}^S(\text{Cl}) = 16,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (B3LYP/6-311G(d, p)). Для фторбензола (г) область положительных значений ЭСП вокруг атома фтора отсутствует. Этот ряд наглядно иллюстрирует взаимосвязь поляризуемости галогена и выраженность анизотропии ЭСП.

В циклических системах, сформированных нековалентными взаимодействиями, обнаруживаются интересные эффекты, если в дополнительное связывание вовлечен центр, находящийся в непосредственной близости от галогена и участвующий с ним в делокализации электронной плотности. Участниками сопряжения в таких циклических системах могут выступать не только атомы или связи, но и σ - и π -дырки. Последние можно определить как локальные области повышенного положительного электростатического потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул над вакантной π^* -орбиталью [99, 100]. Последние, в отличие от σ -дырок, иллюстрируют области повышенных значений электростатического потенциала, расположенные ортогонально плоскости sp^2 -гибридизованных орбиталей [101] (рисунок 5).

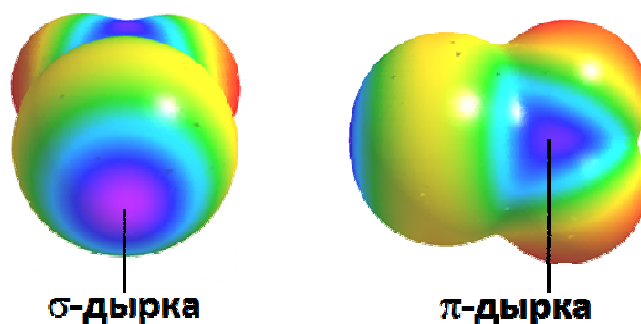


Рисунок 5 – Молекулярный электростатический потенциал, нанесенный на поверхность электронной плотности 0.001 ат. ед. в молекуле I-NO₂. Максимальное значение потенциала в области σ -дырки $V_{\max}^S = 129,7$ кДж·моль⁻¹, π -дырки $V_{\max}^S = 113,0$ кДж·моль⁻¹. Расчеты выполнены методом B3LYP/6-311G(d), визуализация по программе AIMAll 12.06.03 [98]

О корреляции между энергией взаимодействия в комплексах с галогенными связями и величинами минимумов электростатического потенциала V_{\min}^S , локализованными в области позиций потенциального связывания с галогенами, сообщалось в работе [85]. Однако количественные зависимости $E_{\text{int}} = f(P_{\text{Donor}})$, где P_{Donor} – энергетическая или электронная характеристика донора электронов в системе с галогенной связью, теряют свою универсальность в рядах соединений, имеющих стерические особенности или близко расположенные электронодонорные центры [102]. Это свидетельствует о том, что природа электронных свойств галогенной связи в химически неэквивалентных системах слишком разнообразна, чтобы описываться единственным дескриптором.

Существенно, что ЭСП, анализируемый на ван-дер-ваальсовой поверхности молекулы, остается свойством, которое удобно использовать именно в априорных оценках реакционной способности. В системах, где предполагаемая связь уже образовалась, или там, где наблюдается формирование множественных взаимодействий, использование ЭСП как дескриптора силы связывания остается малоизученным. К тому же, значения электростатического потенциала для молекулярных комплексов и кластеров определяются с точностью до постоянной. Поэтому требуется развитие отдельного подхода для количественного и сравнительного описания силы связывания в кристаллах и системах, осложненных множественными взаимодействиями.

Функция локализации электронов (ELF) [87, 88]

$$\eta(\mathbf{r}) = \left[1 + \left(\frac{D_{\sigma}(\mathbf{r})}{D_{h\sigma}(\mathbf{r})} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3)$$

имеет диапазон значений $0 \leq \eta \leq 1$. Функция $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ характеризует локальное возрастание кинетической энергии электронов, обусловленное принципом Паули. Чем ниже $D_{\sigma}(\mathbf{r})$, тем меньше вероятность встретить второй электрон со спином σ вблизи точки \mathbf{r} . В этом случае рассматриваемый электрон локализован сильнее. В системах с замкнутыми оболочками

функция $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ показывает степень локализации электронных пар с противоположными спинами. Подразумевается, что все остальные электронные пары будут стремиться покинуть область, где локализована данная пара электронов. Так как $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ не ограничена по величине, вводят безразмерную скалярную функцию локализации электронов в виде $D_{h\sigma}(\mathbf{r}) = (3/5)(6\pi^2)^{2/3}[\rho_{\sigma}(\mathbf{r})]^{5/3}$, которая описывает плотность кинетической энергии однородного газа электронов со спином σ . Там, где $\eta \rightarrow 1$, кинетическая энергия электронов уменьшается. Эти области пространства можно ассоциировать с локализацией неподеленных электронных пар, в том числе, НЭП. При $\eta = 1/2$ фиксируется полная делокализация электронов, которая соответствует однородному электронному газу. Значения $\eta \rightarrow 0$, где локальная плотность кинетической энергии электронов высока, показывают области, разделяющие электронные пары [103].

Функция лапласиана электронной плотности была одной из первых функций, которая позволила объяснить структуру и организацию нековалентных взаимодействий в кристалле хлора [104]. Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в атомах характеризует трехмерную кривизну спадания ЭП по мере удаления от ядра. В зависимости от соотношения радиальной положительной кривизны ЭП (вдоль направления «от ядра») и кривизны в перпендикулярных ей направлениях, функция $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ будет менять знак, показывая электронные оболочки атома. Альтернирующие минимумы и максимумы $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ позволяют локализовать области концентрации ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) и деконцентрации ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$) электронной плотности в пространстве. В молекулах изотропия атомной функции $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ исчезает и локальные минимумы лапласиана ЭП валентной оболочки, проявляющиеся при образовании химической связи, могут служить эмпирическим индикатором локализации электронных пар. К сожалению, области $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ внешних электронных оболочек не проявляются при атомных номерах $Z > 29$ [105], поэтому для содержащих Вг и I молекул для локализации неподеленных электронных пар целесообразно использовать другие функции.

Для галогенов Вг и I [106] указанную проблему устраняет функция одноэлектронного потенциала $P(\mathbf{r})$ [107].

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

Отрицательные области $P(\mathbf{r})$ приблизительно соответствуют областям отрицательного лапласиана ЭП и положительным значениям локальной кинетической энергии электронов, что отвечает их относительной концентрации. Чередование областей отрицательных и

положительных значений функции $P(\mathbf{r})$ по мере удаления от ядра также можно связать с существованием у атомов оболочечной электронной структуры.

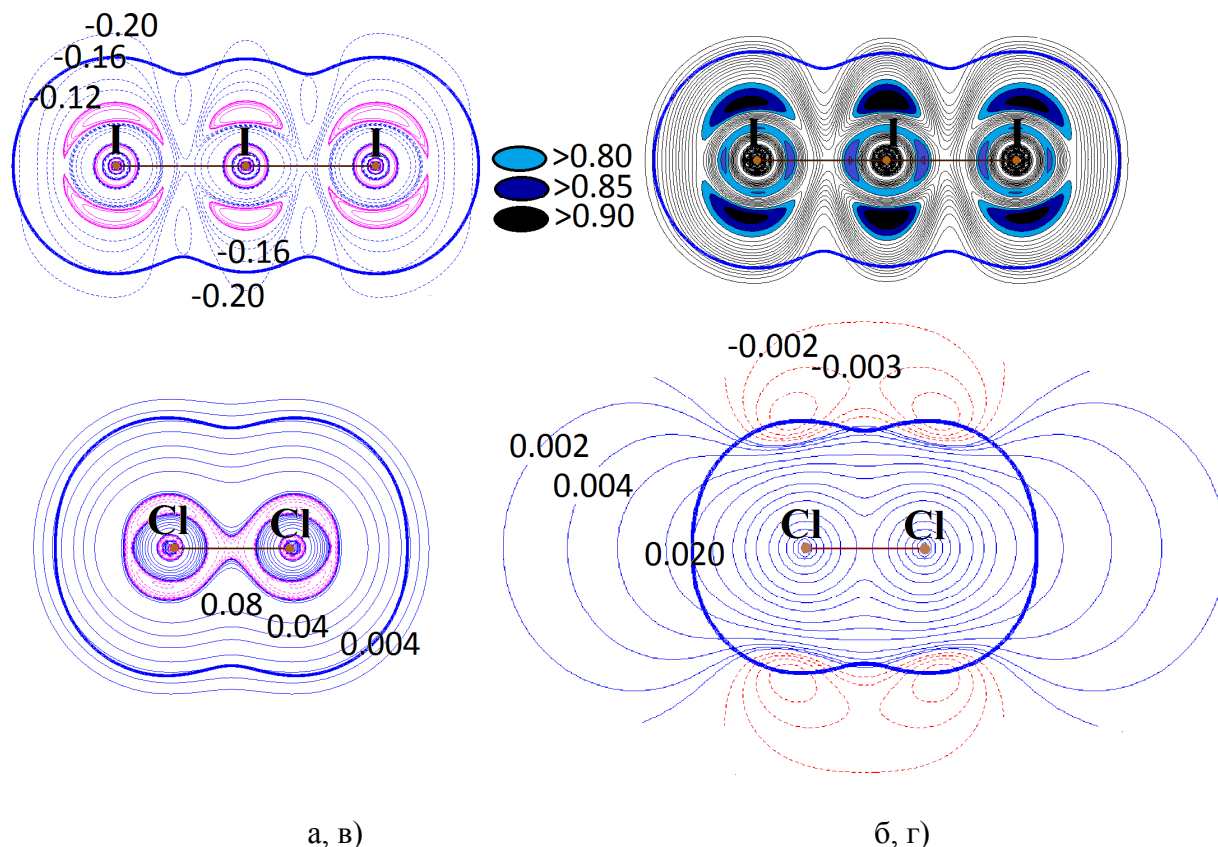


Рисунок 6 – Контурные карты для триодид-аниона и молекулы хлора
 а) одноэлектронный потенциал, $P(\mathbf{r})$, ат. ед., б) функция локализации электронов, ELF, в долях,
 в) лапласиан ЭП $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, ат. ед., г) молекулярный электростатический потенциал, ЭСП, ат. ед.
 Непрерывные линии – положительные значения, штриховые – отрицательные. Расчеты выполнены методом B3LYP/6-311G(d, p), визуализация по программе Multiwfn [108]

Таким образом, на продолжении ковалентной связи атома галогена на удалении порядка ван-дер-ваальсового радиуса, наблюдаются:

- 1) относительно повышенные положительные значения ЭСП – эффект σ -дырки;
- 2) относительно пониженные, быстро стремящиеся к величине 1/2 значения ELF – пониженная вероятность локализации электронных пар;
- 3) пониженные, но положительные значения лапласиана ЭП $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ – относительное истощение ЭП;
- 4) повышенные положительные области одноэлектронного потенциала $P(\mathbf{r})$ – деконцентрация электронов.

Каждая из этих функций по мере удаления от ядра галогена имеет разную скорость изменения значений в направлении продолжения ковалентной связи и ортогонально ей. Однако все эти функции согласованно отражают ослабленное экранирование положительного заряда ядра атома галогена его валентными электронами в той области, которую можно

идентифицировать как фрагмент электронной оболочки галогена, обеспечивающий образование галогенной связи с донором электронов.

1.4. Проблемы учета переноса заряда в комплексах малых молекул с галогенными связями

Существующие ныне основные обобщения, характеризующие свойства галогенных связей, сделаны на основе неэмпирических расчетов комплексов малых молекул путем анализа их электронных и энергетических характеристик.

В 1950-х годах Малликен детально разработал концепцию механизма формирования донорно-акцепторных комплексов, классифицируя их как «внешние» или «внутренние» комплексы [109, 110, 111]. Комплексы, в которых межмолекулярное взаимодействие между донором электронов и акцептором слабые, характеризуются очень небольшим переносом заряда $D \cdots Hal^{\delta+} - Y^{\delta-}$, называют «внешними». Комплексы, в которых перераспределение зарядов велико $D - Hal^+ \cdots Y^-$, называют «внутренними». Концепция «переноса заряда» Малликена, была использована для описания механизма, с помощью которого происходит формирование галогенных связей ХВ.

Сегодня хорошо известны два способа формирования, стабилизации и измерения свойств комплексов малых молекул с галогенными связями. Первый способ предполагает использование низкотемпературных инертных матриц газа [112]. Второй включает в себя быстрое перемешивание в газовой фазе при сверхзвуковом течении сопутствующих компонентов. Этот процесс возможен при умеренном давлении в вакууме [113]. Данные методы стабилизируют невалентные взаимодействия, что позволяет исследовать геометрические и связевые характеристики некоторых малых комплексов методом вращательной спектроскопии. В настоящее время основной опорой при моделировании структур комплексов двухатомных молекул галогенов с органическими основаниями стали работы *Легона с соавт.* [1, 2, 114, 115, 116, 117, 118, 119]. В этих работах собраны обширные экспериментальные данные о геометрии, квадратичных силовых постоянных галогенных связей и долях переноса заряда, извлекаемых их данных вращательной Фурье-спектроскопии в газовой фазе. Силовые постоянные галогенных связей k_{σ} можно получить из экспериментальных данных о центробежных силах на основе схемы Миллена [120], а доля переноса заряда δ [121] может быть определена в рамках модели Таунса-Дэйли [122] из изменений констант квадрупольного ядер-ядерного взаимодействия при вовлечении молекул во взаимодействия и образовании комплекса. Константы квадрупольного ядер-ядерного взаимодействия

устанавливаются экспериментально из сравнения с данными о ядерных константах индивидуальных молекул галогенов. Такой подход возможен, только если атомы имеют ненулевые ядерные квадрупольные электрические моменты, поэтому комплексы, включающие фтор, который не обладает ядерным квадрупольным моментом, здесь не рассматриваются.

В работе [2] обобщены некоторые экспериментально наблюдаемые закономерности изменения прочности комплексов малых молекул $D \cdots \text{Hal}-Y$ с галогенными связями. Установлено, что для серии комплексов, среди которых $D \cdots \text{Cl}_2$, $D \cdots \text{BrCl}$, $D \cdots \text{Br}_2$ и $D \cdots \text{ICl}$, где $D = \text{Ar}$, N_2 , CO , HCN , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , H_2S , NH_3 и PH_3 , в рядах, определяемых донором D , существует зависимость фракции переноса заряда δ_1 от первого ионизационного потенциала донора электронов D . Потенциал ионизации, действительно, замечательно подходит в качестве параметра упорядочения, так как он определяет энергию удаления наиболее слабо связанного электрона. При квантово-химическом моделировании можно ориентироваться на соответствие расчетных данных следующим основным тезисам, которые можно выделить из экспериментальных данных работ Легона. Основные пункты этого обобщения сформулированы в работе [2].

1) Доля переноса заряда δ_1 в таких комплексах очень мала и составляет сотые или десятые от заряда электрона. В частности, для комплексов $D \cdots \text{Cl}_2$, она не превышает величины порядка 0.01 э.

2) Для данного донора электронов D доля переноса заряда δ_1 возрастает в порядке: $\text{Cl}_2 < \text{BrCl} \sim \text{Br}_2 < \text{ICl}$. И этого следует, что перенос заряда усиливается с ростом поляризуемости галогена, выступающего акцептором электронов.

3) Степень переноса заряда от D к $\text{Hal}-Y$ увеличивается с уменьшением потенциала ионизации. Например, значения переноса заряда δ_1 на атом йода ($D \rightarrow \text{I}$) в серии комплексов с молекулой ICl должны соответствовать последовательности изменения энергии ионизации основания-донора: $\text{PH}_3 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}$ [123].

4) Перенос заряда δ_1 на галоген-акцептор Hal должен быть по величине меньше, чем δ_2 – перенос заряда на концевой атом галогена Y в образующемся комплексе $D \cdots \text{Hal}-Y$. Кроме того, величины δ_2 также должны расти с ростом способности центрального атома галогена к поляризации в комплексе, что определяется последовательностью: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

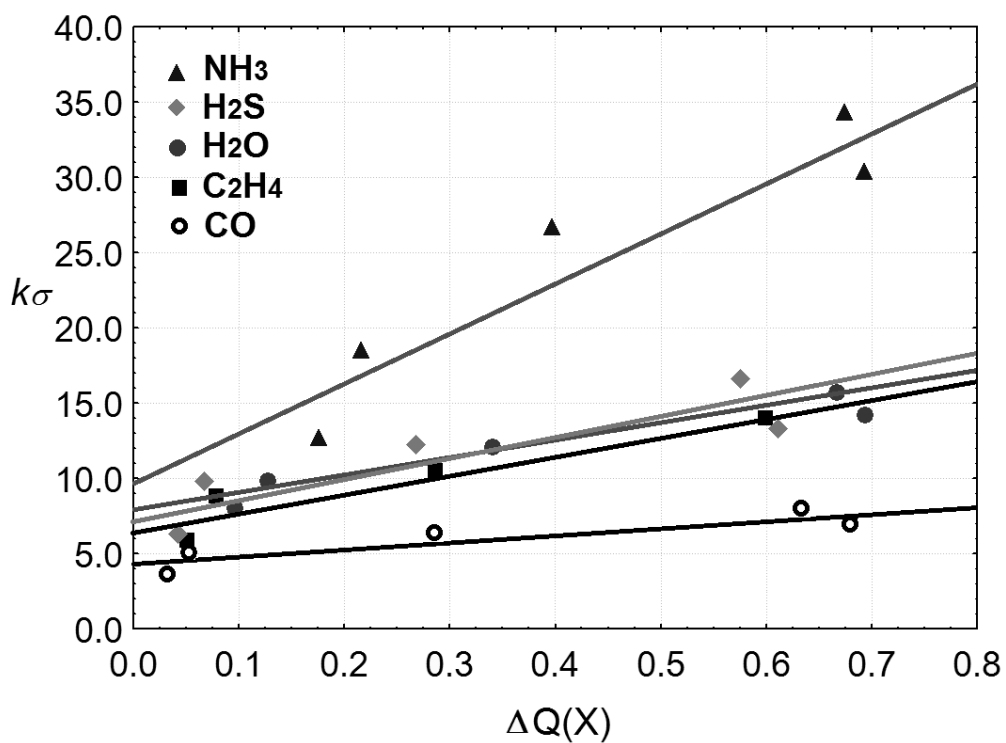
Доминирующий электростатический характер галогенных связей [11, 124] и перераспределение электронной плотности, часто описываемое в терминах «переноса заряда», - важные признаки галогенных связей. И хотя основные движущие силы взаимодействий в молекулярных комплексах с галогенными связями раскрыты в ряде недавних исследований [125, 126, 127], тем не менее, некоторые атрибуты галогенных связей по-прежнему остаются предметом многих дискуссий [86]. В первую очередь, это касается вопросов оценки переноса

заряда. Как отмечено выше, в комплексах с галогенной связью, образуемых, например, молекулой хлора $D \cdots Cl_2$, доля межмолекулярного переноса электронного заряда на атом акцептор не превышает доли процента. В то же время, диапазон изменений величин зарядов атомных бассейнов хлора для комплексов $NH_3 \cdots Cl_2$ и $H_2S \cdots Cl_2$ составляет от 0.004 до 0.041 э (B3LYP/6-311G(d, p)), т.е. несколько завышен [128]. Уточним, что в данном случае для оценки атомных зарядов проводилось интегрирование электронной плотности по атомным бассейнам, ограниченным поверхностью нулевого потока вектора градиента электронной плотности. Т.е. заряды атомных бассейнов вычислялись по Бейдеру [48].

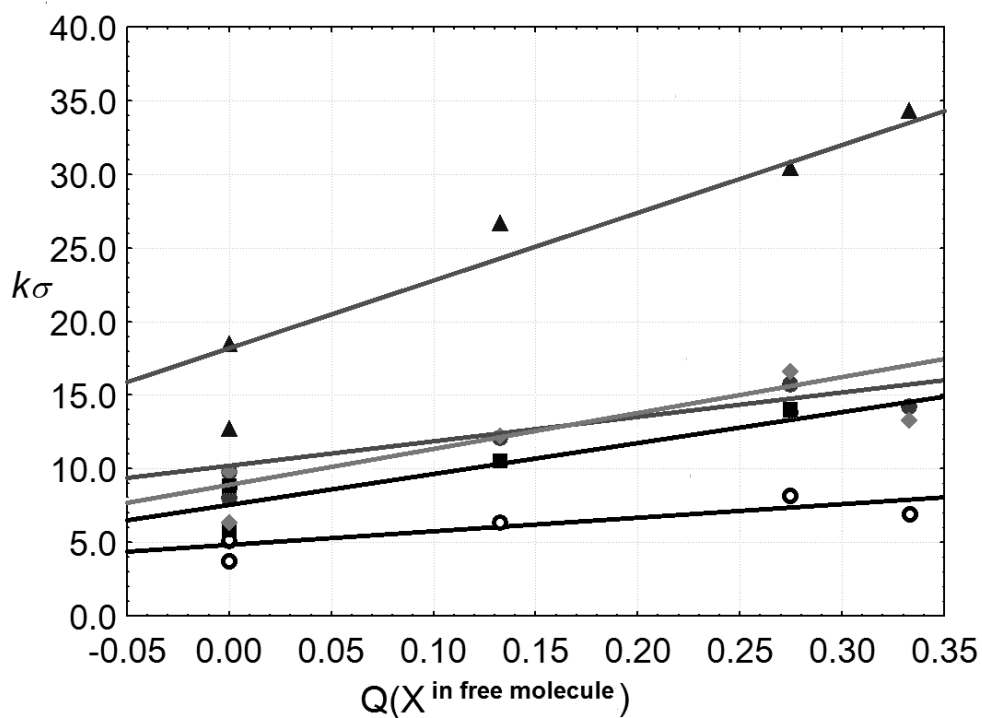
В работе [129] рассматривалась обширная серия комплексов двухатомных молекул галогенов с галогенной связью $D \cdots Hal-Y$, где $D = H_2O, H_2S, NH_3, PH_3$ с использованием модели последовательного переноса заряда [130]. Найдено, что эффект перераспределения ЭП в комплексах может оцениваться как разность зарядов атомов Hal и Y, которая довольно невысока и составляет 0.007 – 0.170 э. Эффект перераспределения заряда авторы связали с энергией взаимодействия, электрическими дипольными моментами соответствующих связей. В работе [131] рассматривались комплексы аммиака с бромзамещенными молекулами $RBr \cdots NH_3$, где установлена линейная корреляция между энергией взаимодействия и разностью атомных зарядов галогенов, а также рассмотрен электростатический потенциал на изоповерхности ЭП, равной 0.002 ат. ед. Перераспределение ЭП оценивалось, исходя из атомных зарядов, рассчитанных с использованием трех подходов: точечных зарядов по Малликену, из анализа орбитальных заселенностей, а также на основе подхода, основанного на аппроксимации значений молекулярного электростатического потенциала [132]. Предпочтение было отдано зарядам, получаемым из анализа орбитальных заселенностей, которые лежали в диапазоне от 0.002 до 0.149 э.

Кроме того, в этой же работе было показано, что перенос заряда зависит от уровня вычисления. Значения, полученные с помощью метода MP2/Lan12DZ и MP2/aug-cc-PVDZ существенно отличаются друг от друга, хоть и обнаруживают высокую корреляцию.

Энергетические характеристики и локальные свойства электронной плотности исследованы *Алькорта* с соавт. [125] для ряда комплексов двухатомных молекул галогенов с помощью QTAIM [48]. Полученные значения изменений зарядов атомных бассейнов $\Delta Q(\Omega)$, которые составляют около 0.16 э в комплексах NH_3 с молекулами ClF или BrF, рассматривались как проявление сильной электронной поляризации. По сравнению с приведенным подходом, NBO анализ галогенных связей, усиленных зарядом, показал [133], что величина среднего переноса заряда от анионов Br^- и CN^- на бромзамещенные молекулы, достаточно мала и составляет 0.013 – 0.067 э. Тем не менее, показано, что эта величина коррелирует с энергией взаимодействия частиц в комплексе.



a)



б)

Рисунок 7. Взаимосвязь между межмолекулярной силовой постоянной галогеной связи k_σ (Н·м⁻¹) и а) изменением заряда атома галогена при образовании галогенной связи по сравнению с изолированной молекулой, $\Delta Q(\text{Hal}^{\text{компл.}})$, б) атомный заряд галогена в свободной двухатомной молекуле галогена [128]

Таким образом, разные подходы, опирающиеся на разные концепции, могут приводить к различающимся количественным оценкам переноса заряда при образовании комплексов с галогенными связями. Кроме того, существуют семантические трудности, порождаемые многозначностью термина «перенос заряда». Такова сложившаяся ситуация, и она требует точности в интерпретации данных и при изложении результатов сравнения силы и характера галогенных связей. Например, для комплексов с галогенными связями нередко встречается оценка «переноса заряда» как разности зарядов изолированных фрагментов по сравнению с таковыми при образовании комплекса. Такую величину правильнее было бы называть *изменением заряда атомов или молекул в комплексе* [125, 129, 133, 131].

Мы выполнили проверку наличия взаимосвязи между изменением заряда галогена $Q(\text{Hal})$ при вовлечении молекулы $\text{Hal}-\text{Y}$ в комплексообразование и прочностью галогенной связи $\text{D}\cdots\text{Hal}$ в ряду комплексов $\text{D}\cdots\text{Hal}-\text{Y}$, где $\text{D} = \text{CO}, \text{HCN}, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3$ $\text{Hal}-\text{Y}: \text{Cl}_2, \text{ClF}, \text{Br}_2, \text{BrCl}, \text{ICl}$. Расчеты были проведены методом B3LYP/6-311G(d, p) [128].

Если предположить, что прочность комплексов, характеризуемая силовой постоянной галогенной связи k_σ , взаимосвязана с величиной изменения заряда атомных бассейнов галогенов

$$\Delta Q(\text{Hal}) = Q(\text{Hal}^{\text{компл.}}) - Q(\text{Hal}^{\text{свободн.}}) \quad (5),$$

то оказывается, что зависимость $k_\sigma - \Delta Q(\text{Hal})$ отражает только тенденцию влияния полярности связи в двухатомной молекуле галогена. Галогенные связи с полярными молекулами $\text{Hal}-\text{Y}$ сильнее, чем с неполярными молекулами Hal_2 , имеющими нулевые атомные заряды в свободном состоянии.

Основным результатом наших наблюдений выступило то, что очень похожие корреляционные зависимости могут быть получены, если вообще не учитывать влияние донора D на атомный бассейн акцептора Hal , т.е. если просто рассматривать заряд атома в свободной двухатомной молекуле галогена $Q(\text{Hal}^{\text{свободн.}})$ (см. рисунок 7).

Рассмотренные примеры показывают, что эффект перераспределения заряда, переносимого на атомы галогенов, не смотря на разнообразие методов и подходов, изменяется в сравнимых диапазонах для сходных систем. Однако одна лишь количественная оценка переноса или изменения заряда не дает исчерпывающих представлений о детальном изменении электронных свойств, происходящих в комплексах с галогенной связью, в особенности, если свойства молекул комплекса сильно варьируются. Об этом свидетельствует отсутствие универсальных количественных зависимостей в рядах соединений, когда варьируются и свойства донора и свойства акцептора. Можно резюмировать, что ни заряд атома галогена, ни

его изменение при комплексообразовании не несут количественной информации о прочности галогенной связи.

Можно предположить, что, наиболее детальное представление о механизмах и направлениях переноса заряда может дать систематический анализ поведения дипольных моментов и, соответственно направлений изменения поляризации в комплексах, которая будет зависеть от поляризационного баланса, возникающего при взаимодействии всех атомов, участвующих в образовании галогенной связи.

1.5 Галогенная связь в сочетании с другими видами нековалентных взаимодействий

Как показывает общий взгляд на практику моделирования нековалентных взаимодействий, сделанные на сегодняшний день выводы для кристаллов и сложных молекулярных систем, как правило, основаны именно на расчетах молекулярных комплексов или димеров [134]. В настоящее время пристальное внимание уделяется множественным, одновременно реализующимся нековалентным взаимодействиям и вопросам их конкуренции [134, 135]. Поскольку за последние годы многие обобщения относительно признаков галогенных связей сделаны на основе неэмпирических расчетов комплексов малых молекул [136, 137], возникает вопрос возможности использования некоторых результатов анализа для интерпретации свойств нековалентных взаимодействий, проявляющихся в кристаллах. Для таких задач требуется, по крайней мере, учет условий одновременной реализации нескольких взаимодействий между двумя или более молекулами. Мы обратим внимание на множественные взаимодействия с участием галогенов в молекулярных комплексах, одно или несколько из которых являются галогенными связями. Важно выделить факторы, отвечающие за их усиление/ослабление в структурах, где они сопровождаются другими нековалентными взаимодействиями, систематизировать информацию о методах и подходах, которые дают наиболее устойчивую оценку силы галогенных связей.

Галогенная связь (ХВ) наиболее часто сравнивается с водородной связью (НВ) Это обусловлено сходством некоторых их свойств: стабилизирующий характер взаимодействий в комплексах и кристаллах, направления относительных сдвигов волновых чисел в колебательных спектрах [138, 127]. Поэтому важно представлять, какое из этих двух взаимодействий – галогенная или водородная связь окажется в наибольшей степени стабилизирующим. Для этого обычно сопоставляются свойства комплексов с одинаковым атомным брутто-составом, но разными типами нековалентного связывания. Например, при рассмотрении гипогалогенидов $\text{Hal}-\text{OH}$, где $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ [139], и сравнении силы их

взаимодействия с основаниями $D \cdots Hal-OH$ и $D \cdots H-OHal$, где доноры – карбонильный кислород, тиокарбонильная сера или азотсодержащие молекулы, был сделан вывод, что доминирование водородной связи $D \cdots H$ над галогенной $D \cdots Hal$ понижается от фтора к йоду. В комплексах азотсодержащих оснований доминирование галогенной связи над водородной возможно, только если галоген – астат. В соединениях формальдегида с гипогалогенидами также наблюдается усиление галогенной связи с ростом атомного номера галогена: галогенная связь начинает доминировать над водородной только в случае йода [136]. В соединениях с тиокарбонильной группой это происходит еще раньше, если галоген – бром [140]. Димеры и тримеры формамида сравнивались с их галогенированными аналогами для изучения эффектов взаимного влияния атомов в циклических системах, включающих взаимодействия: $N-X \cdots N$, $X = H, Cl, Br, \text{ или } I$ [141]. Оказалось, что для циклических димеров и тримеров водородная связь сильнее, чем галогенная, если $X = Cl, Br$, и они почти равны по силе, когда $X = I$. Тримеризация ослабляет водородную и усиливает галогенную связь йода настолько, что взаимодействие $N \cdots I \cdots N$ в тримере становится симметричным. Таким образом, в комплексах с одинаковым атомным брутто-составом и с водородными или галогенными связями, галогенная связь сильнее водородной только тогда, когда галоген, как акцептор электронов, будет иметь достаточную высокую поляризуемость.

Альтернативные нековалентные взаимодействия в структурах с уже сформировавшейся галогенной связью могут носить разнообразный характер: доминировать или быть вторичными. При этом может достигаться либо синергетический эффект взаимного усиления, либо проявляться эффект ослабления галогенной связи. Если альтернативное взаимодействие оказывается ослабляющим, ожидаемым будет снижение энергии стабилизации комплекса по сравнению с энергией комплекса, где эти же молекулы связаны только одной галогенной связью.

Примеры сочетаний иных нековалентных взаимодействий с галогенной связью, иллюстрирует диаграмма на рисунке 8. При этом либо *разные атомы одной молекулы* могут быть вовлечены во взаимодействия разных видов (II, III), либо *один и тот же атом в молекуле донора электронов* (IV, V), либо *атом галогена испытывает сразу несколько межмолекулярных взаимодействий* (VI, I). При этом не рассматриваются гипервалентные состояния галогена, весьма вероятные, например, для атома йода [142].

Алькорта с соавт. в обзоре [135], посвященном преимущественно теоретическим исследованиям множественных взаимодействий, рассмотрели все возможные 15 комбинаций, формируемых пятью видами нековалентных взаимодействий: водородными связями (HB), галогенными связями (XB), гидридными (*hB*), водород-водородными $H \cdots H$ (DHB) и ион- π взаимодействиями. Констатируется, что реальных примеров сосуществования в одном

комплексе двух гидридных « $hB - hB$ », гидридной – водород-водородной « $hB - DHB$ » и двух водород-водородных связей « $DHB - DHB$ » пока не найдено. Также не найдены примеры сочетаний галогенной связи с гидридными « $XB - hB$ » и водород-водородными взаимодействиями « $XB - DHB$ ». Отметим, что свойства взаимодействий, называемых «гидрид-галогенными», которые реализуются, например, во фрагменте $R^{\delta+}-H^{\delta-}\cdots X-R$, где X – галоген, хорошо известны и подробно описаны в работах [143, 144].

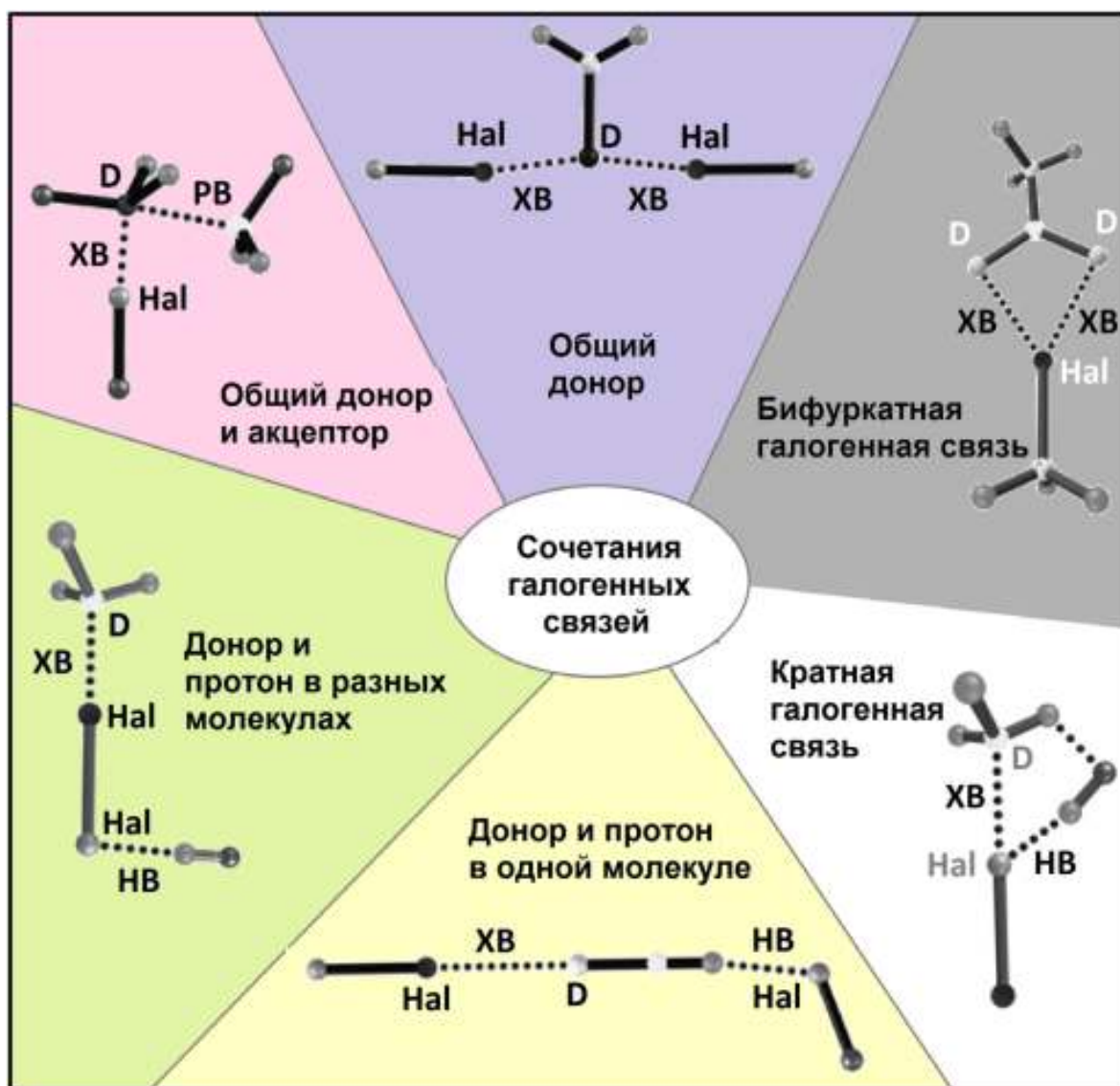


Рисунок 8. Основные комбинации галогенных связей с другими нековалентными взаимодействиями в комплексах двух и трех молекул: XB – галогенная связь, HB – водородная связь, PB – пниктогенная связь, D – атом, донор электронов

Далее проиллюстрированы возможные сочетания разных нековалентных взаимодействий для случаев, когда в качестве рассматриваемой выступает галогенная связь: «XB – HB»; «XB – XB»; «XB – ион-π». Несмотря на большое разнообразие примеров сосуществования галогенной связи XB с другими видами взаимодействий, для случая «XB –

НВ» чаще других отмечается синергетический эффект. В отличие от них, взаимодействия «ХВ – ион-π» могут взаимно ослаблять друг друга.

Водородная связь ХВ – НВ	Гидридная связь ХВ – hB	Водород- водородная связь ХВ – DNB	Галогенная связь ХВ – ХВ	Ион-π взаимодействия ХВ – ион-π
--------------------------------	-------------------------------	---	--------------------------------	---------------------------------------

Чаще других эффекты множественных взаимодействий в комплексах рассматриваются на примере молекул дигалогенов XY, где X, Y = F, Cl, Br и I. Если наиболее поляризуемый атом галогена (X) связан с донором электронов, а другой (Y) участвует в водородной связи как донор электронов (рисунок 9а), то обязательно наблюдается синергетический эффект [138, 145, 146, 147, 148]. Аналогичный эффект выявлен и при оценке взаимного влияния галогенной и пниктогенной P...N связей [149]. Эти связи проявляют синергетический эффект в комплексах YCl...FH₂P...NH₃ (рисунок 9б).



Рисунок 9 – Синергетический эффект а) галогенной и водородной связи в комплексе $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{BrCl}\cdots\text{HF}$, б) галогенной и пниктогенной связи в $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{PH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$. Структуры комплексов взяты из [148, 149], изображение модифицировано: стрелками добавлено направление переноса заряда

Наибольшая стабилизация комплексов наблюдается, когда пниктогенная связь P...N усиливается в присутствии галогенной F...Cl. Согласно расчетам с помощью SAPT, каждая компонента энергии взаимодействия: электростатическая, дисперсионная и индукционная, вносит вклад в обоюдное усиление как галогенной, так и пниктогенной связей. Но преимущественно, стабилизация комплекса осуществляется за счет электростатической компоненты. Конкурентоспособность пниктогенной и галогенной связи может зависеть от заместителей Y = F, CCF, OH, CN, NC [150].



Рисунок 10 – Проявление синергетического эффекта галогенной и водородной связей в тройном комплексе $\text{FCl}\cdots\text{HNC}\cdots\text{BrCl}$, по сравнению с комплексами $\text{FCl}\cdots\text{HNC}$ и $\text{HNC}\cdots\text{BrCl}$. Длины связей приведены в ангстремах. Структуры комплексов взяты из [151]; изображение модифицировано.

В работе [151] сделан вывод, что более сильное нековалентное взаимодействие оказывает влияние на то взаимодействие, которое слабее. Действительно, даже если галогенная связь, образуемая молекулой дигалогена XY , находится на периферии комплекса, а центральная молекула одновременно выступает как донор электронов, так и донор протона (например, в NCH , CNH , FN_2P), то синергетический эффект будет наблюдаться как для XB , так и для HB [147, 148], см. рисунок 10.

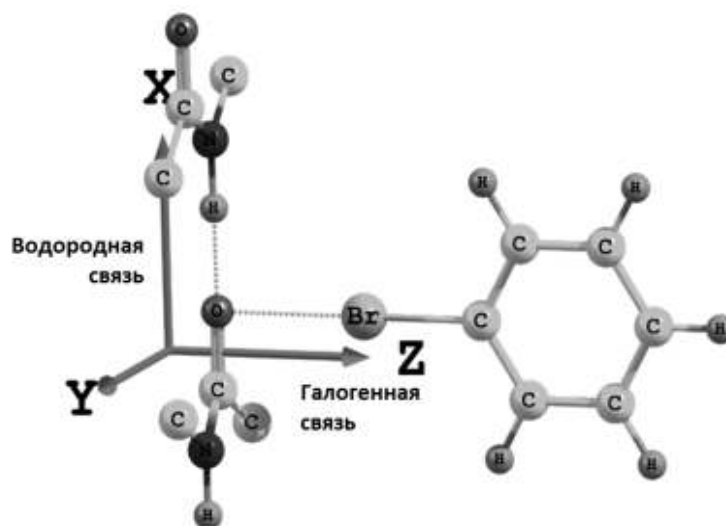


Рисунок 11 – Фрагмент, встречающийся в биологических системах с общим атомом-донором электронов и «перпендикулярной» галогенной связью « hX ». Построено на основе материалов из работы [152]

Структуры, в которых галоген и атом водорода, выступая акцепторами электронной плотности, могут одновременно быть связаны с одним и тем же электронодонорным центром, довольно распространены, например, такие структурные фрагменты встречаются в

биологических системах. Анализ данных банка PDB (Protein Data Bank) [153], показал, что большинство атомов галогенов в белках вовлечено во взаимодействия с карбонильным кислородом [152]. Аминогруппа в белках, как правило, оказывается недоступной для межмолекулярных взаимодействий с образованием галогенных связей.

В работе [154, 155] рассмотрены системы связей с общим атомом – донором электронов и охарактеризована галогенная связь, сосуществующая с водородной. В роли общего электронодонорного центра выступает карбонильный кислород (см. рисунок 11). Из-за перпендикулярной направленности по отношению к двойной связи в карбонильной группе, такая связь получила обозначение « hX » и стала называться «перпендикулярной» [156]. Величина угла $X \cdots O \cdots H$, усредненная по выборке пептидов, для $X = Cl$ составляет $88,3^\circ$; для $X = Br$ – $95,0^\circ$; для $X = I$ – $83,9^\circ$ [154]. Многие авторы подчеркивают важность таких видов связывания, играющих значимую роль в биологических системах [157, 158, 159].

Формирование «перпендикулярной» галогенной hX связи не влияет на энергию взаимодействия в модельных фрагментах пептидов, имеющих водородносвязанный карбонильный кислород. В работе [155] были рассчитаны энергии взаимодействия между двумя молекулами N-этилпропанамида (NEPA) для определения того, являются ли hX связи энергетически независимыми от степени связанности их общего донора – карбонильного кислорода. Для этого рассматривались комплексы с молекулами, связанными водородными связями, в присутствии и в отсутствии hX связи с бромбензолом (B3LYP/6-31G(d)). Также рассчитывалась энергия бромбензола с одной молекулой NEPA в присутствии и в отсутствии второй молекулы NEPA. Сравнение энергетических характеристик привело авторов к выводу, что энергия «ортогональной» галогенной связи « hX » в таких случаях также не будет зависеть от присутствия водородной.

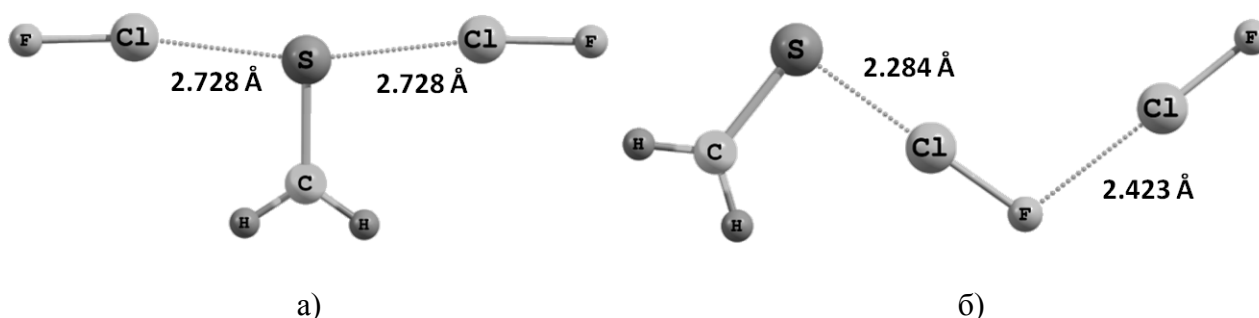


Рисунок 12 – а) Ослабляющий эффект в комплексе с обобществленным донором электронов в комплексе $FCl \cdots (H_2C)S \cdots ClF$ и б) синергетический (усиливающий) эффект с последовательным связыванием в комплексе $(H_2C)S \cdots ClF \cdots ClF$. Структуры комплексов взяты из [138], изображение модифицировано

Системы, в которых наблюдается яркое проявление взаимного ослабляющего эффекта нековалентных взаимодействий, описаны для случаев, где один общий донор электронов образует одновременно две галогенных связи (рисунок 12а). Например, при одновременном парном взаимодействии атома хлора с серой тиокарбонильной группы $\text{Cl}\cdots\text{S}\cdots\text{Cl}$ в тройном комплексе $\text{FCl}\cdots(\text{H}_2\text{C})\text{S}\cdots\text{ClF}$ [138], обе галогенные связи слабее, чем они могли бы быть в бимолекулярном комплексе. Тем более, они слабее в системе, изображенной на рисунке 12а, чем в тримолекулярной системе, изображенной на рисунке 12б, где наблюдается синергетический эффект.

Заслуживает внимания описание галогенных связей в сочетании с различными взаимодействиями ароматических фрагментов (рисунок 13). Наблюдения за конкуренцией между донорами электронов в системах «ХВ – π » / «анион – π » / «НЭП – π » показывают, что ослабляющий эффект в сочетаниях «ХВ – π – анион» и «ХВ – π – НЭП» наблюдается, если у каждого из конкурирующих взаимодействий имеет место общее согласованное направление переноса заряда [160] (рисунок 13а, в). Синергетический эффект для случаев «ХВ – π – анион» или «ХВ – π – НЭП» формируется, если ароматическая система передает электронный заряд от аниона через возникающее сопряжение на галогенную связь [161].

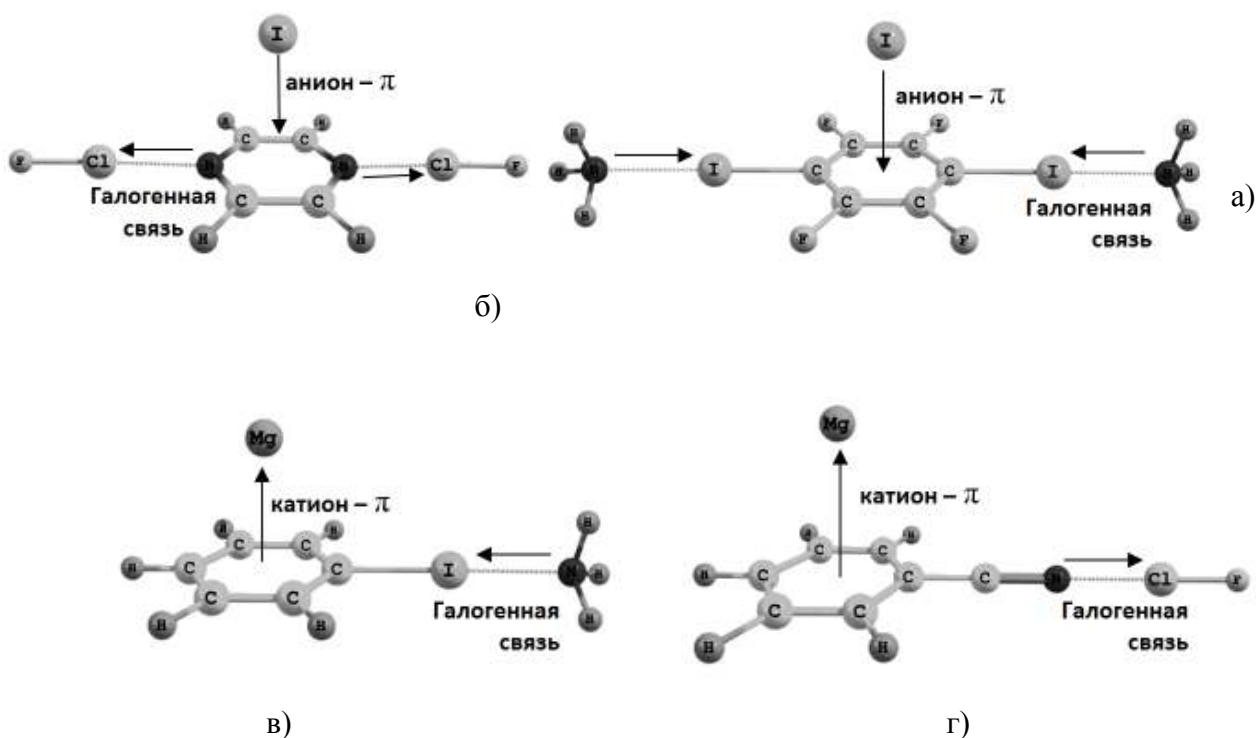


Рисунок 13 – а) Синергетический эффект «ХВ – π – анион»; б) ослабляющий эффект взаимодействий «ХВ – π – анион»; в) Синергетический эффект «ХВ – π – катион»; г) ослабляющий эффект взаимодействий «ХВ – π – катион». Структуры комплексов взяты из [162, 163], изображение модифицировано

Эффекты кооперативности в таких системах как «ХВ – π - π »; «ХВ – катион- π » в последнее время обсуждались довольно часто [162, 163]. Синергетический эффект отмечен, если ароматическая система является донором электронов для галогена и одновременно акцептором электронов для π - π взаимодействий. Ослабляющий эффект проявляется, если в аналогичном случае ароматическая система – акцептор электронов для π - π взаимодействий.

Подводя итог рассмотрению данных о стабилизации молекулярных комплексов, включающих наряду с галогенной водородную, пниктогенную или халькогенную связи, а также при её сочетании со взаимодействиями π -систем и катионов или анионов, можно выделить следующие существенные моменты.

Во-первых, сравнение водородных и галогенных связей между собой в комплексах с одинаковым брутто-составом, показывает, что галогенная связь, как правило, слабее. Однако она может доминировать над водородной связью в условиях усиления её электростатической компоненты за счет высокой поляризации галогена. Появление значительного стабилизирующего энергетического эффекта в таких случаях зависит и от атома-донора электронов.

Во-вторых, галогенные связи в сочетании с другими видами нековалентных взаимодействий: водородной, пниктогенной и др. связями, связей «анион/НЭП – π » и т.д., способны проявлять синергетический эффект в следующем случае: акцептирование электронов за счет галогенной связи должно сопровождаться дальнейшей передачей электронной плотности от галогена на следующий структурный фрагмент.

1.6 Особенности идентификации бифуркатных галогенных связей с множественными взаимодействиями галогена

Известно сравнительно немного исследований галогенных связей в комплексах, когда один атом галогена одновременно вовлечен в несколько разных нековалентных взаимодействий. Это связано с тем, что в отличие от кристаллических структур, для молекулярных комплексов, существующих в растворах, имеются только косвенные экспериментальные данные, индицирующие наличие множественных нековалентных взаимодействий. Обратимся к структурам и свойствам комплексов, в которых один и тот же атом галогена выступает участником галогенной и водородной связи одновременно. Этот случай в нашей классификации описывает сегмент кратных галогенных связей I на рисунке 7 ($D \cdots \text{Hal} \cdots \text{H}$). Пример бифуркатных галогенных связей ($D \cdots \text{Hal} \cdots D$) иллюстрирует сегмент VI на рисунках 7 и 14б.

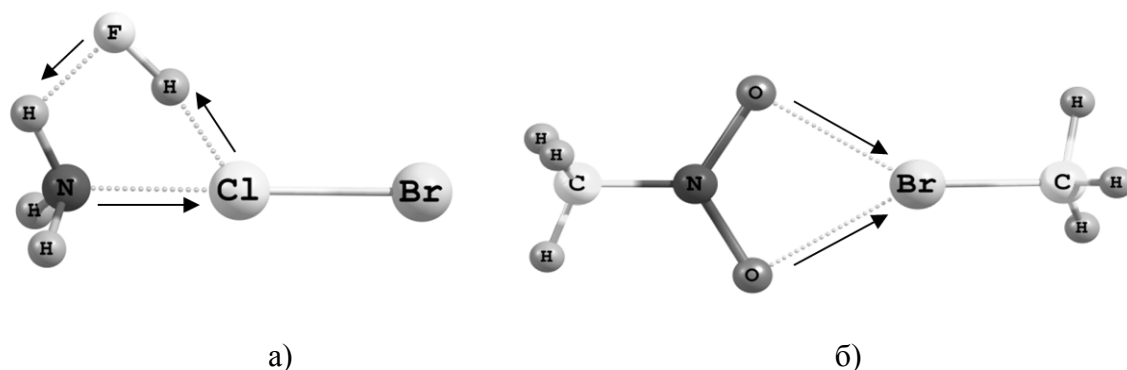


Рисунок 14 – Примеры систем с кратной $D \cdots Hal \cdots H$ (а) и бифуркатной $D \cdots Hal \cdots D$ (б) галогенными связями. Структуры комплексов взяты из [5], изображение модифицировано

Если один и тот же атом галогена в комплексах одновременно вовлечен в несколько нековалентных взаимодействий, то, при условии, что оба центра, взаимодействующие с атомом галогена, находятся в одной молекуле, обязательно образуется циклическая система. Для таких систем отмечено возрастание электронной плотности в области сразу обоих нековалентных взаимодействий. Это согласуется с наблюдениями о росте стабилизации комплексов циклической конфигурации: в таких системах, как правило, отмечается сильный синергетический эффект. Подобный эффект наблюдался для водородных связей в циклических димерах карбоновых кислот [164]. В комплексах вида $H_3N \cdots Hal(Y) \cdots HF$, где $Hal = Cl, Br$, $Y = F, Cl, Br$ [148] образуются две водородных связи и одна галогенная между тремя молекулами, причем галоген участвует одновременно сразу в двух взаимодействиях $N \cdots Cl \cdots H$ (рисунок 14а). Обнаружено, что обе водородных связи $Cl \cdots H$ и $F \cdots H$ проявляют усиливающее действие по отношению к галогенной связи $N \cdots Cl$.

Дезираджу с сотр. первыми обратили внимание на так называемые «раздвоенные» связи, образующиеся в супрамолекулярных синтонах $NO_2 \cdots Hal$ ($Hal = Cl, Br, I$) [5] (см. рисунок 14б). В нашей классификации они выделены в сегмент VI на рисунке 7. Сочетание системного анализа данных Кембриджского Банка Структурных данных CSD [165] и неэмпирических расчетов высокого уровня значительно расширило представления о геометрии взаимодействий $NO_2 \cdots Hal$ [166]. Количественная оценка (MP2/aug-cc-pVDZ) энергии взаимодействий $HalCH_3$ ($Hal = Cl, Br$) с CH_3NO_2 и сравнение прочности комплексов, образованных с помощью ординарных $O \cdots Hal$ и бифуркатных $O \cdots Hal \cdots O$ галогенных связей, были выполнены в работе [167]. Анализ показывает, что комплекс с обычной ординарной галогенной связью $O \cdots Hal$ более стабилен, чем комплекс с кратными взаимодействиями галогена с обоими кислородами нитрогруппы $O \cdots Hal \cdots O$. Анализ данных CSD версий 5.22 – 5.29, проведенный теми же авторами, не выявил ни одной структуры с бифуркатной симметричной связью $O \cdots Cl \cdots O$ для фрагмента $Cl \cdots O_2N$ в кристаллах. Кроме того, «клик»-

синтез серии изомеров с модульным расположением $\text{Br}\cdots\text{O}_2\text{N}$ фрагментов в кристаллах показал, что ни один из изомеров не образует синтонов $\text{O}\cdots\text{Br}\cdots\text{O}$ с «раздвоенными» взаимодействиями [168]. Все эти наблюдения приводят к выводу о том, что бифуркатные галогенные связи должны быть слабее ординарных.

Сравнение показателей основности по шкале иода pK_{B12} для вторичных ($\text{RC}(\text{S})\text{NHR}$) и третичных ($\text{RC}(\text{S})\text{NRCH}_3$) тиокарбамидов [169] показало, что большая основность присуща вторичным амидам. Это объяснено [170] образованием межмолекулярной водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{I}$, которая усиливает галогенную связь $\text{S}\cdots\text{I}$. Разница в показателях основности pK_{B12} при таком усилении может достигать 0.9 единиц.

Эффекты взаимного влияния в системе $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{NO}_2\text{X}\cdots\text{NH}_3$ где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, рассмотрены с позиций конкуренции между двумя электронными реакционными центрами в молекуле NO_2X [99]. Связывание для разных конфигураций этих комплексов реализуется через σ - и π -дырки, имеющие в молекуле NO_2X выраженный характер. Найдено, что галогенная связь $\text{N}\cdots\text{X}$ ослабляется при взаимодействии неподеленных электронных пар молекул NH_3 как с σ -дыркой галогена, так и с π -дыркой в молекуле NO_2X . Так же установлено, что взаимодействие $\text{НЭП}(\text{NH}_3) \rightarrow \sigma\text{-дырка}(\text{X})$, где рассматривается σ -дырка галогена (рисунок 15а), сильнее, чем аналогичное связывание $\text{НЭП}(\text{H}_3\text{N}) \rightarrow \pi\text{-дырка}(\text{NO}_2)$, осуществляющееся посредством π -дырки на атоме азота во фрагменте NO_2 . Синергетический эффект двух взаимодействий в комплексе появляется, если взаимодействие $\text{НЭП}(\text{H}_3\text{N}) \rightarrow \pi(\text{NO}_2)$ заменить на водородную связь $\text{H}_2\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$ (рисунок 15б), то есть, если направление переноса заряда сформируется таким образом, чтобы он мог «циркулировать» в одном направлении от доноров к акцепторам. Отличие конфигурации комплекса «б» от конфигурации «в» на рисунке 15 заключается в том,

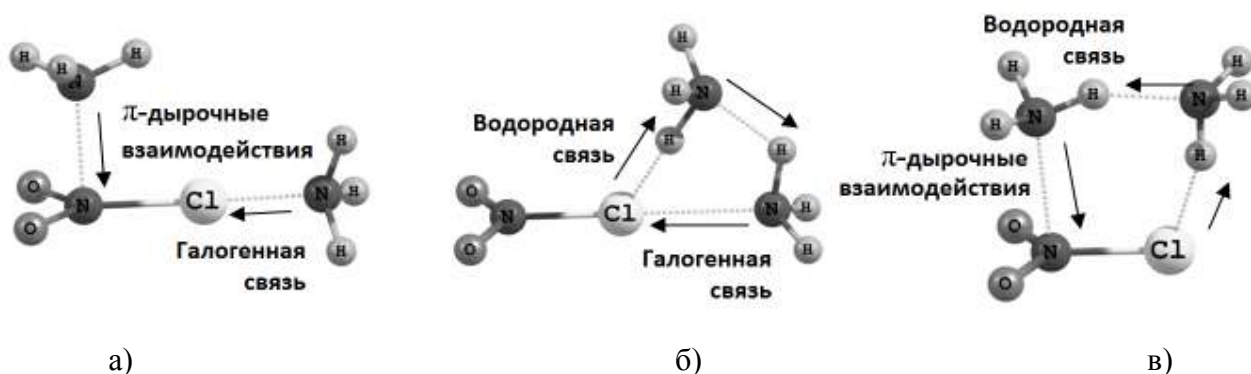


Рисунок 15 – Галогенные, водородные и π -дырочные взаимодействия в комплексах $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{NO}_2\text{Cl}\cdots\text{NH}_3$ разной конфигурации. Структуры комплексов взяты из [99], изображение модифицированы

что в первом случае галоген X выступает одновременно как электрон-донорной, так и электрон-акцепторной группой, и в этом случае достигается наибольшая стабилизация комплекса (за исключением случая $X = Cl$).

Дать оценку силе межмолекулярных взаимодействий с участием молекулярного йода позволяют методы, лежащие в основе определения показателей pK_{BI_2} [171, 41]. Шкала основности по йоду в последнее время стала популярной, например, продемонстрирована возможность ее применения для оценки силы взаимодействий с йодсодержащими молекулами в кристаллах [172]. В работе [41] сравниваются значения pK_{BI_2} для 2-аминопиридина (2,45) и его метилированного аналога N,N-диметил-2-аминопиридина (0,95). Разница в 1,50 единиц pK_{BI_2} частично отнесена за счет стерического эффекта в N,N-диметил-2-аминопиридине. Однако, для 2-метилпиридина ($pK_{BI_2} = 2,35$) и 2-изопропилпиридина ($pK_{BI_2} = 1,65$) стерический эффект оценивается в 0,70 единиц pK_{BI_2} . Чтобы прояснить происхождение остающихся 0,80 единиц, авторы исследовали влияние $N-H \cdots I$ водородной связи на усиление галогенной связи $N-H \cdots I$. Были установлены сравнительно высокие величины электронной плотности в критических точках связей $H \cdots I$ согласно QTAIM, и с помощью NBO анализа установлен перенос заряда 0,03 э от йода на разрыхляющую орбиталь связи $N-H$ $n(I) \rightarrow \sigma^*(N-H)$, рассчитана величина энергии стабилизации второго порядка: $E^{(2)} = 3,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Все эти данные подтверждают синергетичность данных взаимодействий и объясняют количественные различия в основности усилением нековалентных взаимодействий йода в 2-аминопиридине.

Изучение галогенных связей в биологически важных системах азотистых оснований, показывает, что такой же вид галогенной связи, сопровождающейся водородной связью $N \cdots Br \cdots H$, встречается в комплексах аденина с 5-бромурациллом, обладающим мутагенной активностью. Атом Br взаимодействует азотом либо в положении N^1 , либо в положении N^7 пуринового цикла и водородом аминогруппы. Энергия взаимодействия в таких комплексах, полученная авторами [173] с помощью неэмпирических расчетов, невысока и варьируется от $-11,4$ (HF/6-311G(d, p)) до $-24,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (MP2/6-31G(d, p)).

Галогенные связи йода в комплексах с N-гетероциклами, имеющими стерические затрудненные подходы к основным центрам – атомам азота, а также бифуркатные связи с множественными невалентными взаимодействиями йода $N \cdots I \cdots N$ обсуждаются в работах [174, 175]. В этих исследованиях подчеркивается ослабляющий эффект двух близко расположенных донорных центров, проявляющийся в снижении силы галогенных связей, если осуществляется связывание сразу с двумя близко расположенными донорными центрами.

При исследованиях свойств бифуркатных галогенных связей, привлекает внимание основание с двумя близко расположенными электрон-донорными центрами: 1,10-фенантролин ($pK_{BH^+} = 3,10$), он является гораздо лучшим акцептором водородной связи, чем пиридин (pK_{BH^+}

= 1.86) см. рисунок 16. Однако, как акцептор галогенной связи, 1,10-фенантролин ($pK_{B12} = 1,91$) слабее пиридина ($pK_{B12} = 2.22$) [171]. В основе объяснения этого эффекта может лежать сравнение энергии Гиббса для комплексов, вычисляемой по уравнению ее взаимосвязи с показателями основности [41].

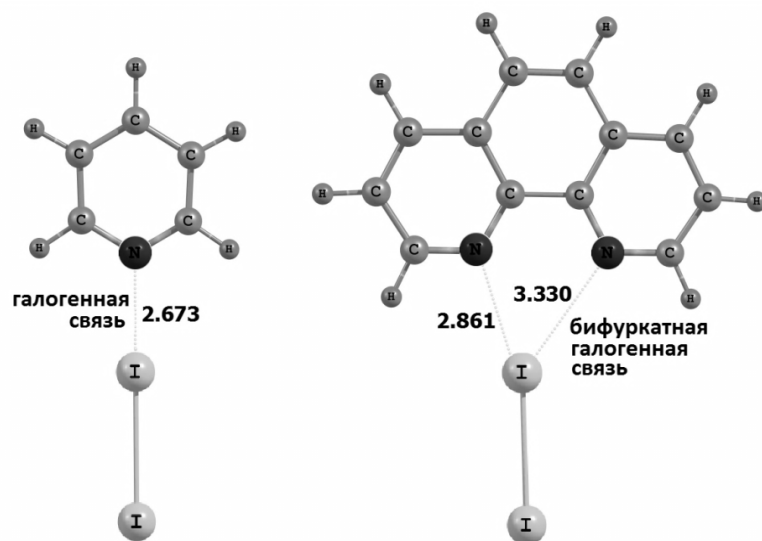


Рисунок 16 – Пример одинарной и бифуркатной галогенной связи ($N \cdots I \cdots N$)
Структуры комплексов взяты из [174], изображение модифицировано

Рассмотренные в этой работе длины галогенных связей $N^1 \cdots I \cdots N^{10}$, электронная плотность в критических точках связей, перенос заряда и энергии стабилизации второго порядка для $n(N) \rightarrow \sigma^*(I-I)$ из NBO-анализа показывают, что взаимодействия в таком комплексе идентифицируются как две неравноценные связи. Более сильная $N^1 \cdots I$ связь сопровождается более слабым $N^{10} \cdots I$ взаимодействием. Найдено, что значения энергий стабилизации второго порядка для двух разных атомов азота различается в десять раз. Показано, что перекрывание НЭП основания и $\sigma^*(X-Y)$, разрыхляющих орбиталей при нелинейной (угловой) ориентации связей йода относительно пиридинового азота сильно ослабляется. В подобной системе, в кристаллическом состоянии, в комплексе 1,4-дйодтетрафторбензол – 1,10-фенантролин расстояния $N^1 \cdots I$ и $N^{10} \cdots I$ также существенно различаются [174, 175].

Важно отметить, что близость двух неподеленных пар азота в таких структурах, как 1,10-фенантролин, создает в области между атомами N^1 и N^{10} очень низкий отрицательный электростатический потенциал на поверхности электронной плотности, близкой к ван-дер-ваальсовому радиусу. Экстремальные значения потенциала в области двух атомов азота составляют $V_{\min}^S = -246.8$ кДж·моль⁻¹. Для пиридина с его одной неподеленной электронной парой обнаруживается минимум глубиной всего лишь -159.0 кДж·моль⁻¹. Эти данные противоречат величинам показателей основности по шкале молекулярного йода, которые

приведены выше. Они свидетельствуют о том, что молекулярный электростатический потенциал не для всех объектов способен выступать единственным и самодостаточным дескриптором силы связывания в молекулярных комплексах, как это утверждалось в литературе [**Ошибка! Закладка не определена.**].

Теоретические расчеты комплексов 1,4-диiodтетрафторбензола с 1,10-фенантролин-5,6-дионом, 4,4',6,6'-тетраметил-2,2'-бипириридином с использованием метода B97D/TZVP, показали, что эти системы – хорошие кандидаты для формирования бифуркатных галогенных связей [176]. Можно наблюдать геометрию структур комплексов с симметричными и асимметричными бифуркатными галогенными связями $N \cdots I \cdots N'$. Для асимметричных комплексов, например, 4,5-диазафлуорен-9-она с йодом, одна из связей $N \cdots I$ длиннее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов на 0.17 Å. В отличие от них, симметричные структуры по данным анализа гармонических колебаний характеризуются наличием одной мнимой частоты, т.е. не отвечают равновесному состоянию. Однако возможность существования синтонов $N \cdots I \cdots N'$ в кристаллических структурах подтверждена синтезом двух ко-кристаллов, которые содержат симметричные бифуркатные галогенные связи.

Общие выводы по ГЛАВЕ 1

1. Современные исследования структурной организации и характеристик электронной плотности галогенсодержащих соединений показывают, что типичные галогенные связи в молекулярных комплексах и кристаллах идентифицируются взаимосогласованной ориентацией локальных областей концентрации и децентрации электронной плотности взаимодействующих атомов. Для этого используются такие функции, как лапласиан электронной плотности, функция локализации электронов, молекулярный электростатический потенциал и одноэлектронный потенциал. *Все эти функции согласованно отражают анизотропию ЭП атома галогена, приводящую к ослаблению экранирования положительного заряда ядра галогена валентными электронами на продолжении образованной им ковалентной связи, в той области, которую можно идентифицировать как фрагмент электронной оболочки атома галогена, обеспечивающий образование галогенной связи с донором электронов.*

2. Химические системы с галогенными связями могут сочетать в себе эффекты взаимного влияния альтернативных нековалентных взаимодействий, таких как водородная, пниктогенная, халькогенная связи и др. Поэтому описание таких систем может претендовать на полноту лишь в том случае, если оно включает рассмотрение влияния конкуренции или эффектов кооперативности множественных нековалентных взаимодействий в системе.

3. Среди теоретических методов исследования, основанных на анализе электронной плотности, таких как QTAIM, NCI, IQA, не существует единственного подхода, в рамках которого было бы возможно исчерпывающим образом описать всю полноту свойств галогенных связей. Сравнение и количественная оценка характеристик галогенных связей в условиях множественных сопоставимых по силе нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах наталкивается на проблемы, обусловленные, с одной стороны, индивидуальными особенностями химического строения, с другой – потребностью обоснованного выбора инструментов и грамотной комбинации новых количественных методов моделирования. Это остается актуальной задачей, требующей решения.

4. Традиционно сложившаяся терминология, используемая при описании характеристик галогенных связей, например, «перенос заряда», не передает многообразие тонких эффектов, сопровождающих их формирование. К тому же, использование принципиально разных схем разложения энергии на составляющие компоненты в *орбитальных* и *атомистических* подходах, часто приводит к семантическим трудностям при использовании созвучных понятий, имеющих разное физическое наполнение. Ситуация требует от исследователей точности при использовании терминологии разных подходов и аккуратности при интерпретации результатов сравнения.

Перечисленные положения позволяют очертить круг нерешенных задач в области установления принципов структурной организации галогенсодержащих соединений, которым посвящена данная диссертация. Эти задачи сформулированы ниже и их решению посвящены соответствующие главы. Решение этих задач позволит осуществлять прогноз физико-химических характеристик, таких, как показатели основности новых соединений, силовые постоянные галогенных связей, открывает новые пути в планировании синтезов на основе полийодидов. Полученные представления полезны и могут использоваться в области хемоинформатики, а также при построении структурных моделей для направленного генерирования новых кристаллических структур с требуемыми свойствами.

1) Анизотропия молекулярного электростатического потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности галогенсодержащих молекул является свойством, которое удобно использовать *только в априорных оценках* потенциальной способности галогена участвовать в галогенной связи. В случаях, когда галогенная связь уже образовалась, использование одного лишь молекулярного электростатического потенциала недостаточно для наглядной оценки характера взаимодействий. Поэтому требуется поиск новых функций и развитие новых инструментов для сравнительного и количественного описания систем с уже образовавшимися галогенными связями. Поиску новых инструментов в идентификации типичных галогенных связей в комплексах и кристаллах посвящены, соответственно, главы 5 и 7.

2) Субатомный уровень описания свойств галогенных связей в ряду от хлора до йода требует надежных методов моделирования структуры и возможности континуального представления электронной плотности. Расчеты систем, включающих атомы Вг и I должны проводиться с учетом релятивистских эффектов. При использовании для этого остовных псевдопотенциалов может нарушаться непрерывность в области сшивки остовной и валентной частей атомных орбиталей, что может ограничить применимость методов, основанных на ЭП и ее производных. Исследованию практики расчетов галогенсодержащих соединений методом Кона-Шэма с различными обменно-корреляционными функционалами в разных базисных наборах, в том числе, учитывающих эффекты релятивизма для атома йода, посвящена глава 2.

3) Поиску новых количественных дескрипторов субатомного уровня, позволяющих количественно описать прочность связывания в молекулярных комплексах с множественными взаимодействиями галогенов, посвящены главы 3 – 5.

4) Линейная взаимосвязь между локальными плотностями кинетической или потенциальной энергии в критических точках электронной плотности и энергией водородной связи $E_{\text{НВ}}$ широко применяется для оценок энергий любых атомных контактов, зачастую без должной параметризации. Установлению возможности использовать такую взаимосвязь в оценке энергии галогенной связи, а также процедурам параметризации модели и проверки её прогностической ценности посвящена глава 2 и 3.

5) Сравнению методов QТАИМ и NCI, основанных на анализе электронной плотности, для идентификации множественных нековалентных взаимодействий галогенов и выявления пустот упаковки и областей стерических напряжений в кристаллах посвящена глава 6.

6) Главы 6 и 7 иллюстрируют применение новых разработанных дескрипторов субатомного уровня для идентификации галогенных связей. Рассмотрены нековалентные взаимодействия в богатых функциональными свойствами кристаллах галогентринирометанов, аналогах высокоэнергетических материалов, находящихся в фокусе многих современных исследований и отличающиеся сложностью (множественностью) как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий между галогеном и атомами кислорода $\text{Hal}\cdots\text{O}$. Седьмая глава посвящена кристаллам органических олиго- и полийодидов, обладающих выраженной гетеродесмичностью, высокой степенью иодагрегации и множественными взаимодействиями атома иода, среди которых структурообразующая роль принадлежит галогенным связям. Потенциальная практическая полезность этих соединений заключается в их способности служить активными йодофорами, а также анионными рецепторами.

ГЛАВА 2. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ ЙОДА НА ОСНОВЕ ЛОКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

2.1 Успехи и проблемы использования локальных свойств ЭП в оценке энергии нековалентных взаимодействий

Распределение электронной энергии по молекуле принято выражать с помощью функции плотности, приходящейся на единицу объема. Плотность кинетической энергии определяется неоднозначно. Одноэлектронная плотность кинетической энергии $k(\mathbf{r})$, отвечающая оператору кинетической энергии электронов в уравнении Шредингера определяется как

$$k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 \left\{ \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \varphi_i(\mathbf{r}_i') \right\} = \frac{1}{2} \sum_i n_i \nabla \varphi_i^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \varphi_i(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (6).$$

Кроме того, плотность кинетической энергии $k(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ можно представить в виде суммы *положительно определенной* во всем пространстве плотности кинетической энергии $g(\mathbf{r})$, ($g(\mathbf{r}) > 0$) и одноэлектронного лагранжиана электронной плотности $-\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$. Тогда плотность электронной энергии $h(\mathbf{r})$ будет равна плотности кинетической энергии электронов, взятой с обратным знаком $h(\mathbf{r}) = -k(\mathbf{r})$ или $h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})$

Плотность потенциальной энергии $v(\mathbf{r})$ электронов есть сумма вкладов потенциальной энергии притяжения электронов и ядер, парного электронного отталкивания, отталкивания ядер:

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_A \rho(\mathbf{r}) \frac{Z_A}{\mathbf{r} - \mathbf{R}_A} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7).$$

Локальная форма теоремы вириала [48] имеет вид:

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

Она обычно используется для оценки плотности потенциальной энергии $v(\mathbf{r})$ быстрым и недорогим способом.

Моделирование распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в кристаллах принято производить для получения информации о химической связи и молекулярных взаимодействиях. Как известно, силы межмолекулярных взаимодействий обусловлены классическими электростатическими силами между полным распределенным зарядом взаимодействующих молекул или ионов. Прогресс в развитии методов прецизионного рентгеноструктурного анализа сделал экспериментально доступной распределение зарядовой плотности в кристаллах и породил надежду, что экспериментально извлекаемая электронная плотность обеспечит количественное описание межмолекулярных взаимодействий. Авторы работы [177] отмечают,

что эта надежда не была полностью напрасной, но первоначально ожидаемые точные энергетические оценки на основе экспериментальной плотности заряда до поры до времени остаются еще востребованными. Изучению энергий взаимодействия между молекулами в кристаллах посвящены работы *Гавеззотти* [178, 179], *Спакмана* [180], *Коппенса* [181].

С фундаментальной точки зрения, точное предсказание энергий межмолекулярных взаимодействий подразумевает знание функционала полной плотности энергии. Кроме того, необходима достаточно высокая точность в определении электронной плотности, чтобы обеспечить разумные ответы для крошечных энергий, возникающих при слабых межмолекулярных взаимодействиях. Поэтому практические подходы к оценке межмолекулярных сил из экспериментальных данных об электронной плотности обычно требуют дополнительной информации, получаемой из расчета электронной структуры. Это необходимо, чтобы иметь полное выражение энергии для неэлектростатического вклада. Особенно тонкий момент заключается в том, чтобы найти соответствующие параметры ван-дер-ваальсовых взаимодействий, которые совместимы с предположительно точным вкладом электростатической энергии, выделяемой из экспериментально получаемой плотности заряда. Другая сложность заключается в правильной оценке энергии индукции или поляризации при отсутствии экспериментальных представлений о неполяризованном распределении заряда. Эта проблема не может быть решена без точных квантово-химических расчетов, которые обеспечивают правильный выбор системы отсчета.

Оценка энергии взаимодействия в молекулярных комплексах, сформированных двумя и более молекулами, в общем случае является доступной и легко извлекаемой величиной из прямого квантово-химического расчета: она может быть вычислена как разность энергий комплекса и составляющих его компонентов. В отличие от изолированных комплексов, энергия взаимодействия между молекулами, связанными галогенной связью в кристаллах, не может быть получена на основе разностного подхода. Поэтому использование методологии SAPT [42, 182, 44] и SAPT-DFT [45, 46] возможно только для оценок энергии взаимодействия в комплексах и агломератах молекул. Методология IQA также не подходит для определения энергетических характеристик в кристаллах. В последнем случае ограничения вызваны отсутствием программного продукта с реализацией данного метода для периодических систем. Однако, воплощение методологии IQA, опирающейся на вычисления двухэлектронной матрицы плотности, потребовало бы для огромных временных затрат для кристаллических систем даже при использовании современных технологий параллельных вычислений.

Среди современных инструментов количественного анализа геометрии и энергии межмолекулярных взаимодействий в молекулярных и кристаллических системах можно выделить квантово-химические методы, основанные на QTAИМС – квантовой теории атомов в

молекулах и кристаллах [48, 103]. Эта теория рассматривает связанные атомы в молекулах и кристаллах и взаимодействия между ними в рамках анализа градиентного поля и лапласиана электронной плотности, а также локальных значений потенциальной и кинетической энергии в критических точках (КТ) связей, отвечающих межатомным взаимодействиям. *Гавеззотти* [183] недавно подчеркнул достоинства анализа энергетических характеристик межмолекулярных взаимодействий по сравнению с геометрическим подходом. В этой же работе отмечено, что установление количественных корреляций между QТАИМС характеристиками и энергиями взаимодействий между межмолекулярными фрагментами, получаемыми неэмпирическими квантово-химическими методами, остается актуальной задачей.

Для анализа межатомных и межмолекулярных взаимодействий может также использоваться методология QТАИМ [48], которая основана на топологическом анализе электронной плотности. Рассмотрим известные косвенные методы оценки энергии галогенных связей в кристаллах. Прежде всего, к таковым относятся походы, основанные на корреляциях вычисляемых локальных свойств электронной плотности или ее функций. Отметим, что электронная плотность в критических точках связей $\rho(\mathbf{r}_b)$ была первым свойством, которое сопоставили с энергией водородной связи [77]. Их взаимосвязь была проанализирована для многих типов взаимодействий.

Теоретическая электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ позволяет получить топологические и энергичные свойства из расчетной волновой функции, а экспериментальный подход имеет доступ к топологии $\rho(\mathbf{r})$, получаемой в ходе мультиточечного уточнения. Поэтому оценку локальной электронной плотности кинетической энергии $g(\mathbf{r})$ для замкнутых оболочек удобно выражать в терминах ЭП и её градиента, что основано на полуклассическом уравнении Томаса-Ферми [184] с градиентными квантовыми поправками [185, 186] (в ат. ед.)

$$g(\mathbf{r}) = 3/10(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} + 1/72[(\nabla^2\rho(\mathbf{r}))^2/\rho(\mathbf{r})] + 1/6\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \quad (9)$$

Значения $g(\mathbf{r})$ оцениваемые по формуле F007 демонстрируют хорошее согласие с расчетами, выполненными методом Хартри-Фока для расстояний 0.5 – 2.1 Å от атомных ядер, где отклонения находятся в пределах 4% [187]. В то время как выражение (7) красиво работает для замкнутых оболочек, для открытых оболочек оно дает грубые значения. Тем не менее, благодаря QТАИМ и возможностям оценки $g(\mathbf{r})$ открылись новые перспективы для анализа межмолекулярных взаимодействий в комплексах и кристаллах. В критических точках связей (КТС), где градиент $\nabla\rho(\mathbf{r}_b) = 0$, согласно локальной форме теоремы вириала, для оценок межмолекулярных взаимодействий также становятся доступны значения плотностей полной электронной и потенциальной энергии.

Однако, такой подход наталкивается на другого рода ограничения, вызванные необходимостью прибегать к эмпирическим параметрам в потенциалах, используемых для оценки энергии взаимодействия.

Наряду со значениями $g(\mathbf{r}_b)$ и $v(\mathbf{r}_b)$, вычисляемыми для водородных связей $O\cdots H$, могут быть рассмотрены расчётные энергии диссоциации D_e для водородно-связанных комплексов в газовой фазе. По аналогии с $g(\mathbf{r}_b)$ и $v(\mathbf{r}_b)$, энергии диссоциации D_e могут быть описаны с помощью простой экспоненциальной функции:

$$D_e = a_{De} \cdot \exp[-b_{De} \cdot d(O\cdots H)] \quad (10),$$

где $a_{De} = 23 \cdot 10^3$ кДж·моль⁻¹ и $b_{De} = 3.54$ Å⁻¹. В работе [177] авторы признают, что не просто преодолеть концептуальную пропасть между локальными и интегральными свойствами, однако, они обосновывают феноменологическую взаимосвязь между $v(\mathbf{r}_b)$ и D_e тем, что плотность потенциальной энергии связана с концентрацией заряда между ядрами и может отвечать за усиление взаимодействия. Используя подгоночную функцию, можно получить аналогичное выражение для D_e :

$$D_e = v(\mathbf{r}_b) (a_{De}/a_{vb}) \exp[(b_{vb} - b_{De}) \cdot d(O\cdots H)] \quad (11).$$

Интересно, что в ряду водородных связей подгоночный параметр a_{De} оказывается очень близок к a_{vb} , поэтому эквивалентные показательные функции могут использоваться без статистически значимого изменения. Новый предэкспоненциальный параметр: $a_v = 50.0 \cdot 10^3$ кДж·моль⁻¹·бор⁻³ и $a_{De} = 25.31 \cdot 10^3$ кДж·моль⁻¹, $b_{De} = b_v = -3.6$ Å⁻¹. Эта процедура указывает на пропорциональные отношения между энергией водородной связи ($E_{HB} = -D_e$) и плотностью потенциальной энергии в критической точке связи $v(\mathbf{r}_b)$, при этом постоянную удобно выражать в атомных единицах объема. Таким образом, для вычислений энергий водородных связей E_{HB} возможно использовать плотность потенциальной энергии $v(\mathbf{r}_b)$ в КТ водородной связи (HB) [78]:

$$E_{HB} = -D_e = 1/2 v(\mathbf{r}_b) \quad (12).$$

Линейный характер зависимости $E_{HB} = f(v(\mathbf{r}_b))$ сохраняется и для водородных связей, когда в качестве донора ЭП выступает атом фтора [188]. Аналогичная феноменологическая зависимость для $H\cdots F$ взаимодействий, однако, имеет иной коэффициент пропорциональности между E_{HB} и $v(\mathbf{r}_b)$, который был установлен равным 0.42 [189].

Дальнейшие исследования показали, что [190], что и другие свойства ЭП в КТ могут быть использованы для оценки E_{HB} , по крайней мере, когда эти свойства количественно взаимосвязаны между собой, что проанализировано в работе [191]. Линейный характер такой

зависимости сохраняется и для взаимодействий, если донором электронной плотности является атом фтора $F \cdots H$ [188]. Применение простой линейной зависимости для оценки энергии контакта, когда аргументом функции выступает локальное свойство электронной плотности, быстро получило свое распространение в работах *М. Антипина и К. Лысенко с соавт.* [192, 193, 194, 195], а линейная корреляция стала использоваться для оценок самых разных нековалентных взаимодействий по типу закрытых оболочек, как в комплексах, так и в кристаллах. Среди прочих, здесь можно привести представляющие интерес примеры обсуждения взаимодействий между атомами галогенов, подходящие под определение галогенной связи.

Авторы работы [133] обсудили характеристики взаимодействий между молекулами бромзамещенных углеводов и бромид-анионами $R-Br \cdots Br^-$, которые получены с помощью метода MP2. Как показывают результаты этой работы, отдельное рассмотрение систем с заряженными фрагментами также дает линейную зависимость энергии взаимодействия от квантово-топологических параметров $g(\mathbf{r}_b)$ и $v(\mathbf{r}_b)$. Диапазон изменений энергий взаимодействий в этом случае составил от -4.0 до -50.0 кДж·моль $^{-1}$. Энергии галогенных связей оценивались исходя из свойств электронной плотности, полученной в ходе прецизионного рентгеноструктурного анализа. Вычисленные с использованием уравнения [78] энергии контактов с участием атома йода составили от -7.5 до -73.5 кДж·моль $^{-1}$ для взаимодействий $O \cdots I$ в кристалле α - HIO_3 [196] и -20.0 кДж·моль $^{-1}$ для взаимодействия $I \cdots I$ в кристалле иодида N-метилпиразина с молекулярным иодом [197]. При описании взаимодействий $O \cdots Cl$ и $Cl \cdots Cl$, $F \cdots Cl$, $F \cdots F$ в кристаллах галогензамещенных ароматических соединений, авторы [196, 198] также активно использовали локальные свойства расчетной и экспериментальной электронной плотности.

Дальнейшие исследования показали, что и другие свойства электронной плотности в критической точке связи могут быть использованы для оценки энергии контактов, по крайней мере, тогда, когда эти свойства количественно взаимосвязаны между собой [199, 191, 190]. Плотность кинетической энергии g_b авторы [190] назвали весьма подходящей для оценки энергии взаимодействия в широком диапазоне. Эти же авторы делают заключение, что простая зависимость энергий связей от свойства ЭП в КТ может быть использована для любого ряда взаимодействий по типу закрытых оболочек. Однако подчеркивается, что использование такого подхода для оценки силы водородных связей возможно, если не включать в общий ряд очень сильные и слабые взаимодействия. В работе [200] авторы приходят к выводу, что вычисляемая плотность кинетической энергии для контактов более точно описывает экспериментально наблюдаемые величины энергий сублимаций в кристаллах и хорошо согласуется с энтальпией образования водородной связи, рассчитываемой по уравнению Иогансена [201]. В

рассматриваемом ряду контактов $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ в кристаллах, выбранном авторами [202] для анализа, нет разделения между разными типами взаимодействий галогенов, определяемых геометрией их контактов (взаимодействия галогенов Тип I и Тип II по классификации [4]). В этой работе показано, что для оценки энергии контактов $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ в рамках представленной выборки может быть использована единая линейная зависимость [190]:

$$E_{\text{НВ}} = 0.4297 \cdot g(\mathbf{r}_b) \quad (13).$$

Утверждается, что такая параметрическая зависимость применима как для ван-дер-ваальсовых взаимодействий галогенов, так и для связей, попадающих под определение галогенных. Тем не менее, параметры наблюдаемой линейной взаимосвязи расчетных энергий взаимодействия и квантово-топологических характеристик $g(\mathbf{r}_b)$ и $v(\mathbf{r}_b)$ в системах с невалентными взаимодействиями для разных типов контактов не универсальны и требуют определения областей своей применимости. Характер таких зависимостей и, следовательно, области их применения могут меняться с изменением, как сорта атомов, так и типа взаимодействия (ван-дер-ваальсово, водородная связь). Одним из наиболее удобных объектов для такой проверки представляются невалентные взаимодействия с участием галогенов. Энергетический диапазон таких взаимодействий довольно широк. Он может включать слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия, галогенные связи и, наконец, системы с зарядами, когда еще более существенным становится электростатическое взаимодействие, заметно сокращающее длины межмолекулярных контактов по сравнению с дисперсионными взаимодействиями. Атомы галогенов могут также выступать в качестве электрон-избыточных единиц, формируя контакты в своей нуклеофильной области, т.е. в направлении под прямым углом к ковалентной связи $\text{C}-\text{Hal}$ и относящихся к I типу взаимодействий [25]. Такие взаимодействия относятся к слабым, но в упаковочных мотивах они могут играть определенную роль, что иллюстрирует принцип плотной упаковки в молекулярных кристаллах.

Таким образом, проанализировав накопленный опыт по использованию локальных квантово-топологических характеристик ЭП в оценках энергии нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах, можно констатировать следующее. Значения плотностей потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ или кинетической энергии $g(\mathbf{r}_b)$ в КТ связей зачастую опрометчиво используются в уравнениях с постоянным коэффициентом пропорциональности, который изначально был получен исключительно для описания энергий водородных связей.

2.2 Роль функционалов и базисных наборов в описании геометрических и энергетических характеристик галогенных связей

В расчетах волновых функций, геометрии комплексов с нековалентными взаимодействиями и их электронных и энергетических характеристик, доминируют теория возмущения второго порядка Мёллера-Плессета [203] и метод Кона-Шэма [204]. Для комплексов нековалентно взаимодействующих малых молекул в результате сравнительного исследования [205] количественного согласия с эталонной геометрией CCSD/aug-CC-pVTZ и эталонной энергией взаимодействия Ave-CCSD(T)/(QT) [206] рекомендован обширный ряд функционалов, обеспечивающих точность вычислений энергии $\pm 20\%$ и $\text{RMSD} < 0.045$. Среди них лидером оказался гибридный функционал M06-2X [207, 208]. Успешны также методы, применяющие эмпирическую коррекцию дисперсионных взаимодействий [209, 210, 211, 212, 213]. Для кристаллов подобный уровень вычислений стал доступен лишь в самое последнее время [214, 202].

В работе [215] недавно проанализированы результаты, получаемые с помощью разных приближений теории функционала плотности, с целью оценки точности воспроизведения геометрии и энергии взаимодействия в комплексах с галогенными связями. К использованию рекомендованы функционалы с коррекцией дисперсионных взаимодействий: M06-2X, ω B97XD. Отмечено, что эмпирические дисперсионные поправки Гримме (2006 [209]) часто занижают длины водородных [216] и галогенных связей [215], снижая точность расчетов.

Многие авторы отмечают, что хорошие результаты при определении геометрии комплексов малых молекул достигаются в расчетах с расширенными атомными базисными наборами Даннинга [217]. Например, в работе [135], сфокусированной на галогенных связях, рекомендованы базисные наборы aVQZ или aVTZ+CP. Однако их использование наталкивается на трудность вписать в общий ряд результаты для галогенных связей с участием йода и астата. Это связано с тем, что для тяжелых атомов, начиная с $Z > 20$, возникает необходимость использовать релятивистское приближение, для чего, как правило, применяют псевдопотенциалы, например [218]. Так, для атома йода, входящего в состав молекулярных структур с более легкими атомами-органогенами, для оценки энергетических характеристик успешно использовались базисные наборы aug-cc-pVxZ-PP ($x = D, T, Q$) [219, 220, 221, 222]. При этом, для легких атомов рассматриваемой структуры уместно сохранять стандартные базисные наборы aug-cc-pVxZ. В пользу такой стратегии говорит тот факт, что существует очень мало (6-311+G [223], ANO [224], pVTZ [225], LANL08 [226]) высококачественных полноэлектронных базисных наборов для атома йода.

К сожалению, анализ ЭП в рамках QTAИМС при использовании в расчете псевдопотенциалов может исказить характеристики критических точек связей из-за нарушения непрерывности в области сшивки остовной (псевдопотенциальной) части атомных орбиталей с «внешними» одноэлектронными функциями [227]. В таких случаях прибегают к комбинированному подходу [228], дополнительно рассчитывая электронно-плотностные характеристики в полноэлектронных базисных наборах *Попла*. Такая методология реализована, например, в работе [161]. Некоторые нерелятивистские подходы к описанию физических и физико-химических явлений могут слабо зависеть от релятивистских эффектов, их численные результаты могут не отклоняться от правильного релятивистского описания. Тем не менее, во многих случаях отклонениями от численных результатов в релятивистской формулировке или от эксперимента нельзя пренебрегать. Такая ситуация возникает в химии тяжелых элементов, для которых желательно ухватить числовой релятивистский эффект, который следует из фундаментальных физических принципов [229, 230, 231]. Формулировки на основе одноэлектронной теории Дирака [232] оказались эффективными и целесообразными. В таких подходах используется одно-электронный гамильтониан Дирака, который включает спиновую матрицу Паули вне диагонали, скорость света и внешний потенциал: $h_D = c\alpha \cdot p + (\beta - 1)c^2 + V_{\text{нuc}}$, а основное уравнение квантовой механики, $h_D\psi = i\partial\psi/\partial t$, должно быть ковариантным относительно преобразования Лоренца [233].

Как правило, оператор Брейта используется в качестве релятивистской поправки на электрон-электронное взаимодействие. Соответствующая волновая функция ψ представляет собой 4-х компонентный спинорный вектор, который содержит четыре функции, чтобы охарактеризовать квантово-механическое состояние электрона. Следует отметить, что 4-х компонентные методы не являются действительно релятивистскими, потому что 4-х компонентный электронный гамильтониан не обладает необходимыми свойствами инвариантности. Все, что можно извлечь из этих методов – это приближение к правильным релятивистским числовым значениям некоторых физических величин.

В дальнейшем были разработаны модификации 4-х компонентного метода, численно эффективные на практике: метод ZORA [234, 235], основанный на процедуре *усечения* и методы *преобразования*, направленные на блок-диагонализацию гамильтониана Дирака. Наиболее важным методом преобразования явился обобщенный метод Дугласа-Кролла-Гесса (DKH) [236, 237]. Дуглас и Кролл ввели так называемый корневую параметризацию унитарных матриц, которая оказалась существенной частью теории [238]. Краткое обобщение заключается в следующем: начальное преобразование в процедуре DKH обязательно и однозначно должно использовать трансформации свободной частицы [239]. Метод тесно связан с работой *Бариз и Садледжа* (Barysz и Sadlej) [240, 241], которые впервые выполнили прямой численный расчет

верхнего блока Гамильтониана, достигнув точной развязки верхних и нижних компонент спинора в численной схеме. Этот прямой подход включал важный трюк, изобретенный Гессом [242], а именно использование p^2 базиса. Первоначальная формулировка метода ДКН было дана до второго порядка и реализована Гессом в 1986 г. [243]. Вывод и реализация теории до третьего порядка, ДКНЗ, была представлена Накаямой и Хирао [244].

Возникновение релятивистских эффектов и их проявление в поведении валентных орбиталей описано в работах Пекка Пико [245, 246]. При анализе прямого воздействия на валентные электроны, как функцию расстояния от ядра, было обнаружено, что большая часть релятивистских изменений происходит в области $1s$ валентных ns -орбиталей; для валентной оболочке большинство эффектов проистекает от самого внутреннего, $2p$ -подобного домена.

Как известно, использование эффективных остовных псевдопотенциалов (ЕСР), позволяющих учесть релятивистские эффекты, может приводить к нарушениям непрерывности в области сшивки остовной и валентной областей. Однако заметим, что успешная реализация подхода на основе ЕСР при выполнении задач топологического анализа электронных плотностей в принципе возможна и представлена в ряде работ [247, 248, 249]. Однако в этих случаях неизбежно приходится опираться на так называемое «малое» основное приближение SC-ЕСР. В задачах анализа электронной плотности становится невозможным использование «крупного» остовного приближения LC-ЕСР из-за отсутствия критических точек $(3, -1)$ в электронной плотности. Поэтому прибегают к развитию новых уникальных схем корректировки основных потенциалов. Одна из таких схем, например, представлена в работе [250] и опирается на использование вспомогательных атомных функций s -типа, чтобы получить «средние» ЕСР, которые включают меньше остовных электронов, чем «малые» и больше валентных электронов, чем «крупные» ЕСР. Такие подходы способны воссоздать надлежащим образом свойства электронной плотности.

Поэтому в задачах анализа свойств электронной плотности для учета релятивистских эффектов тяжелых атомов галогенов, таких как атомы Вг и I, наиболее рациональным представляется привлечение полноэлектронных базисных наборов гауссова типа, которые эффективно воспроизводят большее сжатие для остовных орбиталей и усиление диффузности для валентных орбиталей. К таковым базисным наборам относятся, например, полноэлектронные базисные наборы, DZP-DКН [251, 252] и TZP-DКН [253, 254], включающие учет эффектов на уровне значений экспонент и коэффициентов сжатия.

Данные базисные наборы представляются наиболее подходящими в задачах, направленных на описание свойств электронной плотности на основе ее топологического анализа и в большинстве случаев приводят к согласующимся результатам и выводам. Однако системы с множественными взаимодействиями разного типа богаты своим многообразием и все

еще остаются сложными для оценки взаимного влияния их компонентов. Накопившиеся противоречия в исследованиях такого рода заслуживают внимания и рассмотрены далее.

Таким образом, **основные задачи** следующей части исследования в таком случае сводятся к перечисленным ниже пунктам.

1) Необходимо отработать методику квантово-химического моделирования геометрии и электронных характеристик молекулярных комплексов с галогенными связями, позволяющую воспроизводить экспериментально наблюдаемые характеристики этих соединений в газовой фазе. Произвести выбор функционалов и базисных наборов для галогенов, при этом оценить возможность учета релятивистских эффектов для атома йода в условиях необходимости использования получаемых волновых функций в расчетах квантово-топологических характеристик электронной плотности.

2) Требуется скорректировать известные уравнения $E_{св} = f(P_b)$, описывающие количественную взаимосвязь энергии нековалентных взаимодействий и топологических характеристик ЭП, где P_b – значения плотностей потенциальной $v(r_b)$ или кинетической энергии $g(r_b)$ в КТ связей, произвести параметризацию этих уравнений, позволяющую достичь точное описание энергии взаимодействия в комплексах с галогенными связями $D \cdots Hal$, где $Hal = I, Br, Cl$.

3) Реализовать возможность описания энергий связей йода $I-I/I \cdots I$ в широком ряду разнообразных по типу и характеру взаимодействий – от ковалентной связи до слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия в рамках единой количественной зависимости, обладающей прогностическими возможностями.

2.2.1 Расчетная часть

С целью описания в рамках единого подхода взаимозависимости квантово-топологических характеристик ЭП и энергий межмолекулярных взаимодействий, имеющих контакты с участием атомов галогенов $D \cdots Hal$, где $D = N, O, S, \pi (C=C)$, требуется проследить изменения квантово-топологических и энергетических характеристик для различных видов нековалентных взаимодействий. В хорошем приближении этот ряд должен включать полный спектр нековалентных взаимодействий: от слабых ван-дер-ваальсовых до взаимодействий, усиленных зарядами в ионных парах.

Локализация равновесной геометрии структур комплексов и димеров выполнялась методом Кона-Шэма в условиях варьирования ряда базисных наборов Попла, 6-311G(d, p) и Даннинга, aug-cc-pVTZ, и различных функционалов B3LYP, B3PW91, BHHLYP, в том числе, включающих учет дисперсионных взаимодействий: B97-D и M06-2X в программах Firefly [255] и NWChem [256]. При расчетах контролировалось отсутствие мнимых частот при

решении спектральной задачи в гармоническом приближении для полученных структур. В случаях возможного сравнения получаемой равновесной геометрии с данными РСА, контролировалась величина RMSD, характеризующая смещение координат атомов происходящие в результате оптимизации структур. Для димеров, отвечающих фрагментам кристалла со слабыми межмолекулярными взаимодействиями, структуры с высоким среднеквадратичным отклонением ($\text{RMSD} > 1.00 \text{ \AA}$) отбрасывались. Геометрия комплексов с галогенными связями $\text{D} \cdots \text{Hal}-\text{Y}$, полученная в наших расчетах, сравнивалась с литературными данными. Для структур $\text{NH}_3 \cdots \text{Hal}-\text{Y}$ длины связей $\text{N} \cdots \text{Hal}$, $\text{Hal}-\text{Y}$ сопоставлялись с наблюдаемыми в газовой фазе длинами связей, получаемыми экспериментальными методами (см. описание ниже). Распределение и диапазоны отклонений расчетных длин галогенных связей от экспериментальных, $\Delta R = R_{\text{exp}} - R_{\text{calc}}$, в серии молекулярных комплексов с широким набором доноров и акцепторов электронов $\text{D} \cdots \text{Cl}_2$, $\text{D} \cdots \text{Br}_2$, $\text{D} \cdots \text{BrCl}$, $\text{D} \cdots \text{ICl}$, где $\text{D} = \text{C}_2\text{H}_4$, H_2O , NH_3 , H_2S , CO представлены в виде гистограмм на рисунке 17.

2.2.2 Выбор методов моделирования геометрических характеристик в молекулярных комплексах галогенов

Анализ изменений геометрических характеристик в молекулярных комплексах галогенов при локализации равновесной геометрии показал, что все использованные методы приводят к значениям расстояний $\text{NH}_3 \cdots \text{Hal}$, которые оказываются систематически заниженными по сравнению с экспериментальными R_{exp} . [257, 258, 259, 260].

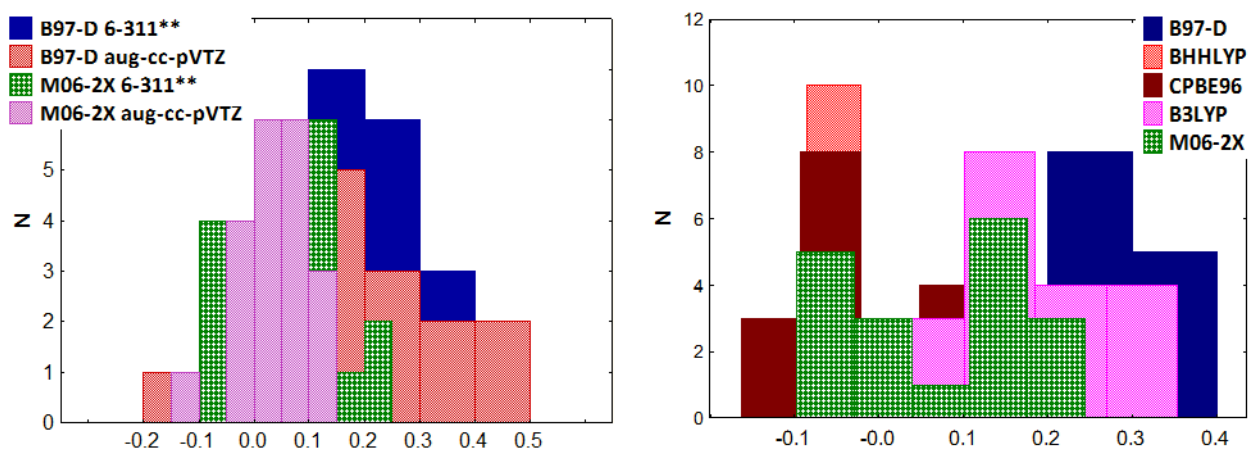


Рисунок 17 – Диапазоны отклонений расчетных длин галогенных связей $\text{D} \cdots \text{Hal}$ от экспериментальных в условия варьирования функционалов и базисных наборов

В таблице 2 использованы следующие первоисточники расчетных данных по длинам связей $\text{Hal}-\text{Y}$: [127, 261, 262] и экспериментальные данные по длинам связей $\text{Hal}-\text{Y}$ и $\text{N} \cdots \text{Hal}$:

[257, 258, 259, 260]. При использовании гибридных функционалов B3LYP и B3PW91 получаются близкие значения межъядерных расстояний невалентных взаимодействий $N \cdots Hal$, которые занижены в среднем на 0.20 Å. При использовании функционала BHHLYP такое занижение составило 0.12 Å. Однако сопоставление с данными высокоуровневых расчетов [261] показало, что среднее расхождение со значениями, полученными методом CCSD(T)/aug-cc-pVTZ [262], невелико (0.02 Å). Соответственно, расчетные длины связей Hal–Y обнаруживают систематически завышенные значения. Максимальное завышение приходится на связь Cl–Cl, для которой наилучший расчетный результат отклоняется от экспериментального на –0.06 Å [261, 262], (таблица 2).

Таблица 2 – Сравнение длин связей (Å) с участием галогенов R(Å) (6-311G(d, p)) с данными высокоуровневых расчетов (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ)

Комплекс	Связь	R _{calc}			R _{ref}	R _{exp}
		B3PW91	B3LYP	BHHLYP		
NH ₃ ⋯Cl ₂	N⋯Cl	2.390	2.407	2.520	2.650	2.730 [258]
	Cl–Cl	2.119	2.147	2.064	2.044	2.000 [258]
NH ₃ ⋯ClF	N⋯Cl	2.276	2.307	2.361	2.320	2.370 [257]
	Cl–F	1.743	1.755	1.693	1.702	–
NH ₃ ⋯Br ₂	N⋯Br	2.488	2.517	2.580	2.600	2.720 [260]
	Br–Br	2.384	2.410	2.351	2.341	2.335 [260]
NH ₃ ⋯BrCl	N⋯Br	2.428	2.455	2.504	2.540	2.627 [259]
	Br–Cl	2.256	2.281	2.220	2.211	2.186 [259]
NH ₃ ⋯BrF	N⋯Br	2.350	2.384	2.393	2.340	–
	Br–F	1.862	1.871	1.825	1.821	–
NH ₃ ⋯I ₂	N⋯I	2.678	2.715	–	–	–
	I–I	2.775	2.805	–	–	–

Для оценки качества моделирования характеристик йодсодержащих комплексов, для которых описаны экспериментальные геометрические характеристики [121, 1, 2], нами были также рассмотрены базисные наборы, учитывающие релятивистский эффект для атома йода. Для этого привлекались базисные наборы Дугласа-Кролла-Гессе (Douglas-Kroll-Hess) в условиях использования наиболее распространенного функционала B3LYP.

Таблица 3 – Отклонения ΔR (Å) расчетных длин галогенных связей D...I от экспериментальных, полученные с помощью базисных наборов, учитывающих релятивистский эффект

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

Как видно из таблицы 3, наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается при использовании базисного набора DZP-DKH. Этот базисный набор позволяет получить качество моделирования, которое превосходит достигаемое в результате использования базисных наборов DZP и TZP-DKH.

Для кластера, состоящего из 7-ми молекул йода, использовался функционал B3LYP и базисные наборы 6-311G(d) и DZP-DKH, оптимизация проводилась до получения стационарного состояния, отвечающего локальному минимуму полной энергии системы при контроле отсутствия мнимых частот.

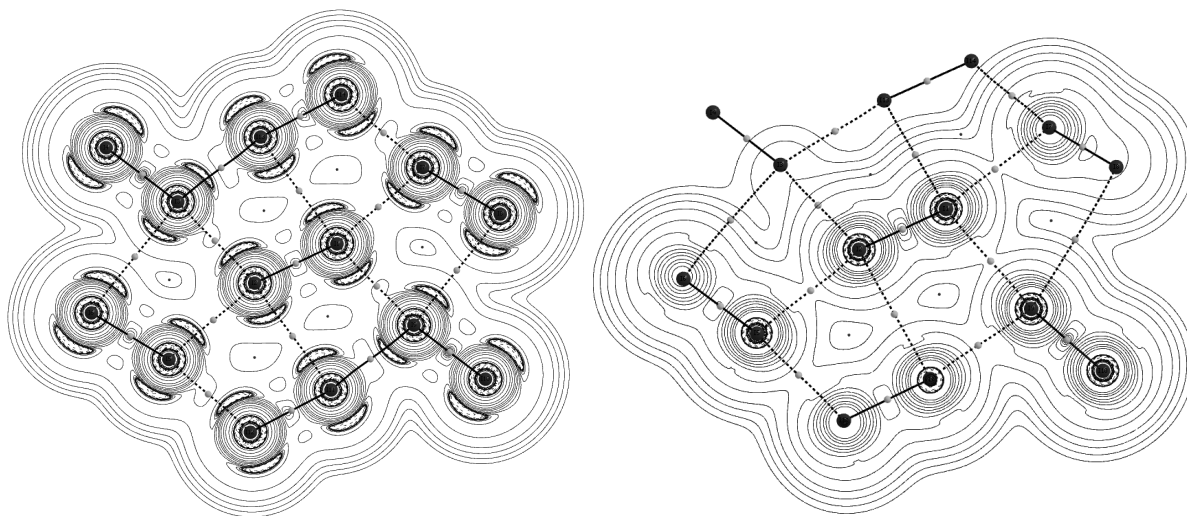


Рисунок 18 – Карты лапласиана ЭП $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ в структуре 7I_2 , моделирование которой выполнено разными методами: а) B3LYP/DZP-DKH, с) B3LYP/6-311G(d)

Использование базисного набора 6-311G(d) приводит к существенной перестройке кластера из 7-ми молекул йода по сравнению с их ориентацией в кристалле. Наблюдается выход молекул йода из плоскости, существенно перераспределяются длины связей. Базисный набор DZP-DKH позволяет сохранить плоскую структуру кристаллического слоя и в меньшей степени изменяет расстояния, наблюдаемые в кристалле.

Как показывают контурные карты лапласиана ЭП $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, изображенные на рисунке 18, валентно-расщепленный базисный набор не позволяет проявиться внешней электронной оболочке атома йода. Однако в случае использования DZP-DKH можно видеть появление отрицательных значений лапласиана в области внешней валентной оболочки.

Таким образом, учет релятивистских эффектов с помощью базисного набора DZP-DKH хорошо подходит для моделирования йодсодержащих систем с галогенными связями.

2.2.3 Базисные наборы для моделирования геометрических, квантово-топологических и спектральных характеристик в кристалле йода

На примере кристаллической структуры йода произведен поиск оптимальных базисных наборов, позволяющих в условиях периодических расчетов воспроизводить межъядерные расстояния и распределение электронной плотности в кристалле. Сопоставлены преимущества двух подходов к учету эффектов релятивизма: эффективные остовные псевдопотенциалы и гауссов базисный набор, конструируемый на основе методологии Дугласа-Кролла-Гесса. Показано, что последний позволяет корректно воспроизвести не только экспериментально наблюдаемые геометрические параметры, но и накопление электронной плотности в области внешней валентной оболочки атомов йода, что наглядно иллюстрирует распределение лапласиана электронной плотности.

Основной задачей данного этапа является подбор методов (базисных наборов) моделирования электронной плотности и получаемых на ее основе характеристик ковалентных и галогенных связей в кристалле йода. Метод должен позволять получать данные, пригодные для топологического анализа электронной плотности и как можно более точно воспроизводить экспериментально наблюдаемые структурные и спектральные данные. Для этого был протестирован ряд доступных пользователям базисных наборов для атома йода. Сопоставлялись возможности и преимущества двух подходов к учету эффектов релятивизма. Первый подход основан на использовании эффективных остовных псевдопотенциалов. Второй подход использует гауссов базисный набор, сконструированный на основе методологии Дугласа-Кролла-Гесса [236, 237].

Сравнение расчетных геометрических характеристик кристаллической структуры йода, а также топологических свойств электронной плотности, вычисленных для ковалентных и галогенных связей производилось с данными прецизионного рентгенодифракционного эксперимента, полученными в работе [263]. Кроме того, использовались два уровня моделирования нековалентных взаимодействий: приближение изолированного кластера, при

котором производится оптимизация геометрии фрагмента кристалла из нескольких молекул и приближение кристалла, при котором используются периодические граничные условия моделирования. В ходе исследования были выполнены периодические расчеты кристалла йода в программе CRYSTAL14, в рамках теории функционала плотности (B3LYP) и различных базисных наборах, приведенных в таблице 4.

Одна группа базисных наборов включала в себя Штутгартские энергетически-согласованные эффективные полнорелятивистские псевдопотенциалы ECP-mdf28 и ECP-mdf46, включающие 28 и 46 остовных электронов соответственно [218, 264]. Валентная часть описывалась трижды-расщепленными базисными наборами VTZ типа. В другой группе были представлены полноэлектронные базисные наборы DZVP, состоящие из 14 оболочек [265] и его усеченный аналог DZVP^{mod}, состоящий из 11 оболочек [266]. Попытка учета релятивистских эффектов в этой группе была сделана путем включения в нее базиса DZP-DKH, включающего учет релятивистских эффектов на основе методологии Дугласа-Кролла-Гесса [267]. Этот базис для йода получают путем оптимизации коэффициентов сжатия с использованием релятивистского DKH Гамильтониана [251].

Оптимизация атомных позиций проводилась для всех атомов независимой части ячейки при фиксированных параметрах ячейки, причем разрешенными были только такие изменения координат атомов, которые бы не приводили к изменению симметрии. Для найденной оптимальной конфигурации атомов была вычислена матрица Гесса в центре зоны Бриллюэна. Матрица вторых производных вычислялась численным дифференцированием первых производных с учетом вектора смещения по отношению к равновесной геометрии. Осуществлялся контроль мнимых частоты колебаний, вычисляемых в гармоническом приближении.

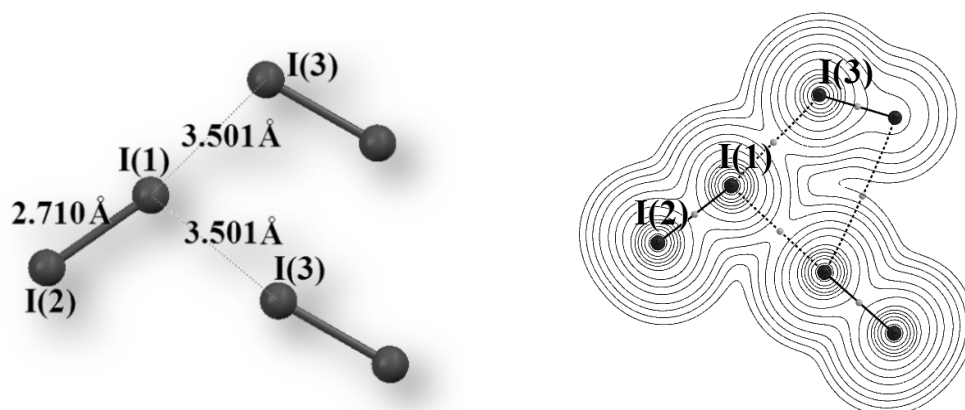


Рисунок 19 – а) Фрагмент ориентации трех молекул йода в кристалле с галогенными связями, б) результат оптимизации кластера из трех молекул йода B3LYP/6-311G(d)

Таблица 4 – Отклонения межъядерных расстояний, электронной плотности в критических точках связей и волновых чисел валентных колебаний в кристаллической структуре йода, полученные в разных базисных наборах

Базисный набор	I(1)–I(2) Ковалентная связь		I(1)...I(3) Галогенная связь, Å		$\nu(A_g)$ синфазное см^{-1}	$\nu(B_{2g})$ противо- фазное, см^{-1}
	$\Delta R, \text{Å}$	$\Delta\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.	$\Delta R, \text{Å}$	$\Delta\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.		
ECP-mdf46 VTZ	0.158	–0.005	0.208	–0.004	13.5	11.5
ECP-mdf28 VTZ	0.037	0.009	–0.027	0.003	–16.5	–13.2
DZVP ^{mod}	0.073	0.012	–0.028	0.003	1.4	1.6
DZVP	0.084	0.011	–0.034	0.004	–0.7	0.5
DZP-DKH	0.094	0.010	–0.087	0.007	–0.5	0.2
Эксперимент [263,268]	R=2.7179 $\rho(\mathbf{r}_b)=0.050$		R=3.501 $\rho(\mathbf{r}_b)=0.015$		180.0	189.0

Установлено, что наиболее точно воспроизводятся такие геометрические характеристики, как длина ковалентных $\Delta R_{I-I} = 0.045 \text{ Å}$ и галогенных связей $\Delta R_{I...I} = -0.027 \text{ Å}$ при использовании полнорелятивистского псевдопотенциала ECP-mdf28 VTZ. Базисные наборы позволяют воспроизводить экспериментально наблюдаемую геометрию с удовлетворительной точностью. Незначимо большее удлинение ковалентной связи дает набор DZP-DKH. Во всех случаях расчеты завышают длины ковалентных связей в среднем на 0.097 Å и дают заниженные значения длин галогенных связей в среднем на 0.008 Å .

Для сравнительной оценки точности данных топологического анализа ЭП в качестве опорных выбраны значения ЭП в КТ связей I–I/I...I, полученные с помощью прецизионного рентгенодифракционного эксперимента в работе [263]. Выяснено, что базис с широким остовным псевдопотенциалом, занижает ЭП для ковалентной связи I–I, с более узким – завышает. Отметим, что при завышенных длинах ковалентных связей, наблюдаются преимущественно завышенные величины $\rho(\mathbf{r}_b)$ по отношению к найденным в [263]. Для галогенных связей прослеживается закономерное завышение ЭП в критических точках. Использование базисного набора DZP-DKH в наибольшей степени занижает длину галогенной связи I...I и соответственно, завышает ЭП в КТ галогенной связи на 0.007 ат. ед.

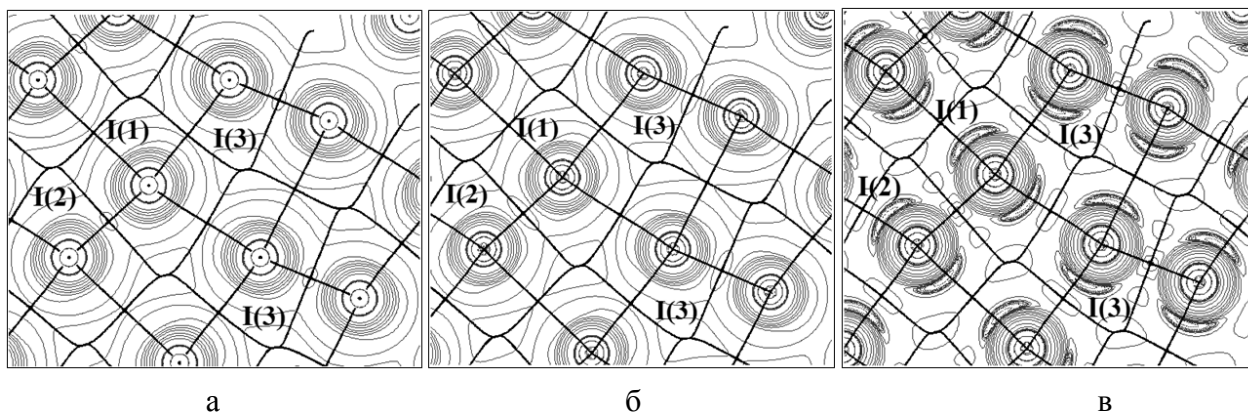


Рисунок 20 – Контурные линии лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ – пунктир, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ сплошные), сопровождаемые связевыми путями в кристалле йода, полученные с помощью следующих базисных наборов: ECP-28mdf VTZ (а), DZVP (б) и DZP-DKH (в)

На рисунке 20 представлены контурные карты Лапласиана электронной плотности в слое кристалла йода с линиями, выделяющими межатомные поверхности нулевого потока вектора градиента ЭП, сопровождаемые связевыми путями. Связевые пути (градиентные линии ЭП), полученные в базисе ECP-mdf28VTZ не доходят до ядра, из-за наличия разрыва в области сшивки валентной и остовной частей. В базисном наборе ECP-mdf46VTZ остовная часть существенно больше, поэтому градиентные линии ЭП также не замыкаются на ядре, а доходят только до области сшивки, которая в последнем случае существенно дальше отстоит от ядра.

Лапласиан электронной плотности для базиса DZP-DKH в отличие от всех других хорошо иллюстрирует области накопления электронной плотности в экваториальной плоскости атомов йода. Этот факт позволяет выделить данный базисный набор, как наиболее подходящий для воспроизведения анизотропии кривизны ЭП в разных направлениях – вдоль ковалентной связи и в ортогональном направлении. Иными словами, базис DZP-DKH наилучшим образом подходит для моделирования свойств галогенных связей.

Для кристалла йода по экспериментальным данным поляризованных спектров наблюдается две полосы, соответствующие синфазному (A_g) и противофазному валентному симметричному колебанию. В первом случае растяжение-сокращение длин связей соседних молекул происходит согласованно, а во втором – в противофазе: растяжению ковалентной связи в одной молекуле соответствует сокращение в других. Использование эффективных псевдопотенциалов не позволило получить пригодные для анализа спектральные характеристики, поскольку в гармоническом приближении наборы содержали существенные по величине мнимые частоты. На фоне этих данных базисный набор ECP-mdf46 VTZ существенно занижает значения получаемых волновых чисел, а ECP-mdf28 VTZ – существенно завышает. Для остальных базисных наборов мнимые частоты отсутствуют. На основе анализа расчетных волновых чисел для ковалентных колебаний связей молекулы I_2 в кристалле для ряда проанализированных

базисных наборов можно выделить предпочтительные, воспроизводящие волновые числа в пределах экспериментальной ошибки в $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Среди них базисы $DZVP^{\text{mod}}$, $DZVP(14 \text{ оболочек})$ и $DZP\text{-DKH}$. Симметрия полученных синфазного A_g и противофазного B_{2g} колебаний совпадает с экспериментальными данными, полученными из поляризованных спектров в работе [268]. Интенсивность противофазного колебания, как в расчете, так и в эксперименте, существенно ниже, чем для синфазного.

Таким образом, установлено, что базисные наборы с полнорелятивистскими псевдопотенциалами отличаются трудностями при локализации стационарного состояния, не пригодны для топологического анализа электронной плотности из-за наличия разрывов волновой функции в области сшивки орбитальной и валентной частей. При использовании базиса $DZP\text{-DKH}$ занижается длина галогенной связи и, соответственно, завышается ЭП в КТ галогенной связи. Однако, лапласиан ЭП, полученный с использованием $DZP\text{-DKH}$, иллюстрирует накопление ЭП в области внешней валентной оболочки атомов йода. Все это в совокупности делает базисный набор $DZP\text{-DKH}$, учитывающий релятивистский эффект на основе методологии Дугласа-Кролла-Гесса, также подходящим для моделирования и анализа топологических свойств ЭП йодсодержащих соединений в кристаллах, что и более популярные двухэкспоненциальные базисные наборы $DZVP$.

2.3 Параметризация линейных зависимостей, описывающих энергии галогенных связей на основе топологических характеристик электронной плотности

Проанализируем энергетические характеристики молекулярных комплексов $D \cdots \text{Hal}-Y$ и $D \cdots \text{H}-Y$, полученных в наших расчетах при использовании разных функционалов и варьирующихся базисных наборов. Такое сравнение важно для выбора метода, который дает в данном ряду соединений результаты, наиболее приближенные к экспериментальным данным.

Во всех рассмотренных случаях энергия взаимодействия между молекулами в комплексе оценивалась по схеме

$$E_{\text{int}} = E_{D \cdots \text{Hal}-Y} - (E_D + E_{\text{Hal}-Y}) - \Delta E_{\text{CP}}. \quad (14).$$

Здесь ΔE_{CP} – компенсационная поправка на суперпозиционную ошибку базисного набора [269]. На последующей стадии расчета вычислялись характеристики ЭП, фигурирующие в теории QTAIMS, которые наблюдаются в критических точках галогенных связей и других нековалентных взаимодействиях $D \cdots \text{Hal}$.

Таблица 5 – Сравнение расчетных энергий взаимодействия E_{int} выполненных в базисном наборе 6-311G(d, p) со значениями реферативных данных $E_{\text{int}}^{\text{ref}}$ высокоуровневых расчетов и эксперимента, (кДж·моль⁻¹)

Комплекс	E_{int}			$E_{\text{int}}^{\text{ref}}$	Ref.
	B3LYP	B3PW91	BHHLYP		
$\text{NH}_3 \cdots \text{Cl}_2$	-50.8	-47.9	-78.2	-18.4 -20.4	[261, 270] [271, 272, 273]
$\text{NH}_3 \cdots \text{ClF}$	-70.8	-70.6	-32.2	-39.3 -44.4	
$\text{NH}_3 \cdots \text{BrCl}$	-60.3	-60.3	-55.0	-37.7	[261,270]
$\text{NH}_3 \cdots \text{BrF}$	-75.6	-78.2	-67.1	-55.2	[261,270]
$\text{CH}_3\text{Cl} \cdots \text{OCH}_2$	–	–	-0.4	-4.9	[11]
$\text{CH}_3\text{Br} \cdots \text{OCH}_2$	–	–	-2.2	-6.9	
$\text{CH}_3\text{I} \cdots \text{OCH}_2$	–	–	-4.3	-9.7	
$\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3$	-10.7	–	-11.9	-13.2	[271, 272, 273]
$\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$	-25.8	–	-26.9	-26.8	
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$	-19.9	–	-22.1	-22.6	[274]
$\text{HCOOH} \cdots \text{HOCH}$	-73.6	–	-75.1	-67.6	[271, 272, 273]
$\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$	-58.2	–	-60.6	-62.5	
$\text{HCl} \cdots \text{HCl}$	-5.3	–	-5.8	-8.4	
$\text{HO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$	-221.1	–	-168.4	-115.5 ^(*)	[275]
$\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$	-231.2	–	-233.2	-153.6 ^(*)	[276]

В таблице 5 использованы первоисточники расчетных энергий взаимодействия в комплексах с галогенными связями $\text{NH}_3 \cdots \text{Hal}-\text{Y}$ (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ): [261, 270], эти данные также цитируются как опорные в работах [277, 11]. Первоисточники данных высокоуровневых расчетов CCSD(T) энергий взаимодействия в комплексах с водородной связью и в комплексах с галогенными связями приводятся в работах [271, 272, 273]. Источник данных по энергиям водородных связей в системах с формальным зарядом – работа [278]. Экспериментальные данные по энергиям водородных связей в воде и системах с формальным зарядом взяты из работ [274, 276, 275].

Полученные нами энергии взаимодействия E_{int} в комплексах с участием разных галогенов сравнивались с опорными значениями, взятыми из высокоуровневых расчетов E_{ref} , см. обзор [127]. Также в качестве опорных были использованы расчетные данные для систем с водородными связями и комплексами с переносом заряда [271, 272, 273], в том числе, экспериментальными данными E_{exp} для нейтральных и заряженных водных ассоциатов [274, 276, 277], анализируемых в работе [278].

Из рассмотренных нами методов расчета энергий взаимодействия E_{int} в комплексах $D \cdots \text{Hal}-Y$, методы BHHLYP/6-311G(d, p) и B3LYP/6-311G(d, p) хорошо согласуются с данными высокоуровневых расчетов E_{ref} (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ). Коэффициенты корреляции E_{ref} и E_{int} во всех случаях не ниже 0.94. Сравнение полученных значений энергий свидетельствует о существенном завышении E_{int} , прежде всего, вследствие систематического занижения получаемых в наших расчетах меядерных расстояний $R_{N \cdots \text{Hal}}$. При оценке абсолютных отклонений энергий взаимодействия, рассчитанных методом BHHLYP, в ряду только галогенных связей установлено, что максимальное занижение и завышение составляют, соответственно, -6.3 и 7.0 кДж·моль $^{-1}$. Метод B3LYP дает несколько большие отклонения: -8.5 и 13.5 кДж·моль $^{-1}$, соответственно. Коэффициент пропорциональности между получаемыми и опорными значениями при использовании функционала BHHLYP равен 0.8, что свидетельствует о том, что полученные этим методом расчетные значения галогенных связей в среднем завышены всего на 8.3% по сравнению с данными самых высокоуровневых расчетов. Общее среднее завышение энергий взаимодействия в этом же ряду при использовании функционала B3LYP составляет 14%.

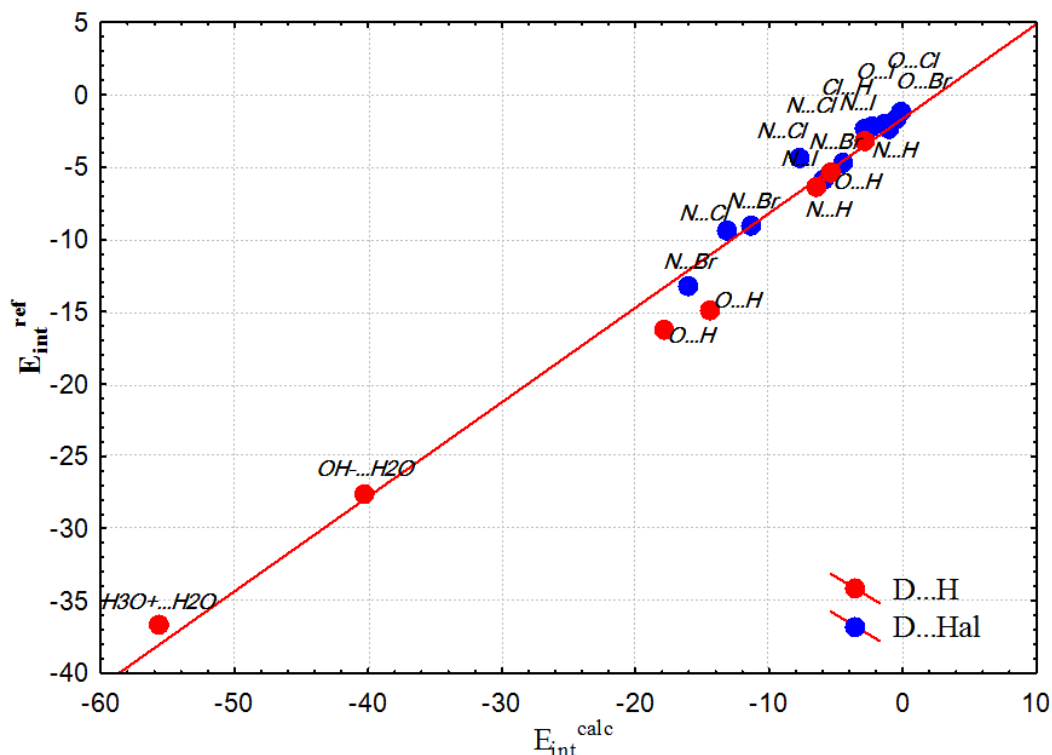


Рисунок 21 – Расчетные BHHLYP/6-311G(d, p) и опорные данные по энергиям взаимодействия в комплексах $D \cdots \text{Hal}$ и $D \cdots \text{H}$

Для комплексов с галогенными связями $\text{NH}_3 \cdots \text{Hal}-Y$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Hal}-Y$, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{Hal}-Y$, $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{Hal}-Y$ произведено сравнение зарядовых и квантово-топологических характеристик ЭП в КТ связи в зависимости от свойств в ряду следующих акцепторов $\text{Hal}-Y$: I_2 , ICl , ICN_3 , ICF_3 ,

Br₂, BrCl, BrF, BrCF₃, Cl₂, ClF, ClCF₃. Величины электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$ для нековалентных взаимодействий D...Hal изменяются следующим образом: от 0.006 до 0.032 ат. ед. для воды и формальдегида, от 0.011 до 0.024 ат. ед. для этилена, от 0.015 до 0.049 ат. ед. для аммиака. Заряды атомов по Бейдеру, полученные интегрированием ЭП по атомным бассейнам, ограниченными поверхностями нулевого потока градиента ЭП, имеют наибольшие значения для кислорода. Они изменяются в данном ряду от -1.12 до -1.17 э. Они несколько меньше для азота: от -1.01 до -1.06 э, и невысоки для углеродных атомов: от -0.02 до -0.04 э. Заряды контактирующих атомов галогенов преимущественно положительны, исключение составляют комплексы CH₂O...BrCH₃, CH₂O...ClCH₃, NH₃...ClCF₃. Наибольший положительный заряд 0.48 е приходится на атом брома в комплексе H₂O...BrF. Заметим, что величина изменения заряда в комплексе по сравнению с изолированной молекулой донора электронов, наиболее высока для комплексов аммиака и изменяется от 0.013 до 0.141 э. Затем следуют комплексы с этиленом: от 0.042 до 0.105 э, и только потом комплексы, в которых донором выступает кислород: от 0.010 до 0.048 э.

Для оценки энергии галогенной связи $E_{D...Hal}$ в широком ряду молекулярных комплексов, нами было использовано предположение о ее корреляции с величинами плотности потенциальной ($v(\mathbf{r}_b)$) и кинетической энергии ($g(\mathbf{r}_b)$) в КТ этих связей. В системах с галогенными связями, в том числе, с участием атома йода, существенным является электростатическое взаимодействие, заметно сокращающее длины межмолекулярных контактов по сравнению с типичными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Поэтому применимость указанного подхода требует проверки.

Возможность использования параметров линейной зависимости между E_{int} и электронными свойствами в критической точке галогенной связи проверена на примере комплексов с типичными галогенными связями NH₃...XY, H₂S...XY, H₂O...XY, HCN...XY, C₂H₄...XY, CO...XY, где X = Cl, Br, I; D = N, O, S, C. Приняв, что величина энергии галогенной связи $E_{D...X}$ равна энергии взаимодействия E_{int} молекул в комплексе, можно показать, что энергия взаимодействия E_{int} и локальные значения кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ электронных энергий в критических точках галогенных связей действительно описываются в рамках линейных уравнений:

$$E_{int} = \beta \cdot v(\mathbf{r}_b) \quad (15)$$

$$E_{int} = -\gamma \cdot g(\mathbf{r}_b) \quad (16).$$

Однако коэффициенты β и γ не являются универсальными, как это предполагалось в работах [192, 193, 194, 195], а зависят от сорта атомов, вовлеченных в галогенную связь. Согласие прогнозируемых и наблюдаемых величин E_{int} достигается, если коэффициенты

пропорциональности β , γ меняются в ряду атомов галогенов – акцепторов электронной плотности Cl – Br – I, т.е. зависят от сорта контакта.

Хорошее согласие прогнозируемых и наблюдаемых величин энергий в таком случае может быть достигнуто, если коэффициенты пропорциональности β , γ будут меняться в ряду Cl – Br – I. Проверка показала, что наибольшие коэффициенты корреляции прогнозируемых и наблюдаемых величин достигаются при их следующих значениях β и γ , представленных в таблице 6.

Были построены и проанализированы количественные зависимости $E_{\text{int}} = \beta v(\mathbf{r}_b)$ и $E_{\text{int}} = -\gamma g(\mathbf{r}_b)$ в ряду комплексов с переносом заряда с участием атома йода в качестве акцептора (взаимодействия $D \cdots I$, где $D = N, S, O, C=C$), а также для ван-дер-ваальсовых димеров с контактами $C-I \cdots H-C$ и $C-I \cdots I-C$. Установлено, что для таких систем возможно использование представленных уравнений с уточненными параметрами для описания энергии взаимодействия и, соответственно энергии связи $E_{I \cdots Y}$.

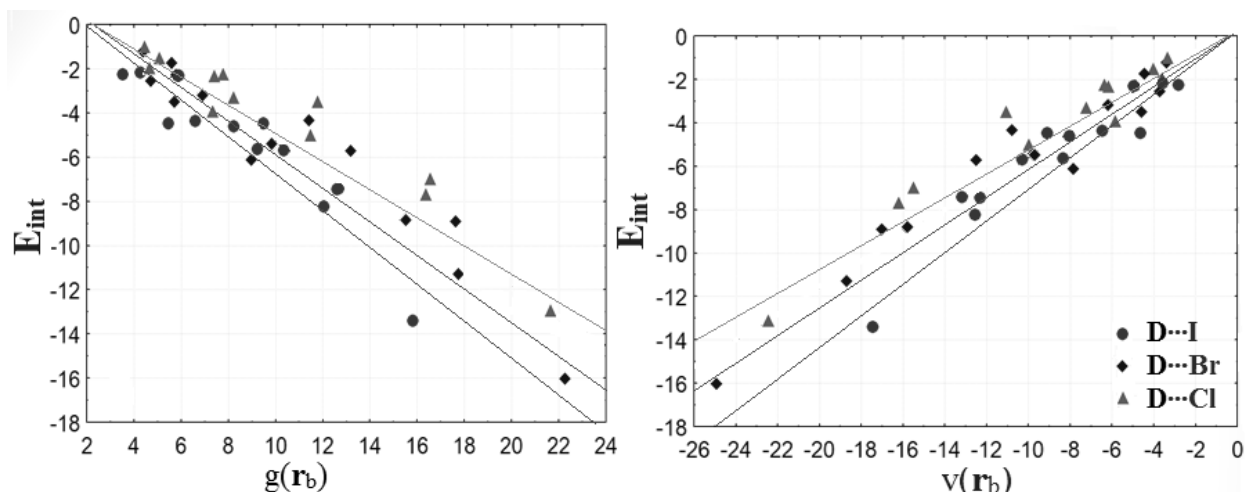


Рисунок 22 – Корреляции энергии галогенной связи ($E_{\text{XB}} = E_{\text{int}}$) с величинами плотности потенциальной ($v(\mathbf{r}_b)$) и кинетической энергии ($g(\mathbf{r}_b)$) в КТ этих связей (для удобства сравнения с литературными данными приведены в ккал·моль⁻¹)

Таблица 6 – Параметры линейных уравнений (15), (16)

Галогенная связь	Параметр β	Коэфф. корреляции	Параметр γ	Коэфф. корреляции
D...I	0.68±0.03	0.96	0.67±0.05	0.93
D...Br	0.58±0.02	0.97	0.57±0.03	0.96
D...Cl	0.49±0.03	0.95	0.47±0.03	0.92

Таким образом, уравнения типа (15), (16) полезны для оценки энергий конкретных галогенных (и других нековалентных) взаимодействий в кристаллах. Однако использование

единого параметра в линейной зависимости ведет к ошибкам в оценках энергий молекулярных контактов, которые существенны для слабых нековалентных взаимодействий.

Такие параметры линейной зависимости не универсальны и требуют предварительного определения перед их использованием для контактов разного сорта. Отметим также, что линейность зависимости энергии контакта от локального свойства $g(\mathbf{r}_b)$ или $v(\mathbf{r}_b)$ может нарушаться при включении в ряд сильных водородных связей ($-\Delta H > 60$ кДж·моль⁻¹) [202] и взаимодействий с участием галогенов в ионных парах [279].

2.4 Оценка энергий связей йода в широком диапазоне I–I/I···I взаимодействий

Проанализируем позицию, занимаемую галогенными связями йода на графике зависимости расчетной электронной плотности в КТС от межъядерного расстояния $\rho(\mathbf{r}_b) = f[R(I\cdots I)]$ (рисунок 23). Для получения приведенных значений были выполнены периодические 3D расчеты методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/TZVP и проведено сравнительное описание пространственной организации электронной плотности в кристаллах йодопроизводных дигидроксаинолиния и дигидротиазолохинолиния, кристаллизующихся в виде олигойодидов различного стехиометрического состава. В качестве отправной точки при оптимизации структур были взяты геометрические параметры, полученные из рентгеноструктурного эксперимента [280, 281, 282, 283]. Оптимизация атомных позиций проводилась для всех атомов независимой части ячейки при её фиксированных параметрах и пространственной группе кристалла. В трийодиде $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ и комплексных йодидах $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ и $C_{12}H_9INO^+I_3^- \cdot I_2$ проанализированы характеристики галогенных связей I···I и нековалентных взаимодействий йодных субъединиц. Отметим, что в кристаллах гетероциклических хинолиниевых олигойодидов $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ (**1**), $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ (**2**) и $C_{12}H_9INO^+I_3^- \cdot I_2$ (**3**), которые богаты разнообразными по силе и характеру взаимодействиями с участием атомов йода. Все эти взаимодействия можно разделить на четыре группы: 1) ковалентная связь взаимодействующей с окружением молекулы йода I–I; 2) прочные внутримолекулярные связи в трийодид-анионе I–I–I; 3) галогенные связи, с участием заряженных атомов I···I; 4) слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия I···I, наблюдаемые в кристаллах.

Типичные галогенные связи (синие квадраты на рисунке 23) занимают промежуточное положение между очень прочными связями в трийодид-анионе и очень слабыми связями и контактами I···I в кристаллах, носящими ван-дер-ваальсов характер. Можно убедиться, что даже сравнительно высокий отрицательный заряд атома йода в трийодид-анионе и положительный заряд атома йода, входящего в состав органического катиона не приближают

такие галогенные связи $I \cdots I$, усиленные зарядами, по своим характеристикам к сильным взаимодействиям в I_3^- .

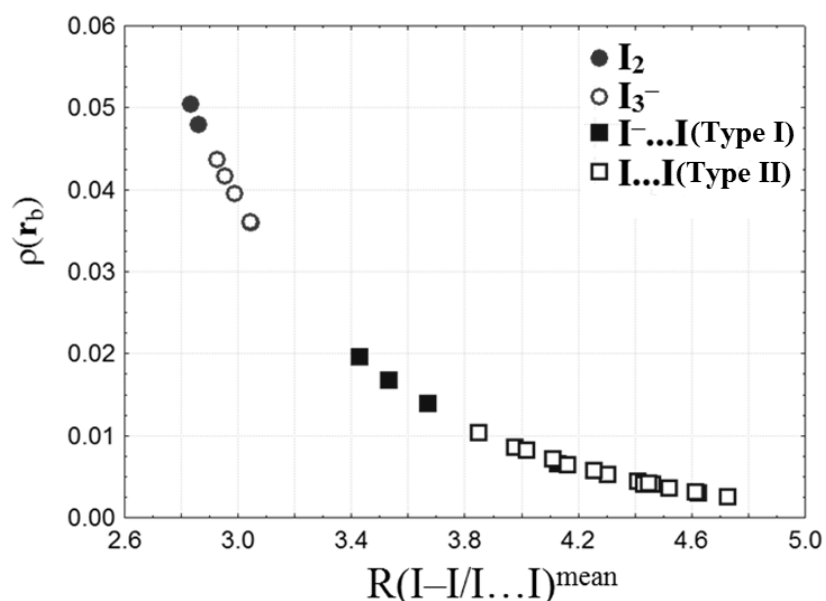


Рисунок 23 – Взаимосвязь электронной плотности в КТС взаимодействий $I \cdots I$ от межъядерного расстояния $I-I/I \cdots I$

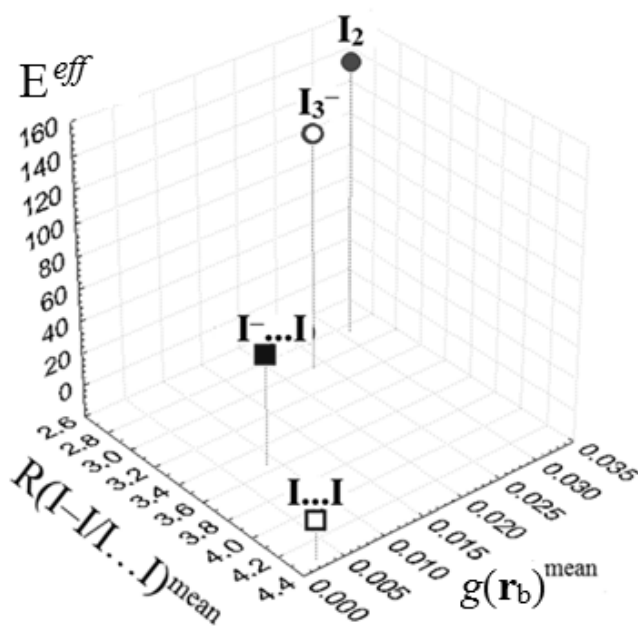


Рисунок 24 – Взаимосвязь эффективной энергии взаимодействия, плотности потенциальной энергии в КТС и межъядерных расстояний $I-I/I \cdots I$

Квантово-химические оценки энергии взаимодействия E_{int} между атомами йода в триодид-анионе лежат в широком диапазоне: от -113.9 (CCSD(T) ECP-TZ(2df)) [284] до 174.0 кДж·моль $^{-1}$ (B3LYP/LACVP*) [285]. Разброс этих величин связан с выбором метода расчета и учетом вовлеченности триодид-аниона во вторичные взаимодействия. Экспериментальная

масс-спектрометрическая оценка энергии диссоциации трийодид-аниона $D_e(I_3^- \rightarrow I_2 + I^-)$ дает величину $126.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ([284], см. ссылку 44 на частную переписку). Отметим, что самые высокие значения $\rho(\mathbf{r}_b)$ наблюдаются для ковалентных связей в молекулах йода. Спектроскопическая оценка энергии диссоциации связи $D_e(I-I)$ в молекуле йода I_2 составляет $148.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (при 0 K) и $151 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (при 298 K) [286].

Типичные галогенные связи оказываются ближе по своим величинам $\rho(\mathbf{r}_b)$ и $R(I\dots I)$ к взаимодействиям ван-дер-ваальсового характера, энергии которых, как правило, меньше $20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Тем не менее, характеристики галогенных связей, усиленных зарядом, отличаются от чисто ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Заметим, что согласно теоретическим оценкам, энергии нековалентных взаимодействий, образованных йодид-анионами, могут лежать в довольно широком интервале. Например, оценка взаимодействий $\Gamma\dots I_2\dots\Gamma$ в [196], полученная на основе экспериментальной электронной плотности и корреляции $E_{\text{int}} = -0.5 v(\mathbf{r}_b)$ [78], дает величину $20.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для взаимодействий в пентайодид-анионе $I_2\dots\Gamma\dots I_2$ в [284] приводится расчетное значение $E_{\text{int}}(I_5^- \rightarrow I_2 + I_3^-)$ $55.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (CCSD(T) ECP-TZ(2df), $r_1 = 2.857$, $r_2 = 3.065$). Это значение что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой энергии диссоциации пентайодид-аниона $D_e(I_5^- \rightarrow I_2 + I_3^-)$, полученной по данным масс-спектрометрии: $49.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [287, 8] (см. ссылку 44 в [284], частная переписка). Значения E_{int} в структурах олигойод-анионов I_5^- , I_7^- , I_9^- , находящихся в изолированном состоянии, для которых проводились расчеты диссоциации $I_n^- \rightarrow I_{n-2}^- + I_2$ [288], лежат в диапазоне $26.8 - 74.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (B3PW91/MCP-TZVP+).

Изобилие йод-йод взаимодействий разных типов в структурах халькогеназоло(ино)хинолиниевых олигойодидов с выраженной гетеродесмичностью и элементами иодагрегации позволяет разделить их на классы, существенно отличающиеся значениями топологических характеристик ЭП в критических точках связей. В целом, можно выделить четыре энергетических диапазона йод-йод взаимодействий: ковалентные связи I-I, ослабленные за счет НКВ, связи в трийодид-анионе, галогенные связи $\Gamma\dots I$, 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. После усреднения по классам значений межатомных расстояний и топологических характеристик ЭП, этим полученным значениям $g(\mathbf{r}_b)^{\text{mean}}$, $v(\mathbf{r}_b)^{\text{mean}}$, $R(I-I/I\dots I)^{\text{mean}}$, были поставлены в соответствие эффективным энергиям связей E^{eff} , принятых равными имеющимся экспериментальным энергиям диссоциации связей: $D_e(I-I/I\dots I)$, $(I_n^- \rightarrow I_{n-2}^- + I_2, n = 3, 5)$ для трех типов: 1) $148.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [286] для ковалентных связей вовлеченной во взаимодействия молекулы йода I-I; 2) 126.4

кДж·моль⁻¹ [284] для связи в трийодид-анионе I-I-Γ; 3) 49.2 кДж·моль⁻¹ [287, 8] для галогенных связей Γ···I, усиленных зарядом. Поскольку для галогенных связей, усиленных зарядами Γ···I и для более слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий I···I надежные экспериментальные характеристики энергии диссоциации связей D_e отсутствуют, в этом случае в качестве величины E^{eff} использовались усредненные значения E_{XB}, полученные по уравнениям:

$$E_{XB} = E_{int} = -[0.67 \pm 0.05] \cdot g(\mathbf{r}_b) \quad (17)$$

$$E_{XB} = E_{int} = [0.68 \pm 0.03] \cdot v(\mathbf{r}_b) \quad (18).$$

Это уравнение опирается на локальные значения кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ электронной энергии в критических точках галогенных связей йода в незаряженных молекулярных комплексах. Полученное по уравнению (17) и усредненное по нашей выборке значение энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий I···I в кристаллах **1-3** составило 4.7 кДж·моль⁻¹. Размах же этих значений оказался довольно широк: от 2.2 до 9.1 кДж·моль⁻¹. Прогнозируемые по данным уравнениям (17)-(18) энергии галогенных связей, сопровождаемых зарядом, оказываются существенно заниженными: от 12.5 до 18.7 кДж·моль⁻¹. Эти величины приблизительно вдвое ниже по сравнению с приведенными литературными значениями энергий взаимодействия E_{int} (I_n⁻ → I_{n-2}⁻ + I₂), получаемыми в расчетах для изолированных олигойодидных частиц. Таким образом, при оценке энергии галогенных связей йода в кристаллах, отдельного внимания заслуживают следующие эффекты: учет влияния кристаллического окружения, наличие заряда и соответствующий энергетический эффект, затрачиваемый на ионизацию при разрыве связей и образовании изолированных частиц.

Если таким характеристикам связей йода, как межъядерные расстояния $R(I-I/I\cdots I)^{mean}$, и плотности кинетической $g(\mathbf{r}_b)^{mean}$ и потенциальной $v(\mathbf{r}_b)^{mean}$ энергий в критических точках ЭП, поставить в соответствие эффективные энергии связей E^{eff}, а для галогенных связей, усиленных зарядами Γ···I и для более слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий I···I использовать усредненные значения E_{XB}, полученные по уравнению (17), то поведение величин E^{eff}, представленное на рисунке 24, можно описать следующими нелинейными эмпирическими зависимостями:

$$E^{eff} = 1.66 \cdot g(\mathbf{r}_b) + \exp(-0.92 \cdot R) \quad 0.9909; \quad 7.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (19)$$

$$E^{eff} = -0.97 \cdot \exp(-1.69 \cdot g(\mathbf{r}_b)) + \exp(-0.004 \cdot R) \quad 0.9953; \quad 5.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (20)$$

$$E^{eff} = -5.61 \cdot \exp(-0.45 \cdot v(\mathbf{r}_b)) + 5.60 \cdot \exp(1.00 \cdot g(\mathbf{r}_b)) \quad 0.9974; \quad 3.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (21)$$

В скобках приведены коэффициенты корреляции и средние абсолютные отклонения для каждого уравнения. Согласно статистическим критериям, наилучшим следует считать уравнение (21). 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 рентгендифракционного метода. Поэтому модель (18) подходит для определения энергии галогенных связей йода в кристаллах.

Сравним результаты расчетов по уравнениям (19)-(21) с результатами, получаемыми по однофакторным уравнениям (17)-(18), аналогам уравнения Эспинозы, но для полного ряда связей йода, от ковалентных до ван-дер-ваальсовых. Во всех случаях найденные уравнения (19)-(21) адекватно воспроизводят энергии связей в триодид-анионах и в связанной молекуле йода в отличие от аналога уравнений Эспинозы, которые имеют ограничение и не применимы для сильных нековалентных взаимодействий и ковалентных связей. Для связей $I \cdots I$, значения энергий E^{eff} , полученные по уравнениям (19)-(21), в разы выше, нежели чем по уравнению (17), и они правильно описывают значения энергий диссоциации связей в пента- и триодид-анионах (рисунок 25).

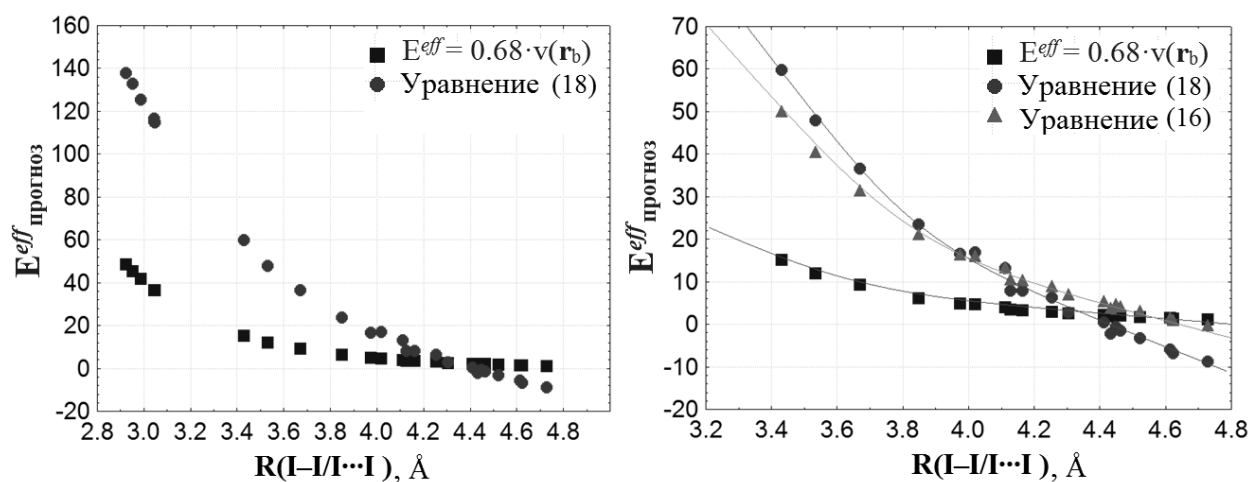


Рисунок 25 – Вычисленные значения энергий взаимодействия в широком диапазоне связей: а) по уравнению (21) и уравнению (17) с параметром для галогенной связи йода, б) по уравнениям (19), (21) в диапазоне среднейсилы и слабых нековалентных взаимодействий

Таким образом, новая двухфакторная модель, выраженная уравнением (18) устанавливает количественную взаимосвязь между эффективными энергиями связей йода, равными экспериментально наблюдаемым энергиям диссоциации $D_e(I-I \cdots I)$ и плотностями кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной энергий $v(\mathbf{r}_b)$. Модель рекомендована для оценки энергии йод-йод связей и нековалентных взаимодействий в широком энергетическом диапазоне.

Использованный нами комплексный подход позволяет выявить основные признаки типичных галогенных связей йода в кристаллах. Предложенные инструменты позволяют выделить отдельные взаимодействия йода, определив их как взаимодействия со слабыми признаками галогенных связей. С другой стороны, показано, что такие связи могут характеризоваться с общих позиций описания взаимодействий йода в кристаллах, располагаясь в одном ряду с сильными и слабыми взаимодействиями I-I/I...I. Таким образом, использованный комплексный подход позволил произвести классификацию и проанализировать особенности межатомных взаимодействий йода I-I/I...I в ряду от ковалентных связей до ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Общие выводы по ГЛАВЕ 2

1. На основании проведенных систематических расчетов методом Кона-Шэма с различными обменно-корреляционными функционалами в разных базисных наборах выработаны рекомендации к надежному моделированию структуры органических соединений с галогенными связями йода. Обнаружено, что функционалы без дисперсионной поправки по Гримме и учет релятивистских эффектов на основе формализма Дугласа-Кролла-Гесса для атома йода позволяют с хорошей точностью рассчитывать геометрические параметры галогенных связей в комплексах органических оснований с молекулами галогенов (I₂, ICl, Br₂, BrCl, Cl₂, ClF) и в кристалле I₂.

2. Установлено, что энергии взаимодействия молекул в широком ряду комплексов с ординарными галогенными связями D...Hal, D = C, N, O, S; Hal = Cl, Br, I, линейно взаимосвязаны с локальными значениями плотностей кинетической и потенциальной энергий электронов в критических точках этих галогенных связей. Показано, что в ряду варьирующихся доноров электронной плотности, модели, выражающие взаимосвязь энергетических характеристик, должны иметь индивидуальные параметры для разных галогенов, выступающих акцепторами ЭП.

3. Разработана общая эмпирическая параметрическая модель оценки энергий I-I/I...I взаимодействий, оперирующая локальными значениями кинетической и потенциальной энергии электронов в критических точках связей. Модель подходит для систем с ярко выраженной гетеродесмичностью, включающих широкий диапазон различных видов йод-йод взаимодействий: от ковалентной связи в молекуле йода до слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий в галогеналканах, включает галогенные связи, в том числе, усиленные зарядами, встречающиеся в кристаллах олиго- и полийодидов.

ГЛАВА 3. КОНЦЕПЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АТОМОВ В ОПИСАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

3.1. Сравнительная характеристика современных схем разложения полной энергии взаимодействия на составляющие компоненты

Необходимость физической интерпретации получаемых оценок энергии межмолекулярных взаимодействий привела к развитию схем разложения полной энергии взаимодействия на компоненты. Существуют разные схемы такого рода, зарекомендовавшие свою полезность [42, 43, 44, 39, 40, 45, 46] хотя понятно, что ни одна из них не может быть универсальной [289]. Перечислим наиболее популярные схемы разложения полной энергии взаимодействия на трактуемые составляющие, которые применялись для объяснения природы разнообразия галогенных связей в последнем десятилетии.

Существуют подходы, комбинирующие SAPT и методы теории функционала плотности (DFT) [45, 46]. Новые аспекты развития SAPT, в том числе, методы, сочетающие данный подход с поиском новых силовых полей, с учетом многочастичных взаимодействий, и др. представлены в недавнем обзоре [44]. Существенно реже в последнее десятилетие использовалась ранняя схема Китауры-Морокумы (KM) [290, 291], также представляющая полную энергию в виде вкладов возмущений разного порядка. Выделяются электростатическое взаимодействие между распределенным зарядом двух невозмущенных мономеров и обменная энергия, связанная с двумя «замороженными» субъединицами. Возмущение второго порядка представляет собой энергию поляризации, которая является стабилизирующим вкладом, вытекающим из любых изменений заряда как в пределах одной, так и другой молекулы. Компонента переноса заряда имеет тот же смысл, но она связана с переносом электронов от D (донора) к A (акцептору) и наоборот. Подчеркнем, что величина переноса заряда зависит от того, в каком приближении описываются волновые функции донора и акцептора, то есть физический смысл этого понятия весьма размыт. Схема KM игнорирует вклад дисперсионной энергии [292]. Тем не менее, например, авторы [149, 289] приходят к заключению, что SAPT и KM дают сходные оценки вкладов электростатической компоненты и обменного отталкивания в комплексах с пниктогенными связями ($N \cdots P$). Соответственно, сумма эффектов поляризации и переноса заряда в KM для этих связей может отличаться от компоненты индукции SAPT не более, чем на 17%. Поскольку это тот случай связывания, когда дисперсионная составляющая в SAPT мала, следует предполагать, что в ряду более разнообразных по своей природе

галогенных связей, прямое сравнение вкладов SAPT и КМ не будет приводить к согласованной оценке.

Современные исследования часто концентрируются на роли индукции и проблеме переноса заряда. Более того, комплексы с галогенными связями $D \cdots X-Y$ даже охарактеризованы *Политцером с соавт.* как «взаимодействия, управляемые электростатикой» [11]. В дальнейшем, однако, Политцер признал, что индукция и дисперсионные взаимодействия также вносят значимый вклад [102].

Стоун в работе [293] поставил вопрос: «Действительно ли электростатика отвечает за строгую линейность фрагмента $D \cdots X-Y$?» Он изучил ряд комплексов $D \cdots X-Y$ с донорами N_2 , CO , HF , H_2O , NH_3 , HCN , H_2S , H_2CO , SO_2 , и др., где в качестве дигалогенида $X-Y$ в основном рассматривалась молекула ClF . Молекула $X-Y$ вращалась вокруг осей, перпендикулярных $X-Y$ связи, проходящих через галоген, и также варьировалось расстояние $D \cdots X$. Используя SAPT(DFT), *Стоун* принимал, что эффект переноса заряда входит в индукционную энергию E_{ind} ; энергия переноса заряда как самостоятельный вклад не выделялась. В итоге автор этой работы признал, что позиционирование галогенных связей как «управляемых электростатикой» в целом, справедливо, так как электростатическая энергия, как правило, вносит самый большой по величине вклад, отвечающий за притяжение молекул в комплексе. Однако он показал, что изменение полной энергии взаимодействия в комплексе, вызываемой отклонениями геометрии фрагмента $D \cdots X-Y$ от линейной, связано далеко не с изменением вклада электростатики E_{ElS} . Именно значимое увеличение обменного отталкивания E_{ex} отвечает за ослабление взаимодействий при нарушении линейности фрагмента $D \cdots X-Y$. Таким образом, сильная тенденция к линейности галогенной связи является следствием обменного отталкивания, а не электростатики. Также ранее *Адикари и Шайнер* показали [294], что энергия изгиба $N \cdots A-Y$ угла в ряду комплексов с аммиаком, где $A = S, P$ или атом галогена, коррелирует с обменной энергией отталкивания, а не с электростатической энергией притяжения.

Разнообразие схем разложения энергии взаимодействия на физически интерпретируемые компоненты, с одной стороны, полезно для сравнительных оценок галогенных связей, характеризующихся своим многообразием. Но, с другой стороны, на практике следует каждый раз иметь в виду точный физическое содержание и математическое выражение тех или иных вкладов, семантически созвучных, но, полученных в рамках разных моделей. Прежде всего, это касается вклада *электростатических взаимодействий*. В схемах, построенных на теории возмущений, эта компонента энергии представляет собой среднее значение оператора кулоновского взаимодействия V , вычисленное с невозмущенными волновыми функциями компонентов Ψ_A и Ψ_B :

$$E_0 = \langle \Psi_A \Psi_B | V | \Psi_A \Psi_B \rangle \quad (22).$$

В эмпирических подходах энергия электростатического взаимодействия молекул представляется как сумма произведений атомных зарядов на электростатический потенциал, как правило, с использованием только первых членов ряда мультипольного разложения (взаимодействия типа «заряд – заряд», «заряд – диполь» и т.д.). Величины зарядов, диполей и т.д. оцениваются внутренне не согласованно и неконтролируемым образом включают вклады иного происхождения.

Совершенно иной подход к разложению энергии на компоненты предлагает концепция взаимодействующих квантовых атомов (IQA – «Interacting Quantum Atoms») [80, 81, 82]. Подход IQA использует разделение сложной системы – молекулы или молекулярного комплекса – на атомные бассейны, опираясь в этом на представления теории QTAIM. Таким образом, IQA сохраняет атомистические представления при анализе химической связи. В основе выделения энергетических вкладов лежит принцип парных атомных взаимодействий. Поэтому энергетические характеристики в этом подходе получают путем интегрирования соответствующих операторов энергии по парам атомных бассейнов. Такая процедура требует использования одно- и двухэлектронных матриц плотности [83, 84] и расчеты весьма затратные. Заметим, что по этой причине методология IQA не подходит для определения энергетических характеристик связей в кристаллах. Ограничения вызваны не только отсутствием программного продукта с реализацией данного подхода для периодических систем, воплощение методологии IQA, опирающейся на вычисления двухэлектронной матрицы плотности, потребовало бы для огромных затрат вычислительных ресурсов даже при использовании современных технологий параллельных вычислений.

Выражение для полной энергии N -электронной системы через бесспиновые функции плотности, позволяет разделить одноэлектронный гамильтониан на части, соответствующие потенциальной и кинетической энергиям. В электронный гамильтониан входят одноэлектронный оператор кинетической энергии электронов $\hat{T} = -\nabla^2/2$ и оператор их притяжения к ядру; V_{en} – потенциальная энергия взаимодействия электронов и ядер, V_{ee} – средняя потенциальная энергия парного электронного отталкивания. Выразим энергию связывания E_{bind} в системе, состоящей из i -компонентов, как разность полной энергии системы в связанном состоянии и энергии состояния системы, в котором атомы или компоненты E_i^0 изолированы друг от друга:

$$E_{bind} = E - \sum_i E_i^0 \quad (23)$$

Для взаимодействующего с окружением атома A можно записать энергию его «деформации» $E_{def}(\Omega_A)$, связанную с переходом атома из несвязанного состояния в связанное:

$$E_{def}(\Omega_A) = E_{intra}(\Omega_A) - E^0(\Omega_A) \quad (24)$$

$$E_{bind} = \sum_{\Omega_A} E_{def}(\Omega_A) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega_A} \sum_{\Omega_B \neq \Omega_A} E_{inter}(\Omega_A, \Omega_B) \quad (25)$$

В методе IQA существуют два основных источника энергии деформации: перенос заряда (СТ), который является межатомным процессом, и внутриатомное перераспределение заряда (CR) под влиянием изменившегося окружения. Поэтому E_{def} удобно разбить на вклад в энергию, отвечающую за процесс в вакууме $E_{def}(СТ)$ и изоэлектронное изменение энергии $E_{def}(CR)$, возникающее при переходе атома в молекулу. В данной схеме величина $E_{def}(CR)$ по определению не зависит от выбора состояния исходного атома, но она является единственным источником деформации, когда нет переноса заряда, т.е. в гомодиатомных молекулах (X–X). Она также компенсирует изменения размеров и вариации поверхности атомных бассейнов.

Основная идея метода взаимодействующих атомов (IQA) состоит в том, что вклады в полную энергию системы разбивают на одно- и двухатомные компоненты. Атомные вклады связывают с атомными бассейнами Ω , отвечающими условию нулевого потока вектора градиента электронной плотности через межатомную поверхность: $\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$, где $\mathbf{r} \in S(\Omega)$. Среди компонент полной энергии выделяют собственно внутриатомные $E_{intra}(\Omega_A)$ вклады, которые отвечают за «собственную» энергию взаимодействующего атома, и межатомные вклады $E_{inter}(\Omega_A, \Omega_B)$:

$$E = \sum_{\Omega_A} E_{intra}(\Omega_A) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega_A} \sum_{\Omega_B \neq \Omega_A} E_{inter}(\Omega_A, \Omega_B) \quad (26)$$

$$E_{intra}(\Omega_A) = T(\Omega_A) + V_{en}(\Omega_A) + V_{ee}(\Omega_A) \quad (27)$$

$$E_{inter}(\Omega_A, \Omega_B) = V_{nn}(\Omega_A, \Omega_B) + V_{en}(\Omega_A, \Omega_B) + V_{ne}(\Omega_A, \Omega_B) + V_{ee}(\Omega_A, \Omega_B) \quad (28)$$

Такая схема разбиения пространства на атомные бассейны позволяет записать выражение для полной двухэлектронной энергии через внутриатомные и межатомные компоненты $V_{ee}(\Omega_A)$ и $V_{ee}(\Omega_A, \Omega_B)$:

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \sum_{\Omega_A} V_{ee}(\Omega_A) + \sum_{\Omega_A} \sum_{\Omega_B \neq \Omega_A} V_{ee}(\Omega_A, \Omega_B) = \\ &= \sum_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \sum_{\Omega_A} \sum_{\Omega_B \neq \Omega_A} \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – парная функция плотности.

Для расчета энергии отталкивания электронов в атомных бассейнах Ω_A и Ω_B в методе взаимодействующих атомов используется разложение приведенной матрицы плотности второго порядка Дэвидсона [295]. За счет этого достигается полное разделение двухэлектронных компонент на одноэлектронные.

Электрон-ядерная компонента энергии V_{en} , выражает энергию взаимодействия электронов атомного бассейна Ω_A с ядром атома Ω_B , имеющего заряд Z_B :

$$V_{en}(\Omega_A, \Omega_B) = \int_{\Omega_A} \hat{V}_{en} \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1') d\mathbf{r}_1 = - \int_{\Omega_B} \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1) Z_B}{r_{1B}} d\mathbf{r}_1 \quad (30)$$

Энергия межъядерного отталкивания V_{nn} имеет стандартный вид:

$$V_{nn}(\Omega_A, \Omega_B) = \frac{1}{2} \sum_{\Omega_A} \sum_{\Omega_B \neq \Omega_A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (31)$$

В результате полная энергия взаимодействия пары атомов А и В с учетом интегрирования по атомным бассейнам Ω_A и Ω_B записывается следующим образом:

$$E = T + U + V_{ee} + V_{nn} = \sum_A \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \left(\hat{T} - \sum_B \frac{Z_B}{r_{1B}} \right) \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} + \frac{1}{2} \sum_{\Omega_A} \sum_{\Omega_B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (32)$$

Поскольку возможен иной способ представления энергии системы в виде слагаемых, также связанный с возможностью её разделения на парные атомные вклады, матрицу плотности второго порядка представляют в виде кулоновского $\rho_2^C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и обменно-корреляционного вкладов $\rho_2^{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2^C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_2) - \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (33)$$

Тогда имеет смысл разделить двухатомные вклады $E_{inter}(\Omega_A, \Omega_B)$, выделив компоненту классического электростатического взаимодействия и неклассическую компоненту, связанную с обменным вкладом:

$$E_{inter}(\Omega_A, \Omega_B) = V_{els}(\Omega_A, \Omega_B) + V_{xc}(\Omega_A, \Omega_B). \quad (34)$$

Собирая двухатомные классические вклады, электрон-электронную компоненту разделяют на кулоновский V_{Coul} и обменный V_x^{AB} вклады, выделяя, если это возможно корреляционный вклад V_c^{AB} :

$$V_{els}(\Omega_A, \Omega_B) = V_{nn}(\Omega_A, \Omega_B) + V_{en}(\Omega_A, \Omega_B) + V_{ne}(\Omega_A, \Omega_B) + V_{Coul}(\Omega_A, \Omega_B) \quad (35)$$

Выражения для электростатической $V_{Els}(\Omega_A, \Omega_B)$ и обменной $V_x(\Omega_A, \Omega_B)$ компонент в таком случае имеют вид:

$$V_{els}(\Omega_A, \Omega_B) = \iint \frac{\rho^A(\mathbf{r}_1)\rho^B(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (36)$$

$$V_x(\Omega_A, \Omega_B) = \iint \frac{\rho_2^{AB}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^A(\mathbf{r}_1)\rho^B(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (37)$$

Границы атомных бассейнов, по которым проводится интегрирование, определяются по рецепту QТАИМ, т.е. условием нулевого потока градиента электронной плотности. Таким образом, в IQA достигается формально точное разделение молекулярной энергии на одно- и двухатомные вклады. При этом сохраняется атомистический подход к химическому связыванию, которому придается количественная форма [80, 296]. Обнаружено [297], что внутриатомные энергии для конкретного атома относительно слабо меняются от соединения к соединению, тогда как получаемые компоненты межатомных взаимодействий зависят от силы и типов взаимодействий.

Однако важной отличительной особенностью данного подхода является то, что он позволяет оставаться в рамках сложившегося химического мышления [298]. Это достигается благодаря тому, что получаемые величины энергий парных атомных вкладов в полную энергию имеют величины порядка десятков килокалорий на моль и поэтому остаются удобными для химиков и химической интерпретации процессов, ими обсуждаемых.

Отметим, что прямое сравнение эффекта стабилизации комплексов за счет электростатической компоненты энергии E_{Els} в схеме SAPT с эффектом электростатического взаимодействия атомов V_{Els}^{AB} в рамках IQA не является корректным, так как при этом сопоставляются разные по содержанию величины, имеющие формально только один общий признак – по природе они относятся к электростатическим взаимодействиям.

Кроме того, в [298] отмечается, что понятие «перенос заряда» в методе IQA призвано охарактеризовать, каким образом перераспределяется плотность электронов при связывании, а не выражает энергетический эффект связывания. В то же время, *Стоун*, наоборот, оценивает только энергию переноса заряда и отдельно оговаривает [299], что даже современный подход на основе SAPT(DFT) ничего не говорит о картине перераспределения электронной плотности в молекулах или между ними при взаимодействии.

Можно констатировать, что применение разных подходов, построенных на разных концепциях, приводит к семантическим трудностям, например, порождаемым многообразием схем разложения энергии на компоненты и многозначностью термина «перенос заряда». Такова

сложившаяся ситуация, и она требует от исследователей точности в интерпретации данных и формулировке результатов при сравнении силы и характера галогенных связей.

Рассмотрим пример одного из первых подходов к анализу галогенных связей и электронной структуры в рамках IQA, выполненный для комплексов селеноорганических соединений, в которых рассмотрены взаимодействия $\text{Se}\cdots\text{I}$ и $\text{Se}\cdots\text{H}$ [300, 301]. Такой подход позволил выявить специфичность межмолекулярных связей селена с иодом. Электростатическая поляризация в комплексе, которая должна проявляться в переносе заряда от донора к акцептору, так, как это происходит при взаимодействиях $\text{Se}\cdots\text{H}$, в данных системах со связями $\text{Se}\cdots\text{I}$ практически отсутствует. В комплексах со связями $\text{Se}\cdots\text{I}^1\text{I}^2$ атом иода $\text{A} = \text{I}^1$ теряет свои электроны по сравнению с его состоянием в изолированной молекуле иода. Кинетическая энергия T^{A} и кулоновское внутриатомное электрон-электронное отталкивание $V_{\text{Coul}}^{\text{A}}$, как показано, уменьшаются. В межатомных взаимодействиях $\text{Se}\cdots\text{I}^1$ доминирует вклад обменной энергии V_x^{AB} , а вклад электростатического взаимодействия, которое в методе IQA обозначается как $V_{\text{Els}}^{\text{AB}}$. Для пары атомов $\text{A} = \text{I}^1$, $\text{B} = \text{Se}$ положительный и очень мал (~ 0.13 кДж·моль $^{-1}$). Авторы [301] ассоциируют большую величину обменно-корреляционной энергии с наличием значительной ковалентной составляющей связи $\text{Se}\cdots\text{I}$, которая реализуется на фоне электростатического отталкивания между внешними электронными оболочками двух крупных атомов.

Таким образом, оценивая возможности подхода IQA, заключающиеся в декомпозиции энергий парных атомных взаимодействий, можно прийти к выводу, что этот подход может быть полезен для оценки свойств галогенных связей в условиях множественных взаимодействий. Поскольку методология IQA позволяет судить о величине и соотношении вкладов электростатической и обменной компоненты в энергию пары взаимодействующих атомов, представляется важным проверить сложные случаи структурной организации галогенсодержащих соединений. Например, с этих позиций представляют особый интерес стерические затрудненные структуры молекул галогентринитрометанов, а также в комплексы органических гетероциклов с бифуркатными галогенными связями, в которых два электронодонорных центра расположены в непосредственной близости друг к другу.

В данной части работы поставлены следующие общие задачи.

1) Выявить стабилизирующую или дестабилизирующую роль парных атомных вкладов с участием галогенов во взаимодействия, оцениваемые на основе метода IQA для молекул и кристаллов галогенпроизводных тринитрометана. Определить, какой из вкладов: обменная энергия V_x^{AB} , или электростатическая компонента $V_{\text{Els}}^{\text{AB}}$, преобладают в условиях множественных взаимодействий в ряду молекул $\text{XC}(\text{NO}_2)_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}, \text{H}$).

2) Сравнить стабилизирующую роль обменного и электростатического вкладов на основе количественного анализа энергетических характеристик IQA для первичных и вторичных взаимодействия для бифуркатных галогенных связей $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$ в комплексах бидентатных диазгетероциклов с молекулами галогенов Cl_2 , Br_2 , I_2 .

3.2. Стабилизирующие и дестабилизирующие внутримолекулярные взаимодействия галогенов в производных тринитрометанов с позиций IQA

3.2.1 Расчетная часть

С целью описания в рамках подхода IQA характеристик парных атомных взаимодействий в ряду молекул $XC(NO_2)_3$ ($X = F, Cl, I, H$) была произведена локализация их равновесной геометрии методом Кона-Шэма [302] с использованием функционала CPBE96 [303, 304] и варьированием двух базисных наборов Попла 6-311G(d, p) и 6-311+G(d, p) в программе Firefly [255]. Используемый функционал включает 100% Хартри-Фоковского обменного вклада и учет корреляции электронов как в чистом PBE функционале. Ранее мы обнаружили, что CPBE96 функционал приводит к хорошему согласию расчетных и экспериментальных длин галогенных связей. Эти результаты приведены в предыдущей главе 1. В текущей части работы применен функционал CPBE96 для того, чтобы внутримолекулярные нековалентные взаимодействия в галогентринитрометанах не оказались недооцененными. Это важно, потому что именно $O \cdots Hal$ взаимодействия находятся в центре нашего анализа.

Данные расчетов представлены в таблице 7. Для молекулы $ClC(NO_2)_3$ в ней приведены результаты расчетов как с использованием диффузных функций в базисном наборе CPBE96/6-311+G(d) – вторая строка, так и без них – CPBE96/6-311G(d), первая строка.

Полученные волновые функции использовались для квантово-топологического анализа распределения электронной плотности и вычисления ее характеристик в критических точках связей. Поиск критических точек электронной плотности, выделение границ атомных бассейнов, вычисление энергетических вкладов для пар взаимодействующих атомов согласно методологии IQA производили с использованием программы AIMAll 12.06.03 Professional [98].

В программе AIMALL используется приближение Мюллера [305] для выражения двухэлектронной матрицы плотности в терминах естественных орбиталей. Это применяется при расчетах таких свойств, как потенциальная энергия электрон-электронного отталкивания V_{ee} . Такой прием необходим, потому что двухэлектронная матрица плотности $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ не доступна во входных файлах с волновой функцией. Формула для обменного вклада V_x в полные атомные энергии IQA зависит от соответствующего обменно-корреляционного

функционала. Однако, поскольку V_x , по крайней мере, частично представляет собой одноэлектронный DFT функционал, то его разделение на межатомные и внутриатомные вклады производится неоднозначно. Межатомные вклады V_x^{AB} рассчитываются с помощью метода Хартри-Фока, а внутриатомные вклады путем вычитания из полной IQA энергии атома.

3.2.2 Обсуждение результатов

Галогенпроизводные тринитрометана $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$ – соединения, обладающие характерными структурными особенностями: пропеллериобразным конформационным строением трех нитрогрупп при одном атоме углерода, который связан с еще одним электроотрицательный заместитель – галогеном [306, 307]. Тем не менее, лишь недавно детали строения галогенпроизводных нитрометана начали привлекать внимание на уровне описания свойств электронной плотности [308, 309] и связанных с этим представлений о внутримолекулярных взаимодействиях. С этих позиций галогенпроизводные тринитрометана представляют значительный интерес.

Таким образом, встает дополнительная задача установить, как метод IQA позволяет интерпретировать происхождение самой короткой из наблюдаемых на сегодняшний день ковалентной связи C–Cl в молекуле хлортринитрометана, а также важно обсудить величины положительных зарядов атомов хлора и даже фтора в этих системах.

Чтобы лучше выяснить природу внутримолекулярных взаимодействий, мы провели IQA [297] анализ парной атомной энергии для молекул $\text{XC}(\text{NO}_2)_3$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}, \text{H}$). Первый очень интересный момент касается C–X взаимодействия. Обменный энергетический вклад, V_x , который ассоциируется с ковалентной составляющей связи, примерно следующим образом изменяется в нашем ряду: $-590.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для $\text{FC}(\text{NO}_2)_3$ и -828.4 , -627.6 и $-690.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для остальной части серии, соответственно. Это позволяет легко рационализировать ковалентные вклады в C–X связи. Ионная или электростатическая энергетическая компонента, V_{Els} , носит чисто классический характер, для неё обычно преобладает монополярный вклад, $Q_C Q_X / R_{C-X}$, вместе с обычно меньшим вкладом дипольной составляющей электростатической энергии, разложенной по мультипольным вкладам. Этот простой факт также объясняет последовательность, которую мы обнаружили для той же серии: -1995.8 , 191.6 , 129.7 , и $354.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Таблица 7 – Электронная плотность (ат. ед.), лапласиан электронной плотности (ат. ед.) в КТС и IQA энергетические вклады ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) парных атомных контактов в замещенных тринитрометанах

Молекула	Контакт	$\rho(\mathbf{r}_b)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$	V_{Els}	V_x	E_{int}	
HC(NO ₂) ₃	C – H	0.306	-1.231	354.4	-689.5	-335.1	
	C – N	0.286	-0.978	139.3	-644.8	-505.0	
	H···O	–	–	-64.9	-5.9	-70.7	
	H···O'	–	–	-49.0	-2.1	-51.0	
	H···N	–	–	49.8	-14.6	35.1	
	O···N	–	–	-134.7	-24.3	-158.6	
FC(NO ₂) ₃	C – F	0.321	0.691	-1997.4	-592.9	-2590.3	
	C – N	0.298	-1.060	535.1	-633.0	-97.9	
	F···O	–	–	192.9	-26.4	166.5	
	F···O'	–	–	142.3	-3.8	138.9	
	F···N	–	–	-207.9	-52.3	-260.2	
	O···N	–	–	-153.6	-25.1	-178.7	
ClC(NO ₂) ₃	C – CL	0.247	-0.533	191.6	-830.1	-638.1	
		0.246	-0.521	190.0	-831.4	-641.4	
	C – N	0.287	-0.968	346.9	-659.0	-311.7	
		0.286	-0.957	352.7	-658.1	-305.0	
	Cl···O	–	–	-2.9	-32.2	-35.1	
				-0.1	-32.2	-32.2	
	Cl···O'	–	–	-8.8	-3.8	-12.6	
				-5.9	-3.8	-9.6	
ClC(NO ₂) ₃	Cl···N	–	–	2.5	-31.0	-28.5	
				3.3	-31.0	-27.2	
	O···N	–	–	-165.3	-28.9	-194.1	
				-166.9	-28.5	-195.4	
	IC(NO ₂) ₃	C – I	0.131	0.137	129.7	-627.2	-497.9
		C – N	0.284	-0.958	191.2	-646.0	-475.7
I···O		–	–	-128.9	-31.4	-160.2	
I···O'		–	–	-97.5	-3.3	-100.8	
I···N		–	–	133.1	-20.1	113.0	
O···N		–	–	-160.2	-29.3	-190.0	
ClC(CN) ₃	C – CL	0.213	-0.396	80.8	-748.1	-667.3	
	Cl···C	–	–	-16.3	-35.1	-51.9	
	Cl···N	–	–	29.3	-10.5	19.2	

Обратим внимание, что энергия C–F взаимодействия имеет значительно большую величину V_{Els} , чем компонента V_x , и обнаруживается довольно значительное увеличение V_{Els} , когда мы переходим от $X = I$ к $X = H$. Это связано с падением расстояния C–X. Сложение двух

составляющих вместе V_{Els} и V_x , позволит получить полные энергии для пары атомов, связанных C–X связью: -2589.9 , -636.0 , -497.9 и -335.1 кДж·моль⁻¹.

Если мы ограничимся наблюдаемым рядом галогензамещенных соединений, полученные фактические значения позволят нам понять, что электростатическим вкладом нельзя пренебрегать, т.к. это сильно полярные взаимодействия. Мы должны напомнить, что электростатические вклады не изменяют прочности связей, так как перенос заряда, приводящий к электростатической стабилизации данного взаимодействия, также сопровождается довольно большими затратами собственной энергии. Затраты на ионизацию обычно составляют большую часть полученного выигрыша энергии. Однако, в таких редких случаях, как те, которые мы здесь рассматриваем, V_{Els} существенно изменяет силу связывания.

Обратимся теперь к рассмотрению соответствующих нековалентных взаимодействий галогена $X \cdots O$, где O – ближний к галогену кислород в NO₂-группе. Установлено, что вклад электростатической компоненты в энергию парного взаимодействия $X \cdots O$ зависит от знака атомного заряда X. Вклад изменяется от $+167.4$ кДж·моль⁻¹, когда $X = F$ до -159.0 кДж·моль⁻¹, когда $X = I$. Более интересным является изменение энергии соответствующих обменных вкладов $V_x(X \cdots O)$ в рассматриваемом ряду: -26.4 , -32.2 , -31.4 , -5.9 кДж·моль⁻¹. Также примечательным оказывается ряд значений $V_x(X \cdots N)$: -52.3 , -31.0 , -20.1 , -14.6 кДж·моль⁻¹, соответственно. Вклады $V_x(X \cdots O')$, где O' – удаленный от галогена кислород нитрогруппы, значительно меньше. Обратим внимание, что в молекуле тринитрометана $HC(NO_2)_3$ очень маленький обменный вклад $X \cdots H$. Этот факт хорошо сочетается с наблюдениями об отсутствии шипа на диаграмме $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$, который приводится в главе 5. Складывая вместе обменные взаимодействия $X \cdots N$ и $X \cdots O$, а также принимая во внимание, что в рассматриваемых структурах имеются три эквивалентные нитрогруппы, получаем, что обменный вклад энергии V_x стабилизирует $ClC(NO_2)_3$ молекулу примерно на 200 кДж·моль⁻¹, значение, которое является значительным, даже по отношению к величине вклада V_x (C–Cl). Этот факт играет важную роль в объяснении короткого расстояния C–X, обнаруженного в галогензамещенных тринитрометанах.

Также можно показать в количественном выражении, что одна лишь электростатика не может полностью отвечать за сильное сокращение длин связей X–C. Значения V_{Els} предоставляемые IQA как мера электростатического вклада в энергию взаимодействия между всеми электронами и ядрами, принадлежащими двум атомным бассейнам, например, X и C.

Это вклад включает полную объемную реорганизацию плотности, которая обязательно сопровождает формирование химической связи или взаимодействия. И этот подход в оценке эффекта электростатических взаимодействий принципиально отличаются от тех, которые получаются на основе визуальных исследований значений ЭСП на заданном контуре

электронной плотности вокруг молекулы. Таким образом, выводы о знаке электростатических взаимодействий не могут (и не должны) быть получены только из величин ЭСП.

Энергия V_{Els} , рассмотренная в предыдущем параграфе, показывает, что $X \cdots O$ электростатические взаимодействия возрастают в рассмотренной серии в противоположном направлении, нежели чем значения, получаемые при анализе поверхностных значений ЭСП. Электростатические вклады $V_{Els}(X \cdots O)$ дестабилизируют $FC(NO_2)_3$ молекулу, оказываются нейтральными в $ClC(NO_2)_3$ молекуле, и в значительной степени стабилизируют $IC(NO_2)_3$ и $HC(NO_2)_3$ системы. Если учитывать вклады всех парных атомных взаимодействий галогена с нитрогруппой, ситуация остается такой же: $V_{Els}(X \cdots NO_2)$ меняется в рассматриваемом ряду следующим образом: 125.5, -9.6, -93.3, -64.0 кДж·моль⁻¹. Вклады $V_{Els}(X \cdots NO_2)$ почти полностью определяются $V_{Els}(X \cdots O)$ значениями: 142.3, -8.8, -97.5 и -49.0 кДж·моль⁻¹. Это означает, что электростатическое взаимодействие между атомом галогена X и N и O почти полностью компенсируют друг друга. Отметим, что не электростатический вклад V_{Els} , а обменный вклад V_x , коррелирует с изменением длины связи C-X. Кроме того, отрицательный заряд атома кислорода O плавно возрастает в этой серии: -0.497, -0.509, -0.519, -0.524 э, так что если бы электростатика стояла за сокращением расстояния X-C в этих системах, то отрицательный заряд на атоме O должен был бы уменьшаться в приведенной выше последовательности.

Оценка обменной компоненты энергии взаимодействующих атомов может быть полезна для прогнозирования существования связевого пути между атомами. Для этого предложены численные критерии [310], которые определяются на основе соотношения обменной и электростатической компонент энергий для пары рассматриваемых атомов:

$$\alpha = V_x/V_{Els} \quad (38)$$

$$\beta = V_x^{\text{primary}}/V_x^{\text{secondary}} \quad (39).$$

Принято, что “primary” взаимодействия сопровождаются связевыми путями, а “secondary” – нет. Поэтому величина β представляется как удобная величина, которая могла бы послужить численным критерием существования связевого пути.

Сравнивая взаимодействия электроотрицательных атомов $O \cdots Cl$, авторы работы [Ошибка! Закладка не определена.] подметили, что обычно наблюдается следующий эффект: чем выше электростатическая дестабилизация ($V_{Els} > 0$), тем, как правило, меньше и относительный вклад обмена в полную энергию. Однако, для систем со множественными взаимодействиями $O \cdots X$, $N \cdots X$ ($X = H, F, Cl, I$), каковыми являются галогензамещенные тринитрометаны, это утверждение не выглядит однозначным. Например (см. рисунок 26), при сравнительно близкой по величине обменной энергии V_x взаимодействия $F \cdots O$ и $I \cdots O$

совершенно принципиально различаются электростатической стабилизацией и попадают в разные квадранты графика на рисунке 26а.

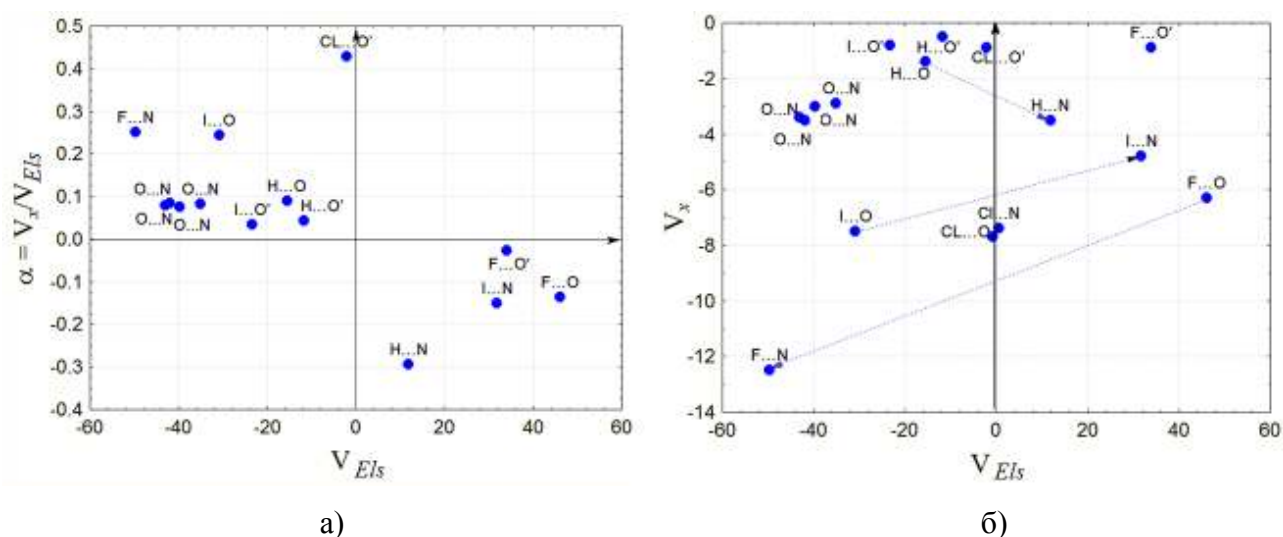


Рисунок 26 – Критерии, выражающие соотношение обменной и электростатической компонент энергии для пар взаимодействующих атомов: а) численный критерий α ; б) сравнение парных взаимодействий $O \cdots X$ и $N \cdots X$

Отметим, что корреляции между вкладами V_x и V_{Els} в данном ряду галогензамещенных тринитрометанов ($X = H, F, Cl, I$) не наблюдаются и во всех случаях отсутствуют связевые пути. Интересно, что электростатические компоненты парных взаимодействий $O \cdots X$ и $N \cdots X$ стремятся компенсировать друг друга во всех рассматриваемых здесь молекулах. Только для соединения $FC(NO_2)_3$ электростатическая стабилизация $V_{Els} < 0$ вносится взаимодействием $F \cdots N$, а для соединения $IC(NO_2)_3$ - взаимодействием $I \cdots O$. Это наглядно иллюстрирует график V_x vs V_{Els} на рисунке 26б. Взаимодействия $O \cdots Cl$ и $N \cdots Cl$ практически не различаются как величинами V_x , так и V_{Els} и, таким образом, тоже оказываются взаимно компенсируются в молекуле $ClC(NO_2)_3$.

Сравнение численных соотношений $\beta = V_x(N \cdots X)/V_x(O \cdots X)$ для рассматриваемых молекул, показывает, что β величины убывают в ряду от $X = H$ до $X = I$: $\beta(H) = 2.5$, $\beta(F) = 2.0$, $\beta(Cl) = 1.0$, $\beta(I) = 0.6$. В данном ряду молекул галогентринитрометанов эти величины β могут выступать, например, наглядной иллюстрацией того, что для молекулы $FC(NO_2)_3$ обменный вклад в энергию преобладает для взаимодействия $F \cdots N$, а для молекулы $IC(NO_2)_3$ – для взаимодействия $I \cdots O$. Для молекулы $ClC(NO_2)_3$ они практически равны.

Таким образом, при отсутствии КТС между парами взаимодействующих атомов, численные критерии α и β далеко не всегда способны выступить заменой топологическому критерию связывания. Однако, в системах со множественными контактами, эти численные критерии помогают установить, какие из парных взаимодействий в соединении носят

стабилизирующий характер, и за счет какого вклада парных атомных взаимодействий это происходит.

3.3. Свойства бифуркатных галогенных связей с позиций IQA

3.3.1 Расчетная часть

Исследуем природу двух несимметричных галогенных связей $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$, где $Hal = Cl, Br, I$, в ряду бидентатных гетероциклов, взаимодействующих с молекулами Cl_2, Br_2, I_2 . Электронные характеристики галогенных бифуркатных связей в комплексах с молекулами хлора, брома и йода были рассмотрены нами для следующих систем: 4,5-диазафлуорен-9-он **1**, 1,10-фенантролин-5,6-дион **3**, 5-диазафлуорен-9-тион, **2**, диазафенантролин, **4**, диаза-4,7-диаминофенантролин, **5**, см. рисунок 27.

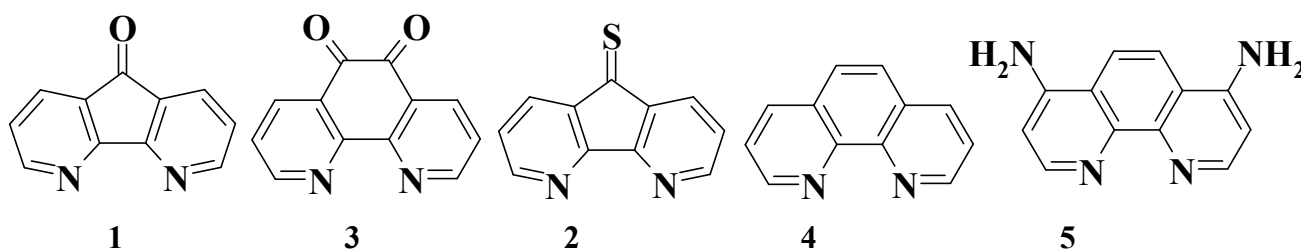


Рисунок 27 – Бидентатные основания, образующие комплексы с бифуркатными галогенными связями

Оптимизация геометрии комплексов бидентатных азотсодержащих гетероциклов **1-5** с дигалогенидами Cl_2, Br_2, I_2 и волновые функции комплексов были рассчитаны методом Кона-Шема [302] в приближении B3LYP/6-311G(d, p) с помощью Firefly [255]. Минимальное энергетическое значение равновесной структуры всех молекулярных систем были подтверждены частотным анализом. Энергия взаимодействия в комплексе между молекулами была рассчитана как $E_{int} = E_{D-Hal_2} - (E_D + E_{Hal_2}) - E_{CP}$. Здесь E_{D-Hal_2} это полная энергия комплекса, E_D и E_{Hal_2} полные энергии донора и молекулы галогена, соответственно, а E_{CP} это поправка на ошибку суперпозиции базисного набора.

Энергетические вклады для пар взаимодействующих атомов $N^1 \cdots Hal$ и $N^2 \cdots Hal$ вычислялись согласно методологии IQA с использованием программы AIMAll 12.06.03 Professional [98]. Были также рассчитаны локальные значения плотностей кинетической и потенциальной энергий в критических точках этих связей. Данные представлены в таблице 8.

3.3.2 Обсуждение результатов

В исследуемых системах электронная плотность двух взаимодействующих атомов $N^1 \cdots Hal$ может находиться под влиянием вторичного взаимодействия $N^2 \cdots Hal$, или наоборот, возмущение, вносимое атомами N^1 , Hal может проявляться в регионе вторичной связи. Таким образом, возникает необходимость установить, какие атомные бассейны в системе оказывают непосредственное влияние на делокализацию электронов между двумя реакционными центрами бидентатного основания. Мы постарались объяснить механизмы взаимного влияния первичных (более сильных, $N^1 \cdots Hal$) и вторичных ($Hal \cdots N^2$) взаимодействий в этих системах, опираясь на энергетические вклады электростатических и обменных компонент в общую энергию [80, 81, 82].

В силу того, что молекулы-основания имеют симметричное строение, в [176] предполагалось, что они могут образовывать симметричные (бифуркатные) галогенные связи. Однако молекулярные комплексы бидентатных оснований с молекулой дигалогена Hal_2 симметричными не являются. Оба атома азота образуют связевые пути с галогеном, но одна связь $N \cdots Hal$ короче другой, и, соответственно, прочность короткой связи выше. Более короткую галогенную связь мы будем далее отождествлять с первичным взаимодействием ($N^1 \cdots Hal$), более длинную и, соответственно, более слабую – со вторичным ($N^2 \cdots Hal$).

У диазагетероциклов **1**, **2** атомы азота $N^1 \cdots N^2$ находятся дальше друг от друга, чем для остальных оснований **3** – **5**. Минимальное расстояние $N^1 \cdots N^2$ (2.725 Å) характерно для комплекса 1,10-фенантролин-5,6-дион· I_2 , максимальное (3.110 Å) – для 4,5-диазафлуорен-9-он· Cl_2 . Самая низкая энергия межмолекулярного взаимодействия $E_{int} = -42.7$ кДж·моль⁻¹ и, следовательно, самое прочное связывание галогена, наблюдается у комплекса с бромом 1,10-фенантролин-4,7-диамин· Br_2 , самая высокая энергия взаимодействия $E_{int} = -23.6$ кДж·моль⁻¹ – у комплекса 1,10-фенантролин-5,6-дион· Cl_2 . Таким образом, прочность взаимодействия в комплексах с бифуркатными галогенными связями изменяется нетривиально и зависит от взаимного влияния двух донорных центров.

Анализ суперпозиции этих градиентных полей дает информацию об особенностях атомных взаимодействий вдоль межатомных линий связи [311, 312]. Так, в комплексах с бифуркатными связями, если часть электронной плотности атома-донора электронов (в нашем случае это атом N) попадает в ϕ -бассейн атома галогена, то эта часть ЭП атома N будет притягиваться к ядру галогена. Это можно рассматривать как показатель выполнения основного признака галогенной связи - *галоген должен служить акцептором электронов*.

Таблица 8 – Локальные плотности потенциальной и кинетической энергии в КТС взаимодействий $N \cdots Hal$ (верхняя строчка – первичные $N^1 \cdots Hal$, нижняя – вторичные $N^2 \cdots Hal$), обменный и электростатический вклады в энергию взаимодействующих атомов

Молекулярный комплекс		$R(N \cdots Hal)$, Å	$g(\mathbf{r}_b)$, ат.ед.	$v(\mathbf{r}_b)$, ат.ед.	$V_x(N, Hal)$ кДж·моль ⁻¹	$V_{Els}(N, Hal)$ кДж·моль ⁻¹
4,5- диазафлуорен-9- он	I ₂	2.81	0.016	-0.017	-15.3	-34.1
		3.78	0.003	-0.003	-2.1	-11.6
	Br ₂	2.58	0.023	-0.024	-18.0	-24.2
		3.65	0.003	-0.003	-1.8	-5.9
	Cl ₂	2.48	0.027	-0.026	-18.4	-14.9
3.58		0.003	-0.002	-1.6	-1.7	
4,5- диазафлуорен-9- тион	I ₂	2.98	0.016	-0.017	-15.3	-35.1
		3.30	0.004	-0.003	-2.8	-13.7
	Br ₂	2.71	0.023	-0.023	-18.0	-24.9
		3.26	0.004	-0.003	-2.4	-7.1
	Cl ₂	2.60	0.028	-0.027	-18.7	-15.6
3.22		0.004	-0.003	-2.1	-2.4	
1,10- фенантролин-5,6- дион	I ₂	2.81	0.012	-0.012	-10.5	-28.2
		3.64	0.007	-0.006	-5.3	-19.0
	Br ₂	2.58	0.018	-0.017	-13.2	-20.9
		3.52	0.007	-0.006	-3.8	-9.6
	Cl ₂	2.47	0.021	-0.020	-13.6	-13.5
3.46		0.007	-0.005	-3.2	-4.2	
1,10-фенантролин	I ₂	2.86	0.015	-0.015	-13.6	-34.6
		3.33	0.007	-0.006	-5.1	-19.7
	Br ₂	2.63	0.021	-0.021	-16.1	-24.4
		3.27	0.007	-0.006	-3.8	-10.1
	Cl ₂	2.51	0.025	-0.024	-17.1	-15.8
3.22		0.007	-0.005	-3.3	-4.4	
1,10- фенантролин-4,7- диамин	I ₂	2.81	0.016	-0.017	-15.3	-39.2
		3.27	0.008	-0.007	-5.7	-22.8
	Br ₂	2.58	0.023	-0.024	-18.3	-27.4
		3.22	0.008	-0.006	-4.3	-11.7
	Cl ₂	2.45	0.028	-0.028	-19.7	-17.8
3.16		0.008	-0.006	-3.7	-5.2	

Проверим, как выполняется основное условие образования галогенной связи, сформулированное в терминах градиентных полей ЭП и ЭСП, для каждого взаимодействия в бифуркатном комплексе. Рассмотрим суперпозицию градиентных полей для двух бифуркатных взаимодействий $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$ в одном из самых прочных комплексов (1,10-фенантролин-4,7-диамин·I₂, $E_{int} = -42.3$ кДж·моль⁻¹) и в одном из самых слабых комплексов, (4,5-диазафлуорен-

9-он·Cl₂, $E_{\text{int}} = -29.1$ кДж·моль⁻¹). Первый комплекс образован основанием, имеющим электронодонорные заместители – пару аминогрупп, а второй – электронакцепторную карбонильную группу. Расстояние между двумя атомами азота всегда больше в диазафлуореновой ароматической системе, чем в диазафенантралиновой. При этом можно предположить, что молекулярный йод, расположившейся около двух азотов диазафенантралиновой системы, может испытывать на себе совместное влияние двух донорных центров в большей степени, чем молекулярный хлор.

Согласно расположению границ атомных ρ - и ϕ -бассейнов, выделенных на рисунке 28 синими и красными линиями, соответственно, видно, что для первичных галогенных связей $N^1 \cdots \text{Hal}$, электроны, принадлежащие ρ -бассейну азота, притягиваются к ядру галогена (направление притяжения обозначено красной стрелкой). Кривизна изолиний имеет сходный рисунок как для связи $N^1 \cdots \text{I}$, $\rho(r_b) = 0.028$ ат. ед. (рисунок 28а), так и для связи $N^1 \cdots \text{Cl}$ $\rho(r_b) = 0.037$ ат. ед., (рисунок 28б). Здесь мы наблюдаем типичный признак галогенной связи: галоген выступает акцептором электронов. Обратим внимание на вторичные взаимодействия в этой паре комплексов. Для менее прочного комплекса 4,5-диазафлуорен-9-он Cl₂ (рисунок 28а) в области связи $N^2 \cdots \text{Cl}$, $\rho(r_b) = 0.005$ ат. ед., наблюдается более сложная кривизна сепаратрисы, разделяющей бассейны галогена и атома азота в электростатическом потенциале. Тем не менее, направление притяжения электронов ρ -бассейна N^2 к ядру атома галогена сохраняется.

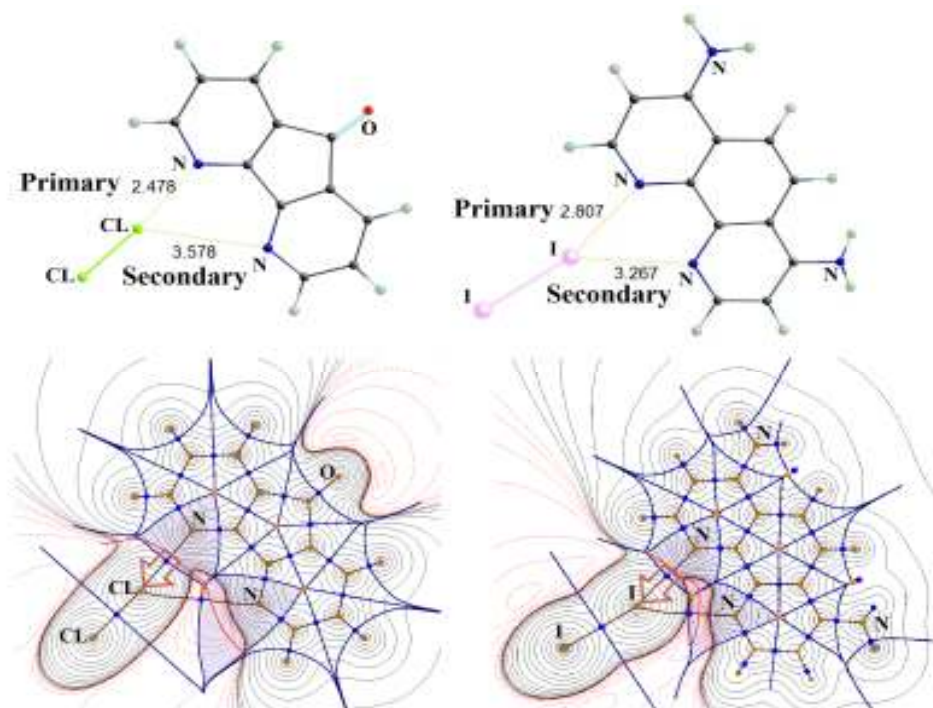


Рисунок 28 – Контурные карты электростатического потенциала, с границами ρ - и ϕ -бассейнов: а) комплекс 1,10-фенантролина-4,7-диамин·I₂ б) комплекс 4,5-диазафлуорен-9-он·Cl₂. Красные стрелки указывают направления притяжения электронов атомного бассейна азота к ядру галогена (первичное взаимодействие)

Согласно нашим наблюдениям можно сделать вывод о том, что суперпозиция границ атомных p - и f -бассейнов как для первичных, так и для вторичных взаимодействий показывает акцепторные свойства связанного атома галогена $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$ по отношению к обоим донорным центрам. Таким образом, данный критерий не противоречит возможности отнесения слабых вторичных взаимодействий в рассматриваемых бифуркатных комплексах к типичным галогенным связям.

Рассмотрим, как в исследуемых комплексах изменяются значения двухатомных вкладов в энергию для пар атомов, связанных галогенными связями $N \cdots Hal$. Для всех комплексов наблюдается следующая интересная особенность. Электростатическая компонента энергии $V_{Els}(N^1, Hal)$ всегда отрицательна, что отвечает аттрактивному характеру атомных взаимодействий. Для первичных взаимодействий $N^1 \cdots Hal$ в ряду $I \rightarrow Br \rightarrow Cl$ величина $V_{Els}(N^1, Hal)$ падает, а $V_x(N^1, Hal)$ растет (таблица 7). Для комплексов, образованных молекулами йода и брома, $V_{Els}(N^1, Hal)$ всегда превосходит по абсолютной величине вклад обменной электронной энергии $V_x(N^1, Hal)$. Для комплексов, образованных молекулой хлора, наоборот, $V_{Els}(N^1, Cl)$ всегда меньше по абсолютной величине, чем $V_x(N^1, Cl)$. Можно заметить, что величины $V_{Els}(N^1, Hal)$ отражают соотношение электроотрицательностей и размеров взаимодействующих атомов. Поэтому взаимодействия хлора и азота – атомов, характеризующихся наименьшими различиями между собой, имеют наименьшие электростатические вклады. Так, для первичных, «primary» взаимодействий $N^1 \cdots Cl$, которые относятся к типичным галогенным связям, аттрактивность взаимодействий остается достаточно высокой и не сильно снижается, потому что сравнительно велик обменный вклад. Это есть следствие того, что молекула хлора может образовывать очень короткую галогенную связь с атомом азота N^1 .

Для вторичных взаимодействий $N^2 \cdots Hal$ обе величины $V_{Els}(N^2, Hal)$ и $V_x(N^2, Hal)$ падают в ряду $I \rightarrow Br \rightarrow Cl$ (таблица 8). Как результат, для вторичных взаимодействий с участием хлора при снижении вклада электростатики компенсационная роль обмена не проявляется. В этом случае формируется очень слабое вторичное связывание в комплексах с молекулами Cl_2 . По сравнению с взаимодействиями $N^2 \cdots Cl$, для взаимодействий $N^2 \cdots I$ характерны существенно более высокие по абсолютной величине значения $V_{Els}(N^2, Hal)$.

Таким образом, усиление связывания в комплексах с хлором происходит за счет обменного вклада первичных взаимодействий, а в комплексах с йодом большую роль играют вклады электростатической компоненты энергии как первичных, так и во вторичных взаимодействиях.

Эффект близкого расположения двух атомов азота в бидентантных основаниях на тенденциях изменений величин энергий V_{Els} и V_x практически не сказывается. Влияние заместителей в ароматических системах проявляется закономерно, в соответствии с их

электронодонорным или электронакцепторным характером. Например, хорошо видно, что в комплексах с электронодонорными аминогруппами 1,10-фенантролин-4,7-диамин·Hal₂ величины энергий V_{Els} и V_x ниже, чем в комплексах незамещенного аналога 1,10-фенантролин·Hal₂

Установлено, что в ряду рассматриваемых комплексов с разными молекулами галогенов значения плотности потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ и кинетической энергии $g(\mathbf{r}_b)$ в критических точках связей N...Hal и соответствующие обменный V_x и электростатический вклады V_{Els} в энергию IQA связаны линейно:

$$V_x(N\cdots Hal) = a_x \cdot g(\mathbf{r}_b) \quad (40)$$

$$V_{Els}(N\cdots Hal) = a_{Els} \cdot g(\mathbf{r}_b) \quad (41)$$

$$V_x(N\cdots Hal) = b_x \cdot v(\mathbf{r}_b) \quad (42)$$

$$V_{Els}(N\cdots Hal) = b_{Els} \cdot v(\mathbf{r}_b) \quad (43)$$

Параметры этих зависимостей сведены в Таблицу 9.

Таблица 9 – Статистические характеристики регрессионных уравнений (40) – (43) и значения подобранных параметров линейных взаимосвязей между компонентами IQA энергий и локальными свойствами в КТС N...Hal взаимодействий

Атомы Факторы	Cl		Br		I	
	V_x	V_{Els}	V_x	V_{Els}	V_x	V_{Els}
Параметры a_x, a_{Els}	-0.469	-1.046	-0.413	-0.543	-0.349	-0.265
Станд. отклонение	0.011	0.021	0.010	0.019	0.009	0.010
Коэфф. корреляции	0.993	0.994	0.989	0.978	0.983	0.963
Параметры b_x, b_{Els}	1.112	0.985	1.224	1.839	1.450	3.753
Станд. отклонение	0.009	0.033	0.012	0.092	0.016	0.199
Коэфф. корреляции	0.999	0.987	0.998	0.940	0.998	0.885

Графики линейных взаимосвязей на рисунке 29 показывают, что вклад обменной V_x (N...Hal) энергии воспроизводится лучше, чем электростатический вклад $V_{Els}(N\cdots Hal)$, в особенности, в области более сильных галогенных связей. Мы также наблюдаем закономерное изменение параметров уравнений (40) – (43) в ряду меняющегося акцептора. В уравнениях (40), (42) для выражения обменного вклада $V_x(N\cdots Hal)$ параметры a_x, b_x незначительно растут в ряду Cl → Br → I, и имеют сравнительно близкие величины. Параметры a_{Els}, b_{Els} в уравнениях (40) – (43) для электростатического вклада $V_{Els}(N\cdots Hal)$ меняются довольно резко при переходе от хлора к йоду.

Таким образом, как для слабых, так и для сравнительно сильных галогенных связей в рядах с неизменным атомом-донором электронов и с варьирующимся акцептором, которым может выступать молекула дигалогенида, возможна количественная оценка обменного вклада $V_x(N \cdots Hal)$ в энергию взаимодействующих атомов E^{IQA} по характеристикам критических точек связей. Установленные зависимости существенно сближают QТАИМ и IQA, открывая путь к их согласованному использованию. Важность найденных корреляций очевидна для интерполяций и экспресс-оценки энергий взаимодействующих атомов, поскольку дорогостоящие вычисления последних требуют огромных временных затрат.

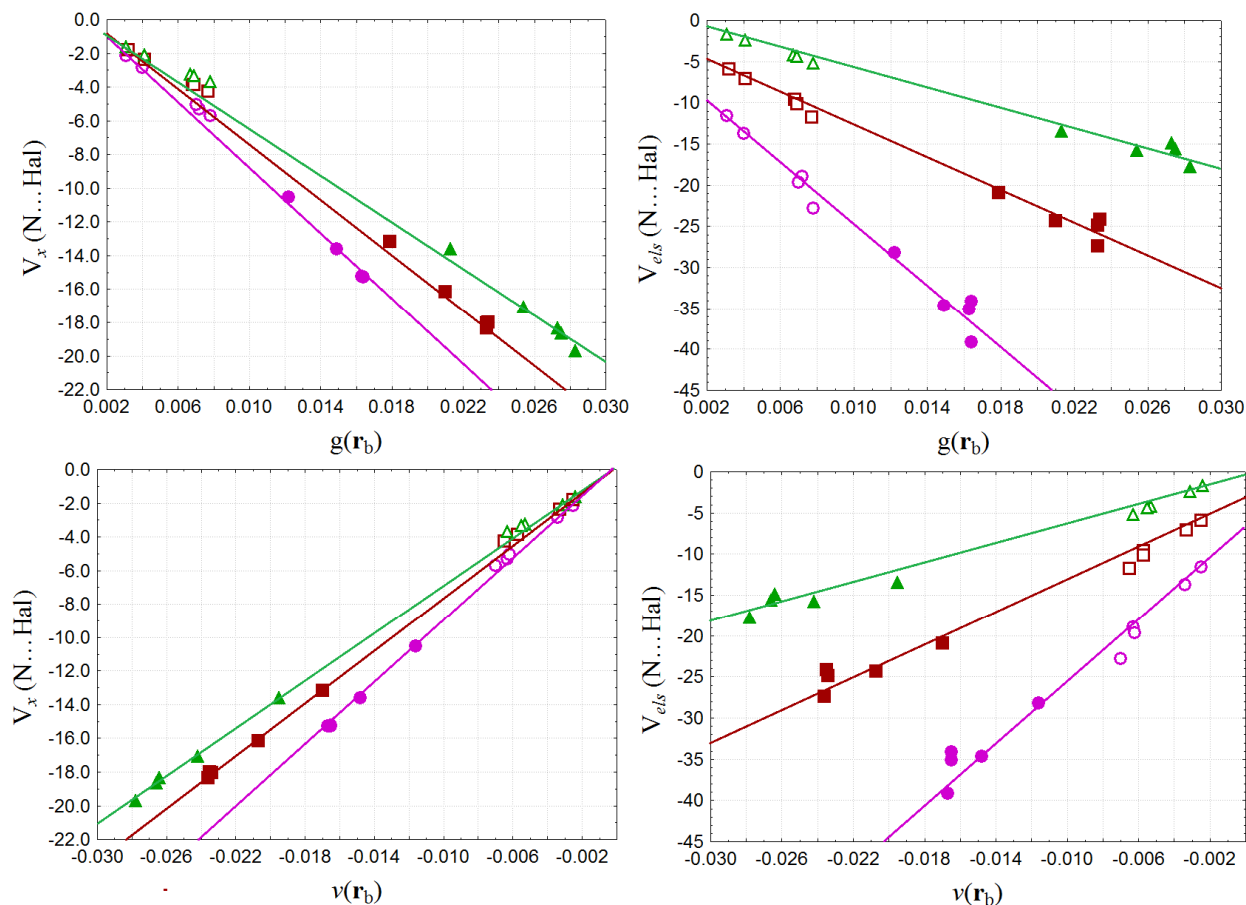


Рисунок 29 – Взаимосвязь между вкладами в энергии взаимодействующих атомов в методологии IQA V_x и V_{ElS} и плотностями кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ энергии электронов в КТС $N^1 \cdots Hal$ и $N^2 \cdots Hal$

Множественный регрессионный анализ показал, что обнаруживается универсальная корреляционная зависимость между двухатомными вкладами обменной энергии $V_x(N, Hal)$, которые вычисляются в соответствии с методологией IQA, и локальными плотностями кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ энергии электронов в КТС для взаимодействий $N^1 \cdots Hal$ и $N^2 \cdots Hal$ в комплексах молекул Cl_2 , Br_2 , I_2 с бидентатными гетероциклами:

$$V_x = [a_1 v(\mathbf{r}_b) + a_2 \cdot g(\mathbf{r}_b)]r_{vdw}(\text{Hal}) \quad (44),$$

где $r_{vdw}(\text{Hal})$ – ван-дер-ваальсов радиус атомов по шкале Бонди [313]: $r_{vdw}(\text{Cl}) = 3.401$ бор, $r_{vdw}(\text{Br}) = 3.647$ бор, $r_{vdw}(\text{I}) = 4.063$ бор; $v(\mathbf{r}_b)$ и $g(\mathbf{r}_b)$ – плотности кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ энергии электронов в КТС $\text{N}^1 \cdots \text{Hal}$ и $\text{N}^2 \cdots \text{Hal}$. Если все величины выразить в атомных единицах, то подобранные параметры составят: $a_1 = 0.554 \pm 0.042$; $a_2 = 0.211 \pm 0.041$. Коэффициент корреляции для наблюдаемых и рассчитанных по уравнению (44) значений составляет 0.998.

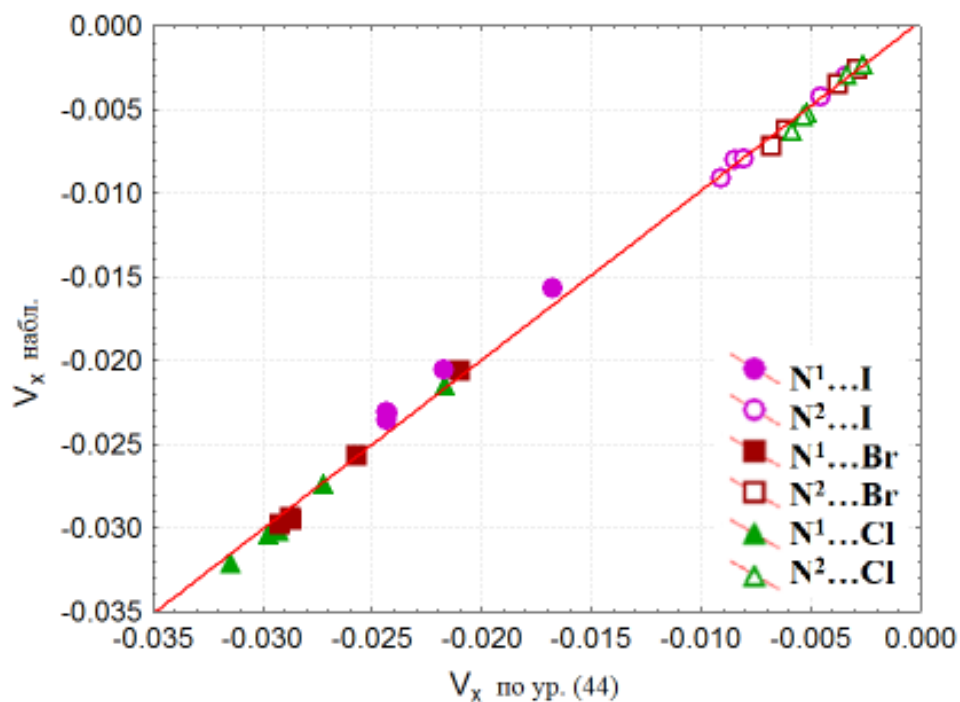


Рисунок 30 – Наблюдаемые в прямом расчете величины обменного вклада $V_x(\text{N} \cdots \text{Hal})$ и рассчитанные по уравнению (44), на основе корреляции с локальными свойствами ЭП в КТС связей $\text{N}^1 \cdots \text{Hal} \cdots \text{N}^2$

В этой работе для изучения природы бифуркатных галогенных связей $\text{N}^1 \cdots \text{Hal} \cdots \text{N}^2$, где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, в комплексах молекул галогенов с бидентатными диазагетероциклами мы проанализировали суперпозиции атомных p - и f -бассейнов и убедились, что как относительно сильные первичные $\text{N}^1 \cdots \text{Hal}$, так и более слабые вторичные $\text{N}^2 \cdots \text{Hal}$ взаимодействия в рассматриваемых комплексах не противоречат основному признаку галогенных связей: для всех комплексов в обоих случаях атом Hal выступает акцептором электронной плотности. Далее мы применили комплексный подход, в основе которого лежит комбинация методов QTAIM и IQA, и сравнили вклады электростатические и обменные двухатомные вклады в общую энергию взаимодействующих атомов. Сравнение показало, что усиление связывания в комплексах с хлором происходит за счет роста обменного вклада первичных взаимодействий $V_x(\text{N}^1 \cdots \text{Cl})$, а в комплексах с йодом основную роль играют вклады электростатических

компонент как в первичные $V_{Els}(N^1 \cdots I)$, так и во вторичные $V_{Els}(N^2 \cdots I)$ взаимодействия. При этом нами установлено, что локальные значения плотности кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ энергии электронов в критических точках соответствующих галогенных связей линейно связаны с обменными и электростатическими вкладами $V_x(N \cdots Hal)$ and $V_{Els}(N \cdots Hal)$. Предложены простые корреляционные уравнения, которые могут быть полезны для интерполяций и экспресс-оценки энергий взаимодействующих атомов.

Общие выводы по ГЛАВЕ 3

1. При рассмотрении парных вкладов в энергию взаимодействующих атомов в молекуле хлортринитрометана обнаружилось, что взятые в совокупности три нековалентных взаимодействия $Cl \cdots O$ стабилизируют молекулу $ClC(NO_2)_3$ примерно на $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, значение, которое является значительным, даже по сравнению с ковалентной связью $C-Cl$. Этот факт может объяснять аномально короткую длину ковалентной связи $C-Cl$, обнаруженную в кристалле хлортринитрометана.

2. Найдено, что в молекулах галогентринитрометанов электростатические вклады $V_{Els}(X \cdots O)$ дестабилизируют $FC(NO_2)_3$ молекулу, оказываются нейтральными в $ClC(NO_2)_3$ молекуле, и в значительной степени стабилизируют $IC(NO_2)_3$ и $HC(NO_2)_3$ системы.

3. На основе количественного анализа энергетических характеристик бифуркатных галогенных связей $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$, в комплексах бидентатных диазагетероциклов выявлено, что в ряду галогенов $Hal = Cl, Br, I$ наблюдаются различия в характере взаимодействий. В комплексах с бифуркатными галогенными связями хлора прочность связывания может усиливаться только за счет роста обменного вклада первичных взаимодействий $V_x(N \cdots Cl)$, а в комплексах с йодом основную роль играют вклады электростатической компоненты как в первичные, так и во вторичные $V_{Els}(N \cdots I)$ взаимодействия.

4. Установлено, что локальные значения плотности кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ энергии 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. Таким образом, разработанная параметрическая модель на основе локальных плотностей электронных энергий может использоваться для оценки парных атомных обменных вкладов в полную энергию атомов, связанных галогенной связью, без привлечения затратных процедур интегрирования ЭП по парам атомных бассейнов, использующихся в методологии IQA.

ГЛАВА 4. НЕЛОКАЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ ГАЛОГЕНОВ В ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

4.1. Функция атомного влияния как инструмент оценки нелокальных вкладов атомов в электронную плотность

Для системы, описываемой N -электронной волновой функцией, вероятность нахождения любого электрона в объеме dx_1 определяется одноэлектронной функцией плотности $\rho_1(x_1)$ [314]

$$\rho_1(x_1) = N \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (45)$$

Двухэлектронная функция плотности есть вероятность того, что одновременно электрон 1 находится в точке x_1 и электрон 2 находится в точке x_2 [314]:

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \quad (46)$$

Поскольку электроны взаимодействуют только в паре, нет необходимости рассматривать распределения функции выше функции пары ρ_2 .

Рассмотрим выражение для плотности электронов в точке \mathbf{r}_1 – локальное значение ЭП, выражающее плотность вероятности нахождения электрона в \mathbf{r}_1 , независимо от позиции и спина других электронов. *Функция электронной плотности* $\rho(\mathbf{r})$ [314] определяется в точке пространства координат \mathbf{r} , в отличие от волновой функции $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, которая зависит от четверок координат и спинов каждого из N электронов в конфигурационном пространстве.

Определение в терминах волновой функции для системы из N частиц показывает, что электронная плотность только формально отражает локальное количество электронов, являясь «плотностью электронов в точке \mathbf{r}_1 , которая формируется только в зависимости от среднего распределения электронов во всех точках рассматриваемого 3D пространства» [315]. Плотность электронов в \mathbf{r}_1 нестрого локальное количество, но зависит от пространственного среднего функции пар всех возможных координат электрона, который не зафиксирован.

Бейдер и Гатти [93] показали, как плотность электронов в точке \mathbf{r} может просто выражаться через сумму двух интегральных вкладов, объемного и поверхностного:

$$\rho(\mathbf{r}) = -(1/4\pi) \left[\int_{\Omega} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int_{\Omega_s} dS(\mathbf{r}_s) \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \right] \quad (47)$$

При этом для опорной точки \mathbf{r} производится усреднение по атомному бассейну Ω потенциала, оказываемого лапласианом электронной плотности в точках пространства \mathbf{r}' . К этой величине прибавляется поток плотности электрического поля через поверхность атомного

бассейна Ω_S с электронной плотностью r_S . Первый член напоминают выражение для электростатического потенциала в точке \mathbf{r} , формируемого распределением электронов в атомном бассейне Ω , но подынтегральный числитель здесь оператор Лапласа электронной плотности, а не сама плотность. Границы бассейна Ω должны удовлетворять условию нулевого потока, то есть иметь нулевую компоненту градиента плотности вдоль нормали к поверхности границы. Получить такое тождество можно с помощью ряда процедур: во-первых, при использовании уравнения движения Гейзенберга для открытой системы; во-вторых, решая уравнение Пуассона для потенциала, заданного плотностью $\rho(\mathbf{r})$, а не обычным электростатическим потенциалом; в-третьих, посредством использования теоремы Грина. Подставляются значения $u = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ и $v = \rho(\mathbf{r}')$ и накладываются условия нулевого потока, чтобы избавиться полученное выражение от поверхностного вклада:

$$\int (u \nabla v - v \nabla u) dS = \int_{\Omega} (u \nabla^2 v - v \nabla^2 u) d\mathbf{r}' \quad (48).$$

Для замкнутой системы с границами на бесконечности, как и для изолированной молекулы, интеграл по поверхности обращается в нуль, потому что поверхностный заряд и, следовательно, плотность электрического поля равны нулю. Тогда можно определить локальный вклад атомного бассейна Ω как источника для плотности в точке \mathbf{r} , приходящий из точки \mathbf{r}' . Этот источник, зависит от лапласиана ЭП в \mathbf{r}' и обратного пропорционален расстоянию между точками \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Иными словами, этот вклад выражает вклад в электронную плотность в точке \mathbf{r} , вытекающую из точки \mathbf{r}' , принадлежащей области Ω . Эта область может быть принята как объединение нескольких атомных бассейнов, ограниченных поверхностью нулевого потока, например, это могут быть все атомы, образующие молекулу в молекулярном кристалле.

В настоящее время практическим инструментом для раскрытия этого «нелокального» характера плотности электронов является функция атомного влияния [93]. Она основана на использовании функции Грина применительно к электронной плотности в системе, где суммирование ведется по всем атомам системы:

$$\rho(\mathbf{r}) = -(1/4\pi) \sum_i \int_{\Omega_i} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \sum_i SF(\mathbf{r}, \Omega_i) \quad (49)$$

По своему физическому смыслу данная функция описывает влияние распределения электронной плотности во всем пространстве на электронную плотность в любой заданной точке \mathbf{r} . Интегрирование по атомному объему дает величину, которая описывает влияние выбранного атома на электронную плотность в опорной точке \mathbf{r} .

$$SF(\mathbf{r}, \Omega_A) = -(1/4\pi) \int_{\Omega_A} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (50)$$

Вклад отдельно взятого атома Ω_A в ЭП, наблюдаемую в точке \mathbf{r} может быть положительный или отрицательный, поэтому указанная функция может указывать на «источник» (пополнение) или «сток» плотности, вызванный влиянием рассматриваемого атома Ω_A . Поэтому функция атомного влияния также называется *функцией источника SF (Source function)*. Эта функция является мерой относительной важности атома или атомной группы по отношению к сформировавшейся величине плотности в любой точке, принадлежащей межатомной поверхности. Чаще всего рассматриваются вклады в критические точки связей. Таким образом, функция влияния – это потенциально важный и перспективный инструмент для обеспечения химического понимания влияний функциональных групп на свойства тех или иных взаимодействий, обеспечиваемых величинами электронной плотности.

На практике доступной для анализа представляется распределение функции, заданной подынтегральным выражением функции влияния $L(\mathbf{r})$:

$$L(\mathbf{r}) = -(1/4\pi) \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}|} \quad (51).$$

Химическая информация, которую содержит функция влияния (SF) анализируется в нескольких тематических исследованиях [93, 315]. В работе [316], используется разложение ЭП на относительные вклады, вносимые остовом и областью валентных электронов, при этом рассматривается ЭП, как полученная из экспериментальных данных, так и из квантово-химических расчетов, для последнего случая исследовано также разложение SF на вклады отдельных молекулярных орбиталей Кона-Шэма. Установлено, что для атомов второго и третьего периода, плотность валентных электронов, как правило, дает определяющий вклад в общую величину SF, но для более тяжелых элементов, таких как переходные металлы, плотность остовных электронов начинает играть все более важную роль. Более того, когда опорная точка, для которой определяется SF, близка к узловой плоскости орбитали, эта орбиталь начинает давать пренебрежимо малый вклад в SF, что имеет явные последствия для интерпретации π -взаимодействий. На основе этих фактов авторы [316] рекомендуют быть осторожными при химической интерпретации, особенно для тяжелых элементов. Таким образом, в работе [316] сообщается, что остовные электроны могут вносить чрезвычайно важный вклад в КТС, если межатомная поверхность значительно смещается в сторону одного атома, что, как правило, наблюдается для полярных связей. Этого эффекта не обнаруживают индексы делокализации электронов $\delta(\Omega_A, \Omega_B)$, потому что двойное интегрирование плотности по двум атомным бассейнам приводит к нивелированию вклада, который мог быть сильно локализован только в одном бассейне. В то время как функция влияния SF содержит некоторую

информацию о химической связи, эта информация может отличаться от информации, вносимой индексами делокализации ЭП.

В 1975 г. Бейдер и Стефенс [89] использовали парную обменно-корреляционную плотность $\rho_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ для описания взаимодействия электронов в разных атомных бассейнах. Они применили интегрирование по паре атомных бассейнов Ω_A и Ω_B , что позволило оценить степень обобществления электронной плотности, распределенной между атомами А и В.

$$\rho_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2) \quad (52).$$

$$\int_{\Omega_A \Omega_B} \rho_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int_{\Omega_A \Omega_B} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \int_{\Omega_A} \rho_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} \rho_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (53).$$

Чиословски и Миксон [317] предложили вычислять порядки ковалентных связей $n_{\text{bond}}(\Omega_A, \Omega_B)^{CM}$ на сходной основе, используя заселенности n_i локализованных молекулярных орбиталей и диагональные элементы матрицы атомных перекрываний S_{ii} , построенной на основе интегрирования локализованных молекулярных орбиталей по объемам соответствующих атомных бассейнов:

$$S_{ii}(A) = \int_{\Omega_A} \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (54), \quad S_{ii}(B) = \int_{\Omega_B} \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (55).$$

$$n_{\text{bond}}(\Omega_A, \Omega_B)^{CM} = 2 \sum_i n_i^2 S_{ii}(A) S_{ii}(B) \quad (56).$$

Фрадера [318] с соавторами вернулись к оригинальному бейдеровскому подходу и ввели величину, которая получила название индекса делокализации:

$$\delta(\Omega_A, \Omega_B)^F = 2 \int_{\Omega_B \Omega_A} \rho_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 2 \int_{\Omega_B \Omega_A} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - 2 \int_{\Omega_A} \rho_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} \rho_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (57).$$

$$\delta(\Omega_A, \Omega_B)^F = 2 \int_{\Omega_B \Omega_A} |\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 2 \sum_{ij} S_{ij}(A) S_{ij}(B) \quad (58).$$

Индекс делокализации [89] характеризует число электронов, которые обобществляются парой атомов. По смыслу он отличается от *порядка связи*, призванного показывать число обобществленных электронных пар. Можно сказать, что индексы делокализации характеризуют число электронов в атомном бассейне Ω_A , которые взаимодействуют с дыркой Ферми [318], создаваемой электронами в атомном бассейне Ω_B . Обычно для вычисления индекса делокализации $\delta(\Omega_A, \Omega_B)$ производится двойное интегрирование плотности дырки Ферми по атомным бассейнам пары атомов Ω_A и Ω_B :

$$\delta(\Omega_A, \Omega_B) = -2 \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_2 [\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)] = -2 \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_2 \rho_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (59).$$

Здесь $\rho_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – обменно-корреляционная плотность, $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – парная электронная плотность, произведение $\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)$ – «фиктивная» парная плотность, которая строится из двух независимых распределений одноэлектронной плотности. Аналогично вводится индекс локализации электронной плотности внутри атомного бассейна [318], который выражает число электронов в атомном бассейне Ω_A , взаимодействующих с дыркой Ферми в этом же бассейне:

$$\lambda(\Omega_A) = - \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_2 [\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)] = - \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_2 \rho_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (60).$$

Индекс атомной локализации и половина суммы индексов делокализации со всеми другими атомами системы дают полную электронную заселенность рассматриваемого атома.

Практические расчеты индексов локализации и делокализации осуществляют на основе суммирования элементов матрицы атомных перекрытий. Для этого производится суммирование по всем занятым МО n_{occ} :

$$\delta(\Omega_A, \Omega_B) = 4 \sum_{i,j=1}^{n_{occ}} S_{ij}(A) S_{ij}(B) \quad (61)$$

$$\lambda(\Omega_A) = 2 \sum_{i,j=1}^{n_{occ}} S_{ij}(A)^2 \quad (62)$$

Сумма индексов атомной локализации и половины суммы индексов делокализаций данного атома со всеми другими атомами системы дает его полную электронную заселенность. Необходимо отметить, что известны и другие подходы к оценке порядков связей, как эффектов делокализации электронов в системе, основанные на одно- и двухцентровых компонентах энергии в рамках QТАИМ, они внедрены в частности *Майером* [90] и *Попелиером* [91, 92].

Хорошо известно, что делокализация электронов тесно связана с эффектами обмена [319, 320, 321]. Плотность внутри бассейнов двух взаимодействующих атомов может находиться под сильным влиянием других атомов, и возмущение, вносимое соседями, может проявляться в регионе между рассматриваемыми атомами. Таким образом, возникает необходимость установить, какие атомные бассейны в системе оказывают непосредственное влияние на делокализацию электронов между двумя взаимодействующими атомами.

В молекулах производных галогенированных альдегидов, согласно [310], для рассматриваемых внутримолекулярных $O \cdots Hal$ взаимодействий $SF\%(O)$ и $SF\%(Hal)$ лежат ниже 20%. К сожалению, такие вклады не несут количественной информации об оказываемых эффектах, превышающей таковую от других атомы системы. Вероятно поэтому, наблюдая эффекты взаимосвязи электронного обмена и делокализации плотности, авторы не обнаружили количественной взаимосвязи между SF и $\delta(O, Hal)$.

Авторы работы [316] призывают учитывать, что функция влияния SF может предоставлять данные о локализации или делокализованной природе данного химического взаимодействия, однако совсем не обязательно из этого следует, что она всегда несет информацию об обменной плотности электронов.

Таким образом, текущее состояние исследований в этом направлении показывает, что накопленной информации о свойствах функции влияния SF еще не достаточно и необходимо её дальнейшее изучение. В связи с этим становится важным, определить, как работает функция влияния при оценке нелокальных вкладов галогенов, вовлеченных в галогенные связи. С этой целью в данной части работы были поставлены следующие задачи.

1) Рассмотреть поведение функции влияния $SF(\Omega)$, оценивающей атомные вклады ($\Omega = \text{Hal}, \text{O}, \text{N}, \text{C}$) в ЭП для внутримолекулярных ковалентных и нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах.

2) Выполнить анализ вкладов функции влияния $SF(\text{Hal}), SF(\text{N})$ в галогенные связи в комплексах галогензамещенных пиридинов с йодом.

3) Для комплексов замещенных пиридинов с йодом обобщить результаты анализа характеристик, описывающих делокализацию ЭП, оцениваемую на основе индексов делокализации галогенных связей $\delta(\text{N}, \text{I})$ и характеристик, отвечающих за нелокальные вклады в ЭП $\text{N} \cdots \text{I}$ связей – получаемых на основе функции влияния $SF(\text{I}), SF(\text{N})$.

4.2 Применение функции влияния для описания нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах

4.2.1 Расчетная часть

С целью сравнительного анализа нелокальных вкладов атомов в нековалентные взаимодействия в галогентринитрометанах был рассмотрен ряд молекул $\text{FC}(\text{NO}_2)_3$ (**1**), $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ (**2**), $\text{IC}(\text{NO}_2)_3$ (**3**). Была произведена локализация их равновесной геометрии методом Кона-Шэма [302] с использованием функционала CPBE96 [303, 304] и базисного набора 6-311G(d) в программе Firefly [255].

На основе полученных волновых функций, производилась оценка величин атомных вкладов, определяемых функцией влияния $SF(\Omega)$, где $\Omega = \text{Hal}, \text{O}, \text{N}, \text{C}$. Все необходимые для этого процедуры, такие как интегрирование ЭП в рамках установленных атомных бассейнов, определяемых условием нулевого потока вектора градиента ЭП, формирование CUBE-файлов, необходимых для построений функций приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$, поиск критических точек связей, производились в программе Multiwfn [108].

Чтобы выяснить, какой вклад вносят разные атомы во внутри- и межмолекулярные взаимодействия в галогентринитрометанах (см. рисунок 58), мы использовали функцию влияния электронной плотности SF [93, 315]. При этом производилось вычисление SF не только для критических точек связей $\rho(\mathbf{r}_b)$, но и для опорных точек $\rho(\mathbf{r}_p)$, отвечающих позициям минимумов функции приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$.

Были рассмотрены межатомные контакты Hal \cdots O и Hal \cdots N (табл. 10) в молекулах галогентринитрометанов (рисунок 31), обладающих множественным характером внутримолекулярных взаимодействий. Кроме того, были проанализированы величины SF для критических точек ковалентных связей Hal–C.

Были также поставлены следующие дополнительные задачи: 1) с помощью функции влияния оценить величины атомных вкладов для парных внутримолекулярных взаимодействий в опорных точках, не являющихся КТС; 2) установить атомы, которые являются «источниками» и «стоками» электронной плотности для таких опорных точек; 3) сравнить эффективность атомов галогенов и углерода как «источников» электронной плотности для ковалентных связей Hal–C.

4.2.2 Обсуждение результатов

Анализ изменения вкладов источников в ряду галогенов в электронную плотность в критической точке связи Hal–C показывает, что вклад галогена всегда больше, чем атома C (таблица 10). Значения функции влияния для атома галогена SF(Hal) растут от фтора к йоду. В молекуле IC(NO₂)₃ углерод вносит вклад в электронную плотность в критической точке связи Hal–C меньше, чем в других молекулах. При этом в целом, именно пара атомов, непосредственно формирующая ковалентную связь Hal–C, выступают основными источниками плотности в соответствующей критической точке связи. Суммарный вклад SF(Hal) + SF(C) составляет от 79% для Hal = I до 84% для Hal = Cl. Вклад удаленных атомов трех нитрогрупп в критическую точку связи Hal–C распределен сравнительно равномерно: он не превышает 4% и преимущественно вносится атомами O.

В опорной точке, отвечающей минимуму $\Phi(\mathbf{r})$ на линии между атомами Hal \cdots O, основной приток электронной плотности обеспечивают атом галогена и более удаленный атом кислорода, который не принадлежит рассматриваемой паре. Вклад последнего высок и составляет от 49% до 53% в ряду F–Cl–I. Этот атом O ориентирован на рассматриваемую опорную точку преимущественно областью своей неподеленной пары электронов. Атом O, принадлежащий рассматриваемой паре Hal \cdots O, дает лишь слабый приток плотности в опорную

точку от 23% до 3% в ряду F–Cl–I. Свойства галогена как источника плотности так же значительно меняются в этом ряду: от 18% до 44%.

Интересным оказывается распределение вкладов источников для внутримолекулярных контактов $N \cdots O$. В этой паре атом N ориентирует в направлении атома O свою наиболее электрон-дефицитную область, которая формирует в ЭСП так называемую π -дырку [11, 322]. Кислород, напротив, ориентируется в направлении азота одной из своих неподеленных электронных пар. При этом функция влияния в опорной точке контакта $N \cdots O$ показывает весьма слабый приток электронов от данного кислорода (около 5%) и очень большой сток плотности к атому N: величина отрицательного значения $SF(N)$ достигает 100%. В опорной точке контакта $N \cdots O$ электронная плотность пополняется преимущественно за счет атомных бассейнов всех кислорода трех нитрогрупп и даже атомов галогенов, вносящих как источник, не менее 16%.

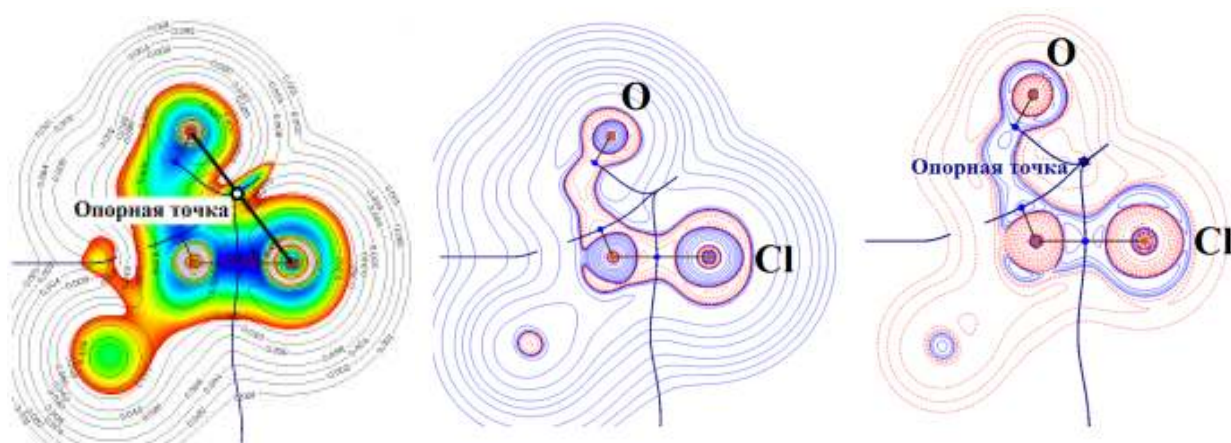


Рисунок 31 – Контурные линии а) $\nabla\rho(\mathbf{r})$, цветом изображена функция приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$, б) $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, в) распределение подынтегрального выражения функции влияния SF в хлортринитрометане (красные изолинии – отрицательные значения функций). Опорная точка выбрана в двумерном минимуме функции $\Phi(\mathbf{r})$ на линии $Cl \cdots O$

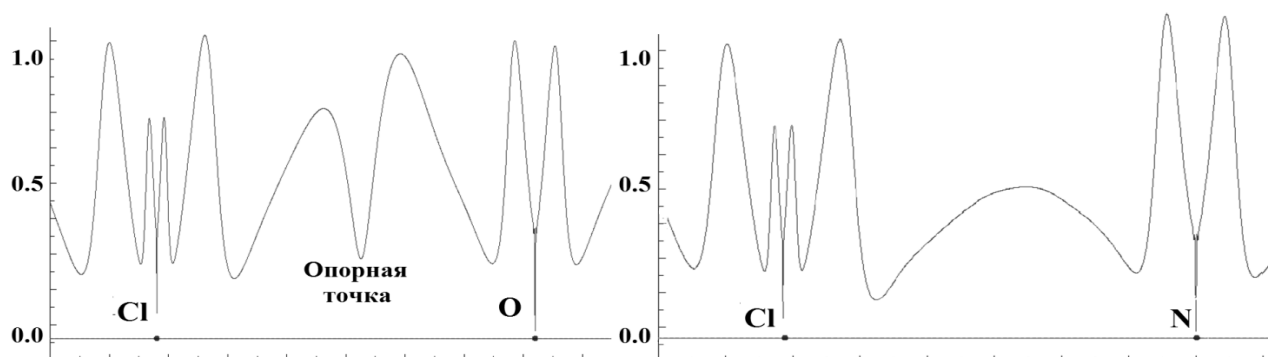


Рисунок 32 – Поведение функции приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$ вдоль прямой линии, соединяющей атомы а) $Cl \cdots O$ и б) $Cl \cdots N$ в хлортринитрометане

Взаимодействия для пары атомов $\text{Hal}\cdots\text{N}$ имеют свои характерные особенности. Основная из них: функция приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$, построенная вдоль линии атомных векторов $\text{Hal}\cdots\text{N}$ имеет максимум, а не минимум (см. рисунок 32б). Это сравнительно высокая по величине область плотности в молекуле, поэтому она не индицируется классическими инструментами на контурных картах или 3D изображениях $\Phi(\mathbf{r})$ изоповерхностей.

Таблица 10 – Значения электронной плотности, приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$ и функции влияния $\text{SF}\%$ для атомных вкладов в ЭП в опорных точках внутримолекулярных взаимодействий в галогентринитрометанах

Связь или взаимодействие	$\rho(\mathbf{r}_p)$, ат. ед.	$\Phi(\mathbf{r}_p)$	Вклад $\Omega(\text{Hal})$	Вклад $\Omega(\text{O})$, $\Omega(\text{N})$ или $\Omega(\text{C})$
Опорная точка F...O	0.049	0.471	18.7	23.2
Опорная точка F...N	0.102	0.549	40.4	5.1
Критическая точка связи F–C	0.325	–	49.8	30.6
Опорная точка Cl...O	0.019	0.019	32.6	12.6
Опорная точка Cl...N	0.081	0.081	25.9	4.0
Критическая точка связи Cl–C	0.246	–	52.3	31.6
Опорная точка I...O	0.017	0.232	43.7	2.6
Опорная точка I...N	0.062	0.674	22.1	–5.6
Критическая точка связи I–C	0.133	–	53.3	25.6

Это происходит благодаря принятым в данной методологии отсечкам по значению плотности, которые, как правило, составляют > 0.05 ат. ед. Если оценить вклады функции влияния не в минимуме, а в максимуме $\Phi(\mathbf{r})$ вдоль выбранного взаимодействия, то окажется, что галоген характеризуется как основной источник ЭП в этом максимуме, а вклад атома азота как источника либо очень мал (около 5%), либо азот выступает как «сток» для опорной точки контакта $\text{I}\cdots\text{N}$.

Бассейны атомов галогенов в рассмотренных случаях являются основным источником плотности для ковалентной связи $\text{Hal}-\text{C}$, а также вносят значительный вклад в опорные точки внутримолекулярных контактов $\text{Hal}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$. Вклады галогенов закономерно повышаются при переходе от фтора к хлору и йоду. Кроме галогенов, все атомы O нитрогрупп являются мощным источником электронной плотности в опорные точки. Но атомы, формирующие рассматриваемые пары $\text{Hal}\cdots\text{O}$ или $\text{N}\cdots\text{O}$, суммарно вносят в опорную точку, лежащую на линии между ними, совсем небольшой вклад.

Основные результаты исследования поведения функции влияния при оценке нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах представлены ниже.

1) Бассейны галогенов в большинстве рассмотренных случаев являются основным источником плотности для опорных точек внутриатомных контактов $\text{Hal}\cdots\text{O}$, $\text{Hal}\cdots\text{N}$ и КТС ковалентной связи $\text{Hal}-\text{C}$.

2) Вклады атомов галогенов ($\text{SF}\%$) в этих случаях сравнительно высоки и закономерно повышаются при переходе от фтора $\Omega(\text{F})$ к хлору $\Omega(\text{Cl})$ и йоду $\Omega(\text{I})$.

3) Атомы азота выступают стоками, а не источниками плотности для опорных точек, характеризующих внутримолекулярные взаимодействия $\text{Hal}\cdots\text{O}$, $\text{N}\cdots\text{O}$, для них функция влияния $\text{SF}(\text{N}) < 0$.

4) Функция $\Phi(\mathbf{r})$ вдоль линии, соединяющей атомы $\text{Hal}\cdots\text{N}$, не имеет характерного минимума. Этот факт не позволяет корректно выбрать опорную точку для оценки значения функции влияния, которое можно было бы поставить в один ряд с описанными в данном исследовании внутримолекулярными взаимодействиями $\text{Hal}\cdots\text{O}$, $\text{N}\cdots\text{O}$.

Таким образом, сложное поведение функции влияния для внутримолекулярных контактов $\text{Hal}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$ подтверждает многоцентровый характер нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах.

4.3. Делокализация электронной плотности и функция влияния для галогенных связей замещенных пиридинов с йодом

4.3.1 Расчетная часть

Для анализа был выбран ряд молекулярных комплексов (см. рисунок 33), образованных замещенными пиридинами с молекулярным йодом. Каждый комплекс включает в себя, по крайней мере, одну галогенную связь $\text{N}\cdots\text{I}$, а также некоторые другие нековалентные взаимодействия. Расчеты волновых функций для вышеупомянутых комплексов и молекул был выполнен методом Кона-Шема [302] в приближении B3LYP/6-311G(d, p), с использованием программного обеспечения Firefly [255]. Процедура оптимизации геометрии молекулярных комплексов сопровождалась контролем набора гармонических частот. Полученные волновые функции были использованы в дальнейшем для топологического анализа ЭП, локализации критических точек галогенных связей $\text{N}\cdots\text{I}$, ковалентных связей $\text{I}-\text{I}$, а также анализа других нековалентных взаимодействий, встречающихся в этих комплексах, например, $\text{I}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}$). Для всех этих взаимодействий из матриц атомных перекрытий были вычислены индексы делокализации электронов $\delta(\text{N}, \text{I})$ [89, 318] с помощью программного обеспечения AIMAll 12.06.03 Professional [98].

Функция влияния $\text{SF}(\Omega)$ оценивалась для вкладов атомов, которые выступали участниками нековалентных взаимодействий, при этом в качестве опорной точки всегда

использовались соответствующие критические точки связей (КТС). Процедура вычисления функции влияния (*Source function*), а также визуализация контурных карт рассматриваемых функций были выполнены с помощью программы Multiwfn [108].

4.3.2 Обсуждение результатов

Проанализируем, насколько оказывается эффективным использовать функцию влияния SF для детализации эффектов влияния атомов в системе на делокализацию электронной плотности, вызванную образованием средней силы межмолекулярных галогенных связей N...I. Для этой цели мы выбрали ряд комплексов замещенных пиридинов с йодом, для которых известны экспериментальные показатели основности по шкале pK_{BI2} [171, 41]:

$$pK_{BI2} = -\lg[Kc] \quad (63),$$

где Kc – константа равновесия в реакции $D + I_2 \rightarrow D \cdots I_2$

В пользу выбранных объектов исследований свидетельствуют следующие факторы. Во-первых, показатели основности pK_{BI2} выступают объективной мерой того, насколько прочную галогенную связь образует йод с электронодонорным центром пиридина в рассматриваемом ряду соединений. Во-вторых, выбранный ряд богат разнообразием влияния эффектов заместителей на прочность такой связи. В данном ряду встречаются как электронодонорные, так и электронакцепторные заместители. Кроме того, на примере пиридинов, имеющих галогены в положении 2, можно проследить проявление стерических эффектов на новом уровне описания – посредством оценки их вкладов как источников в галогенную связь N...I гетероциклических оснований и влияние на величину индексов делокализации.

Ранжируем рассматриваемые замещенные пиридины (таблица 11) согласно известным экспериментальным значениям показателей основности по шкале йода pK_{BI2} . Этот ряд открывают самые слабые основания: 2-фторпиридин (константа основности $Kc = 2.7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$) и 2-хлорпиридин ($Kc = 5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), имеющие заместителей, которые хоть и являются электронодонорными, согласно константам Гаммета и Тафта, но способны оказывать стерические препятствия на пути йода к донорному центру – атому азота. Замыкает ряд сильнейшее основание 4-N,N-диметиламинопиридин ($Kc = 6000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Тенденцию изменения основности в ряду пиридинов неплохо воспроизводят энергии взаимодействия E_{int} в комплексах замещенных пиридинов с молекулой I_2 :

$$pK_{BI2} = -2.34 - 0.47 \cdot E_{int} \quad (64).$$

Коэффициент корреляции составляет 0.98.

Вычисленные индексы $\delta(N, I)$ делокализации для галогенной связи N...I в комплексах замещенных пиридинов с йодом также хорошо воспроизводят этот ряд показателей основности

pK_{B12} (см. рисунок 34а). Количественно такую взаимосвязь можно выразить уравнением с коэффициентом корреляции 0.96:

$$pK_{B12} = -5.68 + 22.21 \cdot \delta(N, I) \quad (65).$$

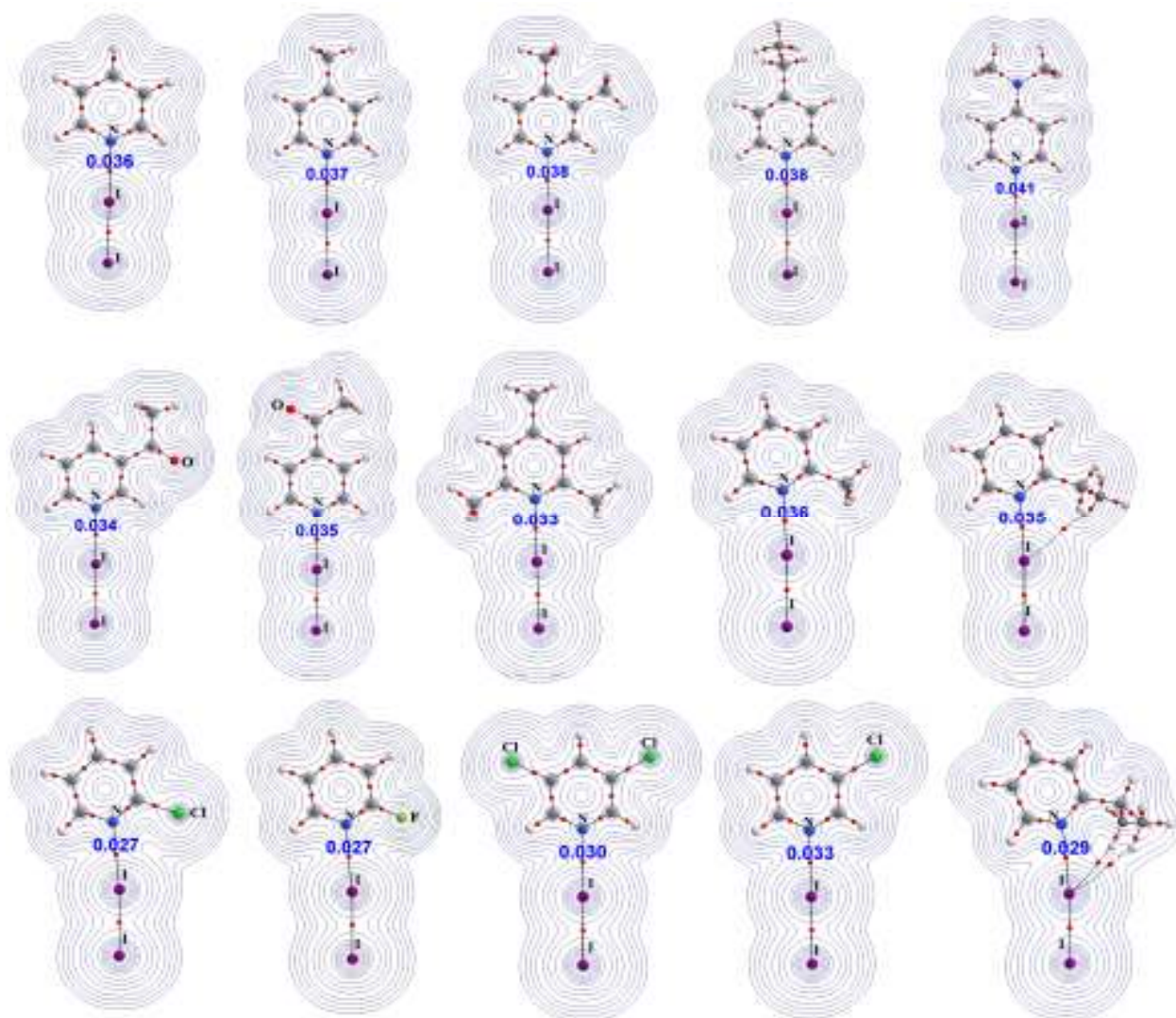


Рисунок 33 – Комплексы замещенных пиридинов с молекулой йода, указаны значения электронной плотности в КТС галогенных связей $N \cdots I$ (ат. ед.)

Прогностическая ценность уравнения (65) была проверена с помощью тестовой выборки комплексов с йодом различных азотсодержащих гетероциклов с известными значениями pK_{B12} , полученными в тех же условиях, что и для соединений обучающей выборки. Среди комплексов тестовой выборки: метилникотинат ($pK_{B12} = 2.10$), индол ($pK_{B12} = 2.10$), замещенные имидазола, изохинолин ($pK_{B12} = 2.47$), замещенные хинолина и др.. Показано, что для тестовой выборки из 12 Nsp^2 -содержащих гетероциклов средняя абсолютная погрешность определения pK_{B12} по уравнению (44) составила 0.24 (13%), абсолютные отклонения расчетных от экспериментальных: $\Delta_{min} = -0.47$; $\Delta_{max} = 0.26$.

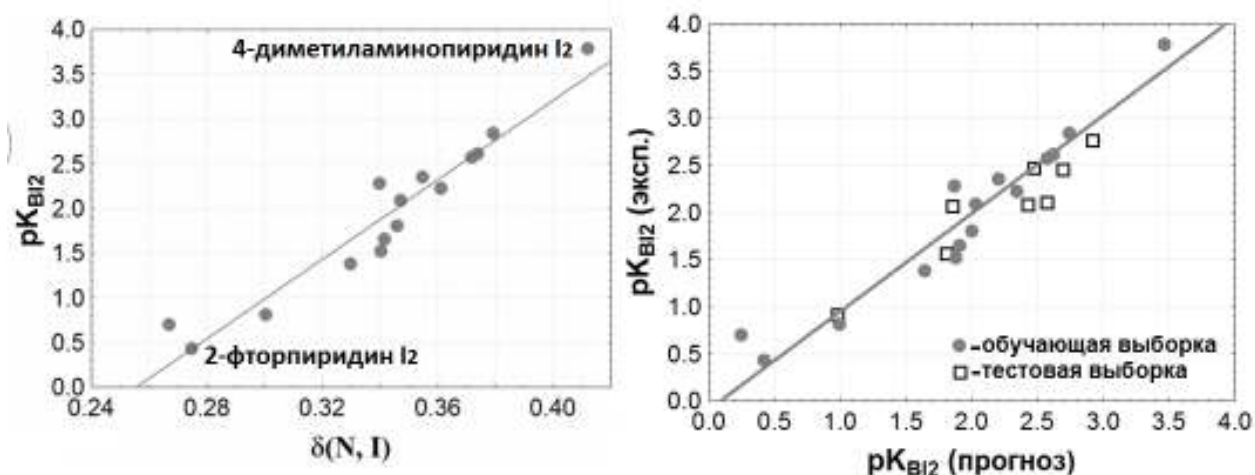


Рисунок 34 – Взаимосвязь между экспериментально установленными pK_{B12} и индексами делокализации электронов для галогенных связей $N \cdots I$; а) обучающая выборка замещенных пиридинов с I_2 ; б) добавлена тестовая выборка комплексов замещенных N-гетероциклов

Выраженный в процентах относительный вклад атомных бассейнов всего комплекса в ЭП галогенной связи $N \cdots I$, $SF\%(\Omega)$, приведен в таблице 11. При этом значения ЭП в критических точках этих связей, которые приведены на рисунке 33, были приняты за 100%.

Таблица 11 – Индексы делокализации и атомные вклады функции влияния йода и атомов азота в критические точки галогенных связей $N \cdots I$ в ряду комплексов замещенных пиридинов, приведены также соответствующие основности pK_{B12}

Комплексы	pK_{B12}	$\delta(\Omega_N, \Omega_I)$	SF(I)	SF%(I)	SF(N)	SF%(N)
2-Фторпиридин $\cdot I_2$	0.43	0.275	0.0130	47.0	-0.0005	-1.7
2-Хлорпиридин $\cdot I_2$	0.70	0.267	0.0131	48.1	-0.0014	-5.3
3,5-Дихлорпиридин $\cdot I_2$	0.81	0.301	0.0148	34.3	0.0003	0.8
3-Хлорпиридин $\cdot I_2$	1.38	0.330	0.0177	53.3	0.0000	0.1
3-Ацетилпиридин $\cdot I_2$	1.52	0.340	0.0165	48.1	0.0024	7.0
2-Изопропилпиридин $\cdot I_2$	1.65	0.342	0.0181	52.5	0.0002	0.7
4-Ацетилпиридин $\cdot I_2$	1.80	0.346	0.0186	52.6	0.0010	2.7
2-Этилпиридин $\cdot I_2$	2.09	0.347	0.0171	48.9	0.0021	6.1
Пиридин $\cdot I_2$	2.22	0.361	0.0188	51.3	0.0023	6.3
2,4,6-Триметилпиридин $\cdot I_2$	2.28	0.340	0.0165	33.2	0.0012	2.5
2-Метилпиридин $\cdot I_2$	2.35	0.355	0.0179	49.2	0.0020	5.6
4-Метилпиридин $\cdot I_2$	2.57	0.372	0.0201	53.4	0.0016	4.3
4-Этилпиридин $\cdot I_2$	2.61	0.374	0.0201	53.7	0.0018	4.9
3,4-Диметилпиридин $\cdot I_2$	2.84	0.379	0.0190	49.4	0.0036	9.4
4-Диметиламинопиридин $\cdot I_2$	3.78	0.412	0.0225	53.7	0.0033	7.9

Очевидно, что электронный эффект галогена, расположенного в положении 2 пиридинового цикла будет непосредственно влиять на прочность галогенной связи йода с

донорным центром – атомом азота. Если следовать QТАИМ, однако, в комплексах йода с 2-фторпиридином и 2-хлорпиридином не обнаруживаются связевые пути между йодом и галогеном в цикле. Влияние заместителя проявляется опосредованно, а именно – через вариации геометрических параметров галогенной связи. Тем не менее, различные электронные эффекты донорных и акцепторных заместителей, находящихся в пара-положении по отношению к азоту проявляются также ярко в рассматриваемой серии и отражаются на способности азота образовывать более сильную или более слабую галогенную связь соответственно.

Обратимся к функции влияния для оценки вкладов, вносимых азотом, йодом и заместителями в опорную точку – критическую точку связи $N \cdots I$. Примечательно, что в комплексах замещенных пиридинов с йодом основной вклад как источник вносит атом йода, вовлеченный в галогенную связь. Для всех комплексов величина $SF\%(I)$ лежит в диапазоне от 33.2 до 53.7%. Вклады остальных атомов системы распределены равномерно и не превышают 10%. Абсолютная величина таких вкладов в электронную плотность в среднем ниже 0.002 ат. ед. В тоже время, атом азота может выступать не источником, а «стоком» относительно опорной точки галогенной связи. Интересно отметить, что такая ситуация реализуется для случаев, когда $r_{K_{BI2}} < 1.0$, т.е. для систем (2-фторпиридин и 2-хлорпиридин), которые в стандартных условиях будут термодинамически нестабильны: диссоциированная форма будет преобладать над связанным состоянием.

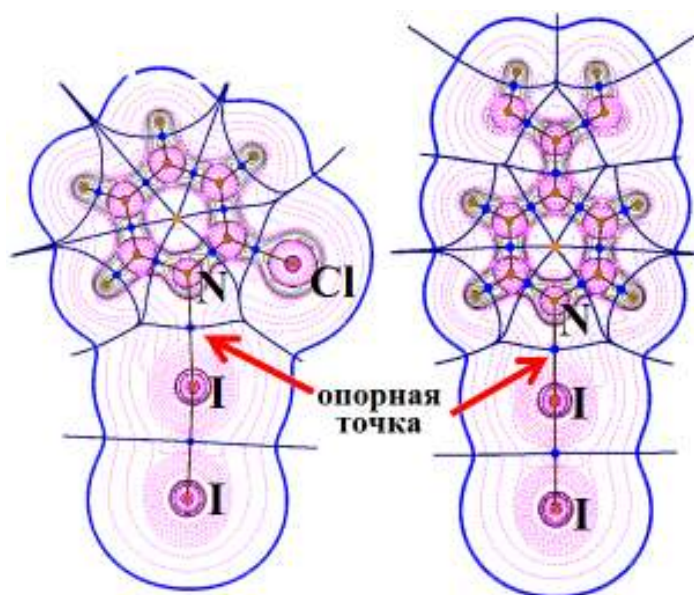


Рисунок 35 – Распределение $L(\mathbf{r})$ – подынтегрального выражения функции влияния для 2-хлорпиридина $\cdot I_2$ и 4-N,N-диметиламинопиридина $\cdot I_2$ (отрицательные значения – пунктир)

Сравним распределение функции, заданной подынтегральным выражением функции влияния $L(\mathbf{r}')$ для фрагментов с сильной и слабой галогенной связью и, соответственно, высоким и низким индексами делокализации. На рисунках 35-36 показано такое

распределение $L(\mathbf{r})$ – подынтегрального выражения функции влияния SF для комплексов 2-хлорпиридин $\cdot I_2$ и 4-N,N-диметиламинопиридин $\cdot I_2$ в плоскости пиридинового цикла. Видно, что атомный бассейн йода поставляет в область опорной точки – КТС галогенной связи высокие по абсолютной величине локальные значения. Изолиния с контуром $L(\mathbf{r}) = -0.020$ ат. ед. захватывает область, принадлежащую сразу обоим бассейнам – и атома йода, и атома азота, что существенно пополняет их вклады. Индекс делокализации $\delta(N, I)$ для данного случая велик и составляет 0.412. Напротив, для комплекса 2-хлорпиридин $\cdot I_2$ (рисунок 36а) с низким индексом делокализации $\delta(N, I) = 0.267$, и контур с относительно высоким значением $L(\mathbf{r}) = -0.008$ ат. ед. занимает меньшую площадь, а площадь, ограниченная контуром $L(\mathbf{r}) = -0.020$ ат. ед. совсем мала.

Обратим внимание на изолинии $L(\mathbf{r})$, принадлежащие бассейну атома хлора (рисунок 36а): можно сказать, что распределение функции $L(\mathbf{r})$ не иллюстрирует значительных эффектов влияния ЭП бассейна хлора на опорную точку. И, действительно, вклад хлора как источника не велик, $SF\%(Cl) = 7.3\%$.

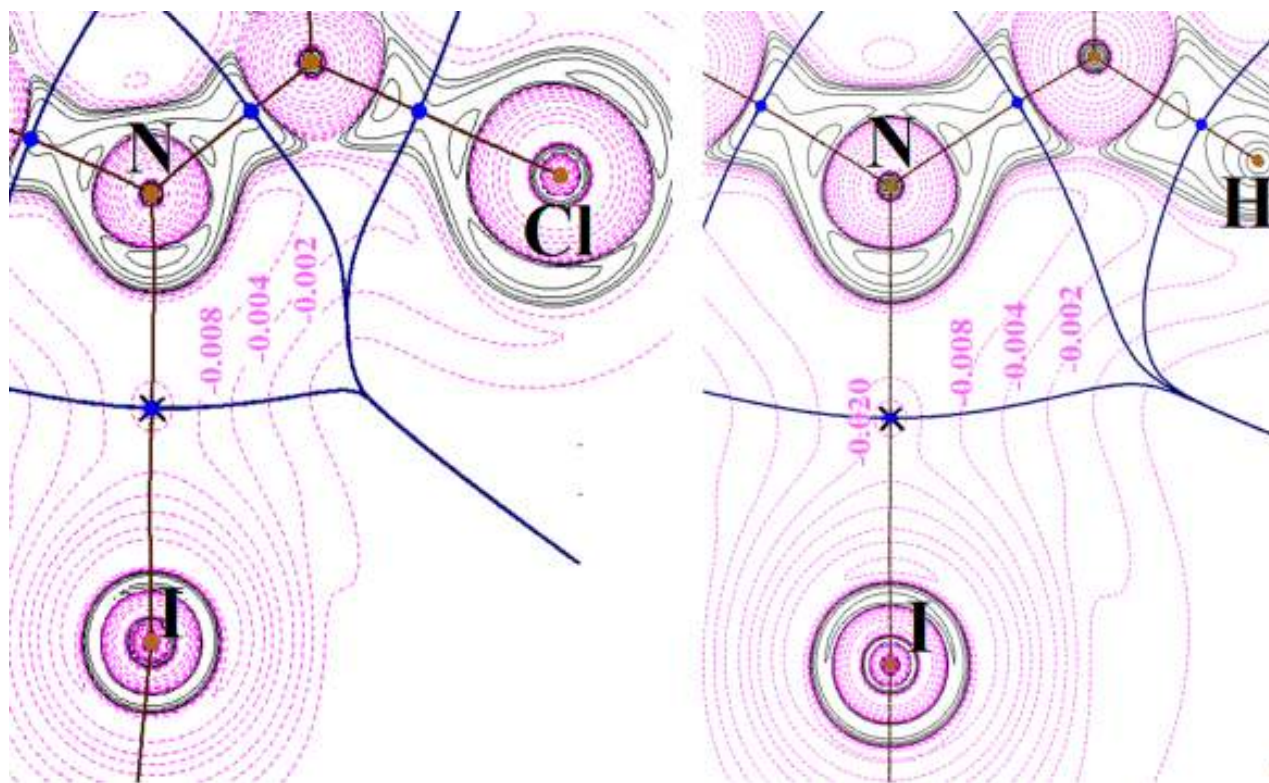


Рисунок 36 – Распределение $L(\mathbf{r})$ в области опорной точки – КТС галогенной связи $N \cdots I$ для а) 2-хлорпиридин $\cdot I_2$ и б) 4-N,N-диметиламинопиридин $\cdot I_2$ (отрицательные значения – пунктир)

Было установлено, что сумма вкладов функции атомных источников $SF(I)$ и $SF(N)$ вносимых в критическую точку галогенной связи $N \cdots I$ количественно взаимосвязана с индексами делокализации для этой галогенной связи в рассматриваемом ряду комплексов.

Коэффициент корреляции уравнения с эмпирически подобранными параметрами составляет 0.99.

$$\delta(N, I) = 0.14 + 10.94 \cdot SF(I) + 9.03 \cdot SF(N) \quad (66).$$

Полученное уравнение регрессии, включающее два фактора, хорошо объясняет делокализацию электронов в области галогенной связи $N \cdots I$ и отражает взаимное влияние двух основных источников, вносящих основной вклад в ЭП – это атомные бассейны азота и йода, имеющие общий связевый путь.

Таблица 12 – Абсолютные (ат. ед.) и относительные, выраженные в процентах, атомные вклады в критические точки $N \cdots I$ галогенных связей в комплексах галогенпроизводных пиридина.

Приведена последовательная нумерация атомов в пиридиновом цикле

2-Фторпиридин·I ₂			2-Хлорпиридин·I ₂			3-Хлорпиридин·I ₂		
Ω	SF(Ω)	SF%(Ω)	Ω	SF(Ω)	SF%(Ω)	Ω	SF(Ω)	SF%(Ω)
I	0.0016	5.8	I	0.0016	5.8	I	0.0016	4.7
I	0.0130	47.0	I	0.0131	48.1	I	0.0177	53.3
N	-0.0005	-1.7	N	-0.0014	-5.3	N	0.0000	0.1
C ²	0.0018	6.6	C ²	0.0025	9.1	C ²	0.0023	6.8
F ²	0.0021	7.5	Cl ²	0.0020	7.3	H ²	0.0015	4.5
C ³	0.0014	5.0	C ³	0.0010	3.7	C ³	0.0012	3.5
H ³	0.0010	3.8	H ³	0.0011	3.9	Cl ³	0.0013	3.8
C ⁴	0.0006	2.2	C ⁴	0.0006	2.1	C ⁴	0.0007	2.0
H ⁴	0.0010	3.5	H ⁴	0.0010	3.6	H ⁴	0.0010	2.9
C ⁵	0.0011	4.0	C ⁵	0.0013	4.7	C ⁵	0.0017	5.2
H ⁵	0.0011	3.9	H ⁵	0.0011	3.9	H ⁵	0.0011	3.3
C ⁶	0.0021	7.6	C ⁶	0.0021	7.5	C ⁶	0.0017	5.2
H ⁶	0.0014	5.0	H ⁶	0.0015	5.5	H ⁶	0.0015	4.7

Тот факт, что выраженный в процентных вклад функции влияния для атомных бассейнов SF%(Ω) способен предоставить дополнительную информацию о влиянии замещения в комплексах моно-галогенпроизводных пиридинов, иллюстрирует таблица 12. Когда мы переходим от атома F в положении C² к атому Cl, вклад SF%(I) растет только на 1.1%. Тем не менее, значение SF%(I) увеличивается на 5.2% если изменяется положение атома Cl с C² на C³.

Таким, образом, рассмотрев свойства галогенных связей $N \cdots I$ в ряду комплексов замещенных пиридинов с йодом, мы пришли к следующим выводам о взаимосвязи эффектов, вносимых заместителями с делокализацией электронной плотности. Если вклады нескольких атомных бассейнов системы малы и распределены практически равномерно, функция влияния перестает быть значимой в отношении информации о вкладе такого бассейна как источника в опорную точку. Напротив, если в системе реализуется распределение вкладов, при котором можно выделить доминирующие бассейны (SF% > 30 – 40%), свойства этих бассейнов могут

быть информативными в отношении опорной точки. Более того, мы показали, что в таком случае будут проявляться количественная взаимосвязь SF с эффектами делокализации.

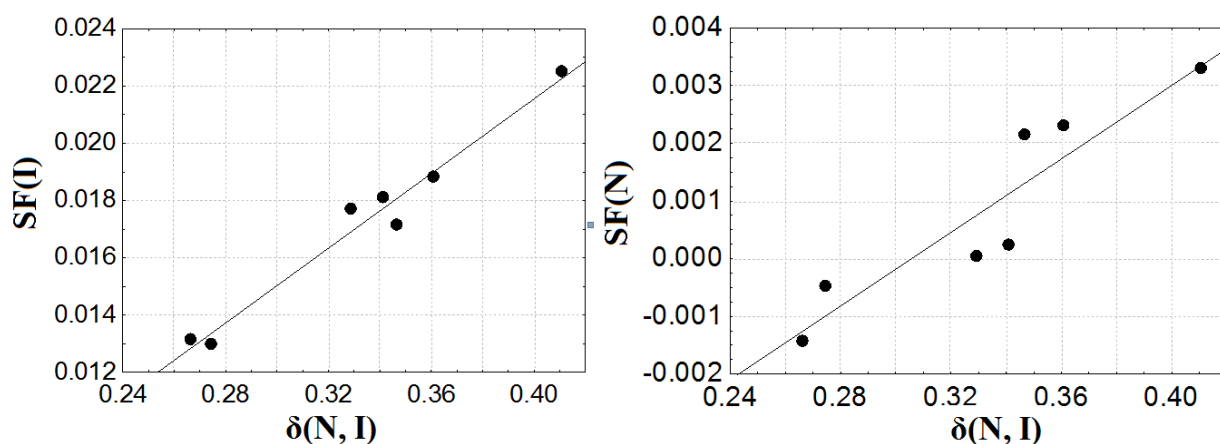


Рисунок 37 – Взаимосвязь вкладов функции влияния а) атома йода, б) атома азота с индексы делокализации для галогенных связей $N \cdots I$

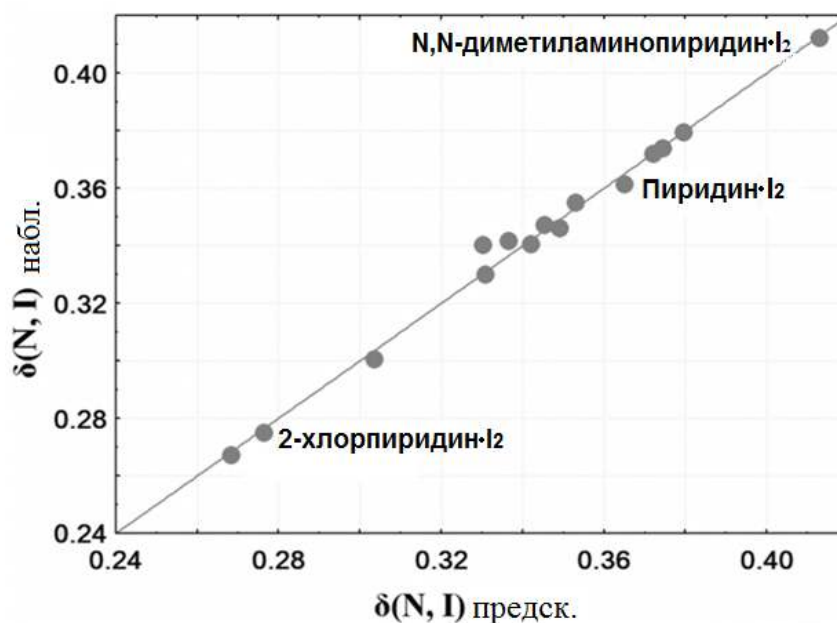


Рисунок 38 – Вычисленные по уравнению (45) и наблюдаемые в расчете индексы делокализации для галогенных связей рассматриваемом ряду комплексов замещенных пиридинов с йодом

Проанализируем закономерности изменений рассчитанных индексов делокализации йода $\delta(I, I)$ для молекулярных комплексов, рассмотренных выше и для кластеров, являющихся фрагментами упаковок, наблюдаемых в йодсодержащих кристаллах [281, 282, 283, 323, 324, 325]. В рассматриваемый ряд вошли: 1) галогенные связи $N \cdots I$ в молекулярных комплексах замещенных пиридинов с йодом; 2) кластеры из взаимодействующих молекул йода; 3) комплексы с гетероциклическими катионами, в которых галогенные связи йода усилены зарядами: $I_3^- \cdots I \cdots I_3^-$, $I_3^- \cdots I \cdots \text{Cat}^+$, $\Gamma \cdots I \cdots \text{Cat}^+$; 4) слабые галогенные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия в молекулярных димерах органических молекул: $C \cdots I \cdots C$. Хотя все

смоделированные кластеры и комплексы электронейтральные, в их состав могут входить частицы, несущие формальный заряд, например, трийодид-анионы и органические катионы халькогеназоло(ино)хинолинииевого ряда.

Зависимость индексов делокализации связей от межъядерного расстояния $R(I-I/L...I)$ изображена на рисунке 39. Основная особенность поведения $\delta(I, I)$ в зависимости от расстояния – отсутствие четких границ для диапазона, характеризующего трийодид-анионы, участвующие в галогенных связях. Отметим, что для изолированного и, соответственно, симметричного трийодид-аниона $\delta^{III} = 0.832$ (B3LYP/ 6-311G(d,p)). Со стороны высоких значений индексы делокализации электронов $\delta(I, I)$ в трийодид-анионах, взаимодействующих с окружением, «смешиваются» со значениями индексов делокализации для связей I-I в молекулах йода, вовлеченных в нековалентные взаимодействия. Такие I-I связи удлиняются за счет нековалентных взаимодействий атомов йода в цепочках $I_3^- \dots I-I \dots I_3^-$, поэтому их индексы делокализации $\delta(I, I)$ уменьшаются. В этот же диапазон также попадают сравнительно сильные нековалентные взаимодействия $\Gamma \dots I$ с участием моногидрид-анионов, встречающиеся в системах $\Gamma \dots I-I$ и $\Gamma \dots I-Cat^+$. Типичные галогенные связи, усиленные зарядами $I_3^- \dots I$, в которых терминальные атомы трийодид-анионов выступают донорами ЭП, примыкают к этому ряду снизу. Таким образом, только по значениям индексов делокализации связей I-I/L...I, лежащих в диапазоне значений от 1.055 до 0.565, отнести связь к тому или иному сорту нековалентных взаимодействий не удается.

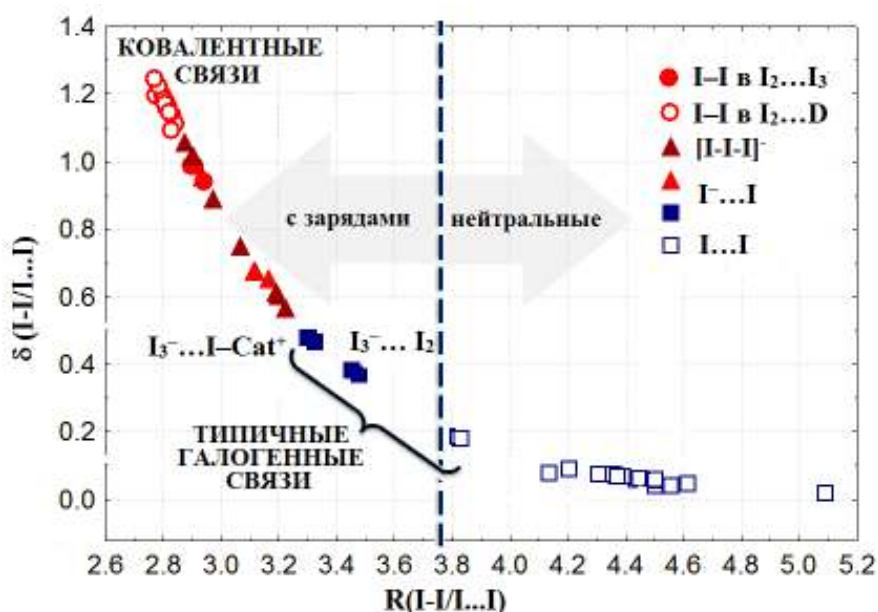


Рисунок 39 – Зависимость индексов делокализации $\delta(I, I)$ от длин связей $R(I-I/L...I)$ в йодсодержащих комплексах и кластерах

Следует отметить, что проблема отнесения связи к определенному сорту в конкретном диапазоне значений $\delta(I, I)$ кроме того непосредственно связана с тем, что характеристики связи

$[I...I]^-$ могут меняться при оптимизации геометрии комплекса или кластера, извлеченного из континуума его окружения. Чаще всего происходят существенное растяжение одной из связей в трийодид-анионе, который взаимодействует как донор электронов с атомом-акцептором. Например, равновесная в газовой фазе конфигурация комплекса трийодид-аниона с гетероциклическим катионом становится скорее ближе к структуре $C-I...[I]^-...I-I$, чем к $C-I...[I-I]^-$. Таким образом, возникает необходимость определения верхнего предела прочности, позволяющего отличить сильную галогенную $I...I$ от ковалентной $I-I$.

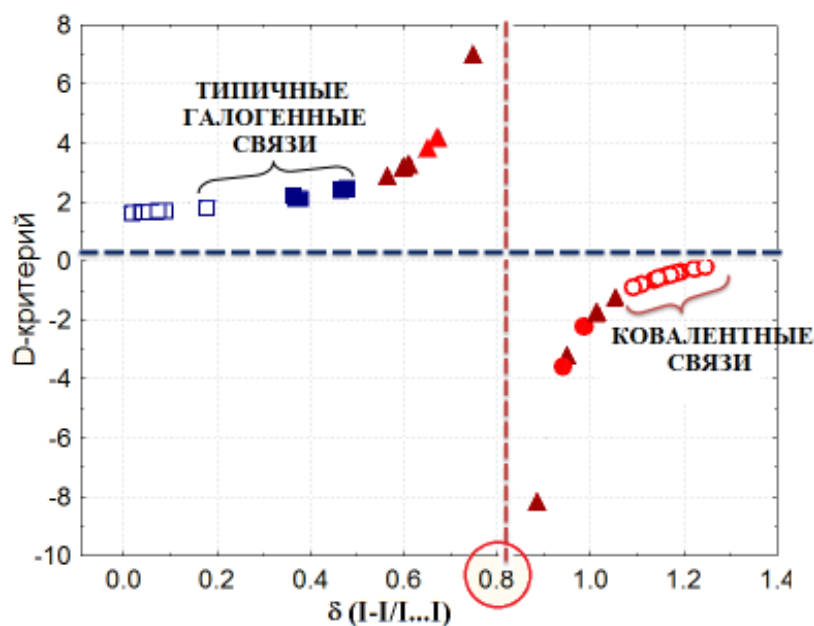


Рисунок 40 – D-критерий и индексы делокализации $\delta(I, I)$ в йодсодержащих кластерах

Можно ли эффективно использовать величины индексов делокализации электронов для сортировки и классификации связей между атомами йода в широком ряду разнообразных ковалентных и нековалентных взаимодействий с разной степенью делокализации заряда? Проверим, как количественный критерий на основе индексов делокализации, позволяет разделить выбранные нами связи йода $I-I/I...I$ на отдельные группы по принципу сходства в них сорта взаимодействия. Во-первых, для этого вычислим величину $\Delta\delta^{\text{II}}$, которая характеризует, насколько индекс делокализации электронов рассматриваемой $I-I$ связи в конкретной структуре отличается от такового для изолированной молекулы йода:

$$\Delta\delta^{\text{II}} = \delta(I_2) - \delta(I, I) \quad (67).$$

Примем за опорное значение $\delta(I_2) = 1.335$ – максимальную величину индекса делокализации электронов в молекуле йода, полученную в рамках выбранного метода моделирования и отметим, что любое нековалентное взаимодействие молекулы йода, как с донором, так и с акцептором электронов, будет приводить к понижению индекса делокализации $I-I$ связи.

Во-вторых, вычислим величины $\Delta\delta^{\text{III}}$, показывающие, насколько отклоняются индексы делокализации рассматриваемой связи от таковых в триодид-анионе. Для этого воспользуемся формулой

$$\Delta\delta^{\text{III}} = \delta(\text{I}_3^-) - \delta(\text{I}, \text{I}) = 0.832 - \delta(\text{I}, \text{I}) \quad (68).$$

Величина $\Delta\delta^{\text{III}}$ может быть как положительной, так и отрицательной. Это связано с тем, что значение $\delta(\text{I}_3^-) = 0.832$ характеризует индексы делокализации двух симметричных связей в I_3^- в газовой фазе связей в I_3^- . Вступая в нековалентные взаимодействия, триодид-анион будет становиться асимметричным, при этом индекс делокализации одной из связей будет расти, а другой – уменьшаться.

В-третьих, введем D-критерий, равный соотношению изменений индексов делокализации $\Delta\delta^{\text{II}}$ и $\Delta\delta^{\text{III}}$, произошедших со связями в результате участия рассматриваемой йодной субъединицы в нековалентных взаимодействиях:

$$D = \Delta\delta^{\text{II}}/\Delta\delta^{\text{III}} \quad (69)$$

Рисунок 40 иллюстрирует, что D-критерий позволяет разделить все связи на две группы. В первую группу, для которой $D > 0$, попадают связи, индексы делокализации которых ниже, чем в изолированном триодид-анионе. При этом пороговой величиной, в которой функция $D = f(\delta)$ имеет разрыв, является $\delta = 0.832$. D-критерий может достигать высоких положительных значений для связей между атомами йода, усиленных зарядами I...Г. Этот факт будет означать, что такие связи близки к самым сильным галогенным связям йода.

Для слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий D-критерий будет стремиться к малой положительной величине $D \sim 1.65$. Если индекс делокализации выше, чем для связи в триодид-анионе, то такие связи попадают во вторую группу, где также будут находиться ковалентные связи йода, растянутые за счет нековалентных взаимодействий. Пороговым значением, разделяющим эти две группы, выступает межъядерное расстояние, равное $\sim 3.0 \text{ \AA}$.

Отметим, что согласно предложенному критерию, галогенные связи I...I могут относиться только к первой группе нековалентных взаимодействий, даже если они усилены зарядами. Они будут иметь $D > 0$, т.к. индекс делокализации таких связей не должен приближаться к значению, наблюдаемому для ковалентных связей.

На основе анализа поведения индексов делокализации электронов в ряду соединений с галогенными и ковалентными связями йода I–I/I...I предложен количественный критерий, который позволяет провести границу между ковалентными I–I и галогенными связями, усиленными зарядами I...Г. Таким образом, показано, что соотношение изменений индексов делокализации электронов $\Delta\delta^{\text{II}}/\Delta\delta^{\text{III}}$, вычисленных для связей йода в триодид-анионе, которые деформировались в результате участия рассматриваемой йодной субъединицы в нековалентных

взаимодействиях, может быть принята как величина, определяющая область существования сильных галогенных связей.

4.4 Информативность функции влияния в отношении бифуркатных галогенных связей

4.4.1 Расчетная часть

Изучение особенностей галогенных связей в системах со множественными взаимодействиями представляет фундаментальный интерес. В этой части работы исследовались молекулярные комплексы с бифуркатными галогенными связями $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$, $Hal = Cl, Br, I$. Расчеты волновых функций для вышеупомянутых комплексов выполнялись методом Кона-Шема [302] в приближении B3LYP/6-311G(d, p), с использованием программы Firefly [255]. Процедура оптимизации геометрии молекулярных комплексов обязательно сопровождалась контролем набора гармонических частот.

Поскольку представлялось важным выявить причину несимметричности бифуркатных галогенных связей $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$, $Hal = Cl, Br, I$, потребовалось сравнить пространственную организацию электронной плотности в ряду взаимодействующих бидентантных гетероциклов с молекулами дигалогенидов. Полученные волновые функции были использованы в дальнейшем для топологического анализа ЭП, локализации критических точек галогенных связей $N \cdots Hal$, $Hal = I, Br, Cl$. Для всех этих взаимодействий из матриц атомных перекрываний были вычислены индексы делокализации электронов $\delta(N, Hal)$ [89, 318] с помощью программного обеспечения AIMAll 12.06.03 Professional [98].

Оценка индексов делокализации $\delta(N^1, I)$ и $\delta(N^2, I)$ производилась для обоих взаимодействий в системе и проанализировано поведение вкладов функции влияния в локальные величины ЭП в критических точках этих нековалентных взаимодействий. На основе проведенного анализа была выявлена и объяснена природа первичных и вторичных взаимодействий в таких системах с бифуркатными галогенными связями.

4.4.2 Обсуждение результатов

Величины индексов делокализации $\delta(N, Hal)$ тем больше, чем короче межатомное расстояние $N \cdots Hal$. Для первичных галогенных связей максимальное значение индекса делокализации наблюдается в комплексе диаза-4,7-диаминофенантролин·Cl₂, $\delta(N^1, Cl) = 0.325$, минимальное значение – в комплексе 1,10-фенантролин-5,6-дион·I₂, $\delta(N^1, I) = 0.196$ (таблица 13). Последней структуре принадлежит наиболее симметричная геометрия комплекса, когда

первичное и вторичное взаимодействие сравнительно близки между собой по характеристикам $\delta(N, \text{Hal})$. Так, индекс делокализации вторичного взаимодействия $\delta(N^2, \text{I}) = 0.108$ в данной системе не намного меньше, чем первичного. В целом, для комплексов с хлором во всех рассмотренных случаях обнаруживаются более контрастные значения индексов делокализации для первичных и вторичных взаимодействий $\delta(N^1, \text{Cl})$ и $\delta(N^2, \text{Cl})$, чем для таковых в комплексах с йодом $\delta(N^1, \text{I})$ и $\delta(N^2, \text{I})$. Диапазоны значений $\delta(N, \text{Hal})$ первичных и вторичных взаимодействий между собой не перекрываются.

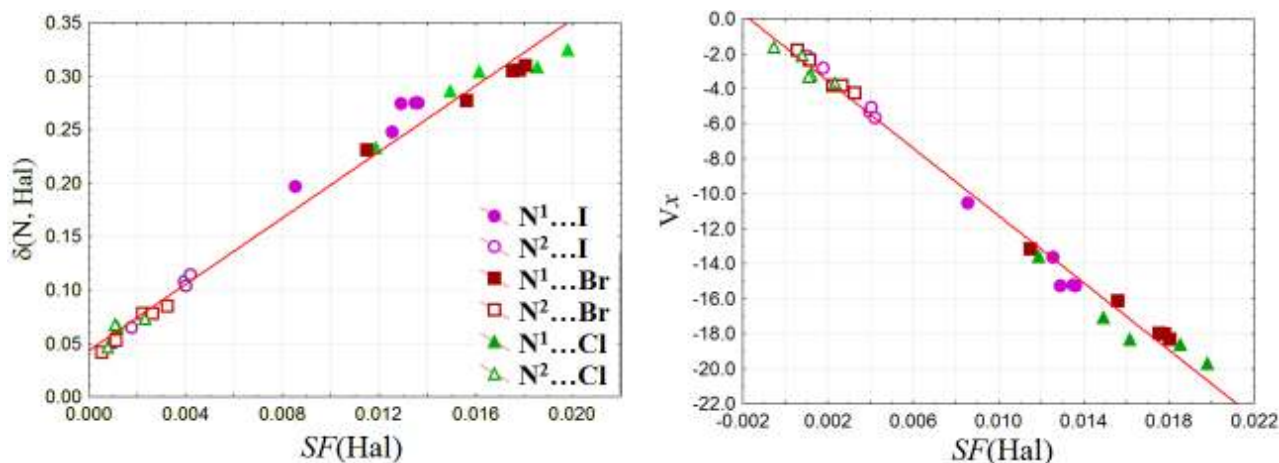


Рисунок 41 – Количественная взаимосвязь между вкладами функции влияния атома галогена в критические точки связей $N \cdots \text{Hal}$ и а) индексами делокализации для соответствующих связей $\delta(N, \text{Hal})$, $\text{Hal} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$; б) взаимодействующими обменным вкладом $V_x(N, \text{Hal})$ в энергию взаимодействующих атомов E^{IQA}

Вклад галогена как источника ЭП в критическую точку галогенной связи с азотом подчиняется той же тенденции в рассмотренном ряду, что и индексы делокализации $\delta(N, \text{Hal})$. Ранее мы обнаружили, что индекс делокализации количественно взаимосвязан с вкладом $SF(\text{Hal})$ галогена в ряду комплексов пиридиновых оснований с йодом [326]. Нековалентные взаимодействия галогенов в комплексах с бидентантными основаниями, рассматриваемые в этой работе, также подчиняются подобной закономерности. Более высоким делокализационным индексам $\delta(N, \text{Hal})$, которые для первичной галогенной связи $N^1 \cdots \text{Hal}$ изменяются в диапазоне $0.23 \div 0.33$ отвечают более высокие вклады галогена как источника $SF(\text{Hal})$ (таблица 13). Их диапазон изменяется от 0.009 до 0.020 ат. ед., что составляет относительный вклад от 41.2% до 50.8%. Для вторичных взаимодействий соответствующие вклады галогенов в критическую точку связи $N^2 \cdots \text{Hal}$ существенно меньше и составляют от 11.3% до 34.7% (от 0.001 до 0.004 ат. ед.). Таким образом, функция влияния $SF(\text{Hal})$ иллюстрирует, что для вторичного взаимодействия $N^2 \cdots \text{Hal}$ индивидуальность атомов-участников связи очень мала и на вклады в плотность в опорной точке этого взаимодействия будут также влиять атомы, участвующие в

более сильной галогенной связи. Таким образом, тезис о том, что более сильное взаимодействие влияет на более слабое, а не наоборот, подтверждается функцией влияния.

Далее было обнаружено, что для данного ряда комплексов индексы делокализации $\delta(N, Hal)$ количественно коррелируют с доминирующим атомным вкладом галогена $SF(Hal)$, причем первичные и вторичные взаимодействия подчиняются единой количественной зависимости, что иллюстрирует рисунок 41. Обратим внимание, хорошее разделение на графике характеристик галогенных связей для первичных и вторичных взаимодействий.

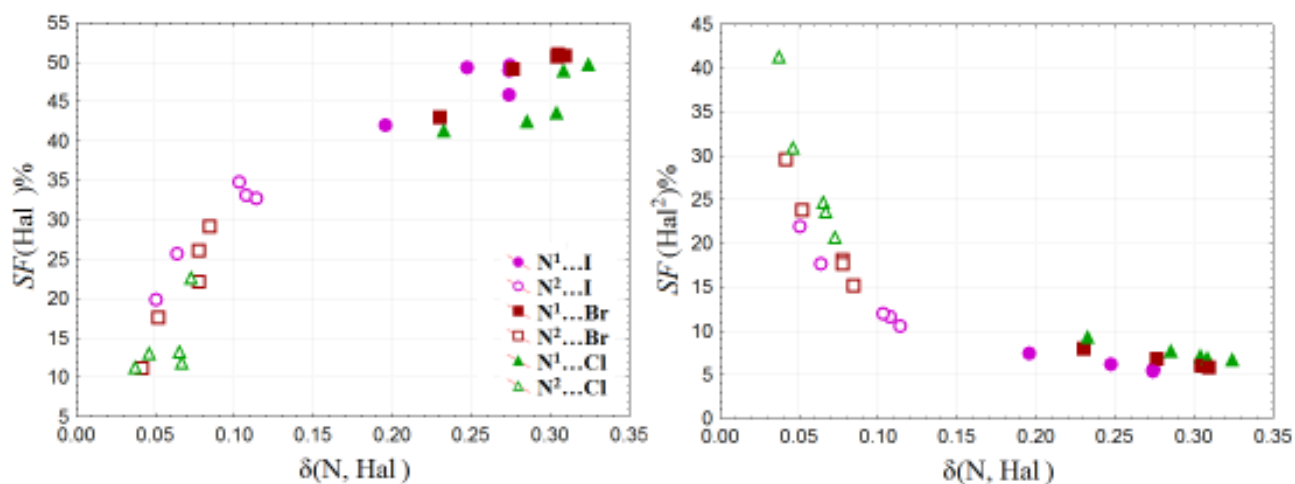


Рисунок 42 – Поведение относительных вкладов функции влияния (%) атомов галогенов (а) – Hal^1 , (б) – Hal^2 в КТ галогенных связей в зависимости от индексов делокализации $\delta(N, Hal)$

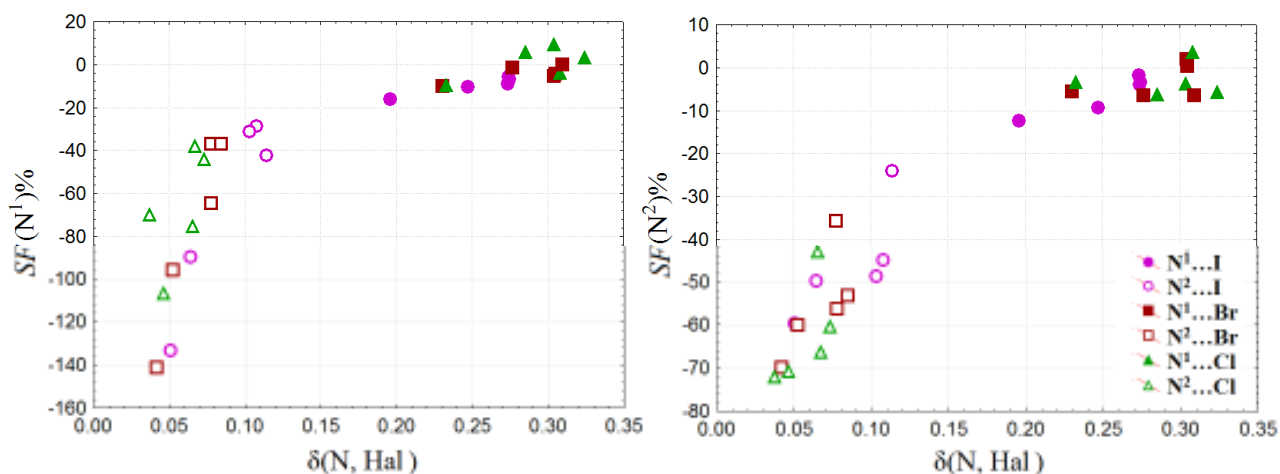


Рисунок 43 – Поведение относительных вкладов функции влияния (%) азота (а) – N^1 , (б) – N^2 в КТ галогенных связей в зависимости от индексов делокализации $\delta(N, Hal)$

Вклад функции влияния галогена в энергию взаимодействия слабо изменяется для дальних взаимодействий (для более длинных галогенных связей). Отметим, что отдельный учет вклада второго донорного центра в основании не является значимым фактором в уравнениях регрессии (70), (71). Вклад галогена как источника в КТС взаимодействий $N^1 \dots Hal^1$ (первичные) и $N^2 \dots Hal^1$ (вторичные) растет с ростом соответствующих индексов делокализации $\delta(N, Hal)$.

Таблица 13 – Индексы делокализация $\delta(N, Hal)$ для взаимодействий $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$, (Hal = I, Br, Cl) и вклады функции влияния атома галогена $SF(Hal)$ в КТС галогенных связей

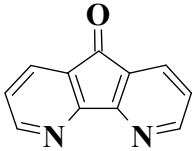
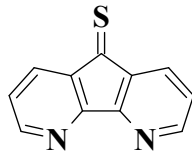
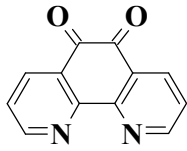
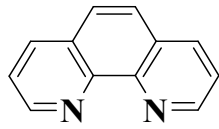
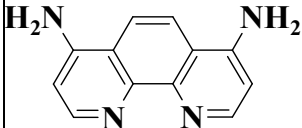
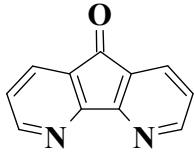
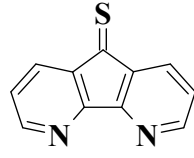
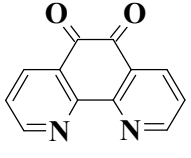
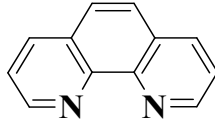
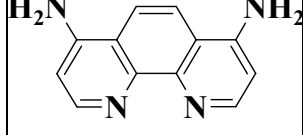
Компоненты молекулярного комплекса		$\delta(N, Hal)$	$SF(Hal^1), \%$	$SF(Hal^1)$	$SF(Hal^2), \%$	$SF(Hal^2)$
	I ₂	0.275	49.6	0.0136	5.5	0.0015
		0.051	19.9	0.0011	21.9	0.0012
	Br ₂	0.305	50.6	0.0176	6	0.0021
		0.042	11.2	0.0006	29.5	0.0015
	Cl ₂	0.304	43.5	0.0162	7.1	0.0026
		0.037	11.3	-0.0005	41.3	0.0019
	I ₂	0.274	48.9	0.0135	5.5	0.0015
		0.064	25.6	0.0018	17.6	0.0012
	Br ₂	0.305	51	0.0178	6	0.0021
		0.052	17.6	0.0012	23.7	0.0016
	Cl ₂	0.308	48.9	0.0186	6.8	0.0026
		0.046	13	0.0008	30.9	0.0019
	I ₂	0.196	42	0.0086	7.4	0.0015
		0.108	33.1	0.0040	11.6	0.0014
	Br ₂	0.078	22.1	0.0023	18.1	0.0018
		0.23	43	0.0115	7.9	0.0021
	Cl ₂	0.233	41.2	0.0119	9.3	0.0027
		0.065	13.2	0.0012	24.6	0.0022
	I ₂	0.248	49.3	0.0126	6.1	0.0016
		0.103	34.7	0.0040	11.9	0.0014
	Br ₂	0.277	49.1	0.0156	6.7	0.0021
		0.078	26	0.0027	17.6	0.0018
	Cl ₂	0.286	42.5	0.0150	7.7	0.0027
		0.067	11.8	0.0011	23.6	0.0022
	I ₂	0.274	45.8	0.0129	5.3	0.0015
		0.114	32.7	0.0042	10.5	0.0014
	Br ₂	0.31	49.6	0.0136	5.5	0.0015
		0.085	19.9	0.0011	21.9	0.0012
	Cl ₂	0.325	50.6	0.0176	6	0.0021
		0.073	11.2	0.0006	29.5	0.0015

Таблица 14 – Индексы делокализация $\delta(N, Hal)$ для взаимодействий $N^1 \cdots Hal \cdots N^2$, (Hal = I, Br, Cl) и вклады функции влияния атомов азота $SF(N)$ в КТ ЭП галогенных связей

Компоненты молекулярного комплекса		$\delta(N, Hal)$	$SF(N^1), \%$	$SF(N^1)$	$SF(N^2), \%$	$SF(N^2)$
	I ₂	0.275	-6.8	-0.0019	-3.4	-0.0009
		0.051	-133.5	-0.0071	-59.7	-0.0032
	Br ₂	0.305	-5.2	-0.0018	2.0	0.0007
		0.042	-141.2	-0.0072	-69.9	-0.0035
	Cl ₂	0.304	9.3	0.0035	-3.8	-0.0014
		0.037	-69.9	-0.0033	-72.1	-0.0066
	I ₂	0.274	-5.9	-0.0016	-3.9	-0.0011
		0.064	-90.1	-0.0063	-49.8	-0.0035
	Br ₂	0.305	-4.4	-0.0015	0.4	0.0001
		0.052	-96.2	-0.0063	-60.1	-0.0039
	Cl ₂	0.308	-4	-0.0015	3.6	0.0014
		0.046	-106.7	-0.0065	-70.8	-0.0043
	I ₂	0.196	-16.3	-0.0033	-12.3	-0.0025
		0.108	-28.9	-0.0035	-45.1	-0.0054
	Br ₂	0.078	-64.6	-0.0066	-35.6	-0.0036
		0.23	-10.2	-0.0027	-5.6	-0.0015
	Cl ₂	0.233	-9.6	-0.0028	-3.3	-0.001
		0.065	-75.3	-0.0069	-43	-0.0039
	I ₂	0.248	-10.3	-0.0026	-9.4	-0.0024
		0.103	-31.3	-0.0036	-48.7	-0.0057
	Br ₂	0.277	-1.4	-0.0004	-6.5	-0.0021
		0.078	-37	-0.0038	-56.4	-0.0058
	Cl ₂	0.286	5.8	0.0021	-6.3	-0.0022
		0.067	-38.2	-0.0036	-66.4	-0.0063
	I ₂	0.274	-8.8	-0.0025	-1.9	-0.0005
		0.114	-42.5	-0.0055	-24.1	-0.0031
	Br ₂	0.31	0	-0.0019	-3.4	-0.0009
		0.085	-37.1	-0.0071	-59.7	-0.0032
	Cl ₂	0.325	3.2	-0.0018	2.0	0.0007
		0.073	-44.1	-0.0072	-69.9	-0.0035

Но для первичной галогенной связи относительное процентное выражение вклада $SF(Hal^1)\%$ почти не варьируется (40 – 50%) с ростом индекса делокализации (рисунок 42, сплошные символы), а для вторичного – довольно резко растет (от 10 до 35%) (рисунок 42, полые символы). При этом для второго атома галогена молекулы дигалогена Hal^1-Hal^2 также обнаруживается закономерное изменение вклада $SF(Hal^2)\%$ во взаимодействия $N^1 \cdots Hal^1 \cdots N^2$. В ряду растущих индексов делокализации $\delta(N, Hal^1)$ для вторичного взаимодействия вклад удаленного галогена резко падает, для первичной галогенной связи – остается маленьким, и почти не меняется (рисунок 42б).

$$\delta(N, Hal) = 0.04 + 15.49 \cdot SF(Hal) \quad (70)$$

$$V_x(N, Hal) = -1.632 - 962.00 \cdot SF(Hal) \quad (71)$$

Из этого можно сделать вывод, что чем больше зависит данное слабое взаимодействие, например, $Hal^1 \cdots N^2$, от влияния удаленных атомов, например, Hal^2 , тем оно оказывается слабее, т.к. ослабевает обменная часть вклада в прочность конкретного связывания. Дальние атомы с высокими положительными вкладами $SF\%$ оказывают «рассеивающее» влияние, вызывая снижение стабилизации за счет $V_x(N, Hal)$.

Рассмотрим теперь изменение вкладов двух донорных центров N^1 и N^2 в бидентантном основании в те же рассматриваемые опорные точки (таблица 14). Для первичных галогенных связей азот N^1 действует как слабый сток, причем, чем выше индекс делокализации $\delta(N^1, Hal^1)$, тем сток становится меньше и может превратиться в источник, что наблюдается для галогенных связей $N^1 \cdots Cl^1$ ($SF(N^1)\% > 0$, рисунок 43а). Эти связи с хлором характеризуются самой большой обменной компонентой $V_x(N^1, Cl^1)$. Аналогичным образом ведет себя атом азота N^2 в отношении первичной галогенной связи (рисунок 43б).

Для вторичных взаимодействий $N^2 \cdots Hal^1$ собственный атом азота N^2 , видимо, очень прочно удерживает «свои» электроны, ($SF(N^2)\% < -20\%$), не позволяя им делокализоваться в КТС $N^2 \cdots Hal^1$, о чем и свидетельствуют очень низкие индексы делокализации. Такое связывание реализуется в основном за счет электростатической компоненты V_{Els} . Для таких связей оценочный параметр $\alpha = V_x/V_{Els}$ (см. F027 из предыдущей главы) существенно ниже нуля. Эквивалентность в поведении вкладов функции влияния для обоих азотов (сравним (а) и (б) на рисунке 43) в бидентантной системе свидетельствует о том, что оба донора электронов скорее действуют как единое целое, нежели чем проявляют независимое поведение.

Таким образом, получается, что индекс делокализации отражает парный вклад атомов в порядок их связывания, а функция влияния может показывать, за счет какого атома будет происходить основной обменный процесс электронов в области связывания. Функция влияния, по сути, является неотъемлемым дополнительным средством, позволяющим уточнить, как

ведут себя конкретные атомы в отношении электронного обмена. При этом прочность связывания может не обязательно напрямую зависеть от этих характеристик. Это эффект будет наблюдаться потому, что стабилизирующие вклады во взаимодействия может также вносить электростатическая компонента.

Общие выводы по ГЛАВЕ 4

1. Впервые с помощью функции Грина, определенной как выражение для функции влияния электронной плотности, которая призвана раскрывать нелокальные вклады атомов в электронную плотность в точках межатомного пространства, исследована степень влияния плотности заряда как соседних, так и удаленных атомов галогенов на свойства галогенных связей. Найдено, что согласно функции влияния, атом галогена вносит определяющий вклад $SF(\text{Hal})$, $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, в локальные свойства электронной плотности – критические точки галогенных связей в комплексах замещенных пиридинов с йодом.

2. Обнаружено, что в ряду комплексов с бифуркатными галогенными связями $\text{N}^1 \cdots \text{Hal} \cdots \text{N}^2$, $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, для более прочных, первичных взаимодействий относительное процентное выражение вклада галогена, как источника ЭП $SF\%$ составляет около 50%. Для вторичных взаимодействий относительный вклад галогена растет от 10 до 35% с ростом обменного вклада в парную атомную энергию.

3. Установлено, что если относительные вклады атомов в опорную точку конкретного взаимодействия малы ($SF\% < 20\%$), то величина функции влияния перестает нести значимую информацию о роли такого атома как источника ЭП и его влиянии на электронный обмен или делокализацию ЭП. Напротив, если в системе можно выделить относительные доминирующие вклады ($SF\% > 30 - 40\%$), значения функции влияния этих атомов могут быть информативными в отношении рассматриваемого взаимодействия. Таким образом, функция влияния является дополнительным инструментом, позволяющим для системы со множественными взаимодействиями уточнить, как атомы влияют на делокализацию ЭП и обменную энергию электронов.

4. Показано, что определяемые функцией влияния вклады атомов галогенов $SF(\text{Hal})$, участвующих в галогенных связях, можно использовать для оценки индексов делокализации галогенных связей $\delta(\text{D} \cdots \text{Hal})$, $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ в молекулярных комплексах, в том числе, формируемых органическими основаниями. Для органических N-содержащих оснований, на основе определенных количественно вкладов функции влияния и расчетных индексов делокализации галогенных связей $\delta(\text{N} \cdots \text{I}_2)$, разработана эмпирическая параметрическая модель,

которую можно использовать для теоретической оценки показателей основности N-гетероциклов по шкале I_2 (pK_{B12}).

5. На основе анализа поведения индексов делокализации электронов предложен количественный критерий, который позволяет провести границу между ковалентными I–I и галогенными связями йода, усиленными зарядами I...Г. Показано, что соотношение изменений индексов делокализации электронов $\Delta\delta^{II}/\Delta\delta^{III}$, вычисленных для связей йода, которые деформировались в результате участия рассматриваемой йодной субъединицы в нековалентных взаимодействиях, может быть принята качестве реперной величины, определяющей область существования галогенных связей. Предложенная классификация связей в сложных системах с выраженной йодагрегацией открывает возможность относительной оценки свойств галогенных связей йода.

ГЛАВА 5. НОВЫЕ ПРИЗНАКИ И ДЕСКРИПТОРЫ ПРОЧНОСТИ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ГАЛОГЕНОВ

5.1 Галогенные связи йода в комплексах серусодержащих N-гетероциклов в условиях множественных невалентных взаимодействий

Способность молекулярного йода участвовать в комплексообразовании с гетероциклическими органическими основаниями, имеющими в качестве электронодонорных центров гетероатомы S и N, хорошо известна [327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337]. Такие комплексы существуют в растворах N, S-содержащих гетероциклов и встречаются как в молекулярных, так и в ионных кристаллах. В кристаллографической базе данных CSD v.5.33 среди C, H, N, I-содержащих соединений, наиболее распространены комплексы йода или полийодиды, включающие I₂ в своем составе, с производными пиридина [338, 339], среди C, H, S, I-содержащих – с производными тетрагидрофульвалена [340, 341, 342]. Основной тип нековалентного взаимодействия в таких комплексах – галогенная связь N···I или S···I.

Алкенилзамещенные соединения 2 и 8-тио(окси)хинолина активно вступают в реакцию йодциклизации [343, 344], образуя с избытком йода олиго- и полийодиды циклических производных тиазоло(оксазоло)- и тиазинохинолиниевых систем (рисунок 44). Атом углерода алкенильной группы и атом азота в хинолиновом гетероцикле выступают основными реакционными центрами циклизации. Протеканию такой реакции могут предшествовать комплексы с молекулярным йодом. О способности молекулярного йода к комплексообразованию с гетероциклическими и, в частности, с замещенными хинолиновыми системами сообщалось в нескольких работах [345, 346], там показано, что в таких системах обычно образуется галогенная связь D···I-I, где D: N, S, C=C – центр, выступающий донором электронов.

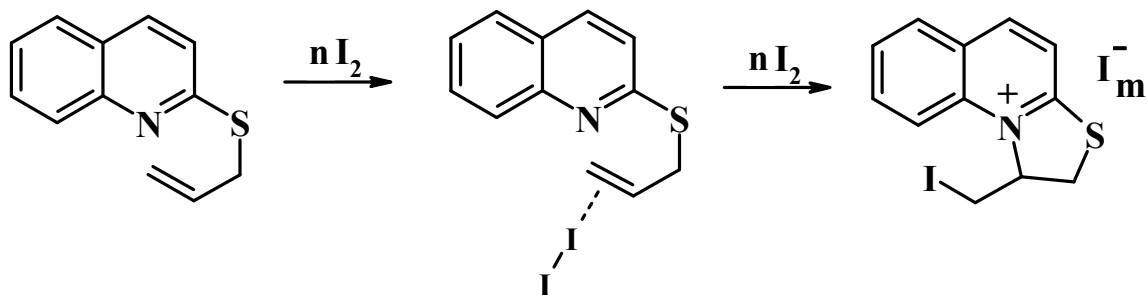


Рисунок 44 – Схема реакции йодциклизации, включающей стадию образования галогенной связи C=C···I₂ на примере 2-аллилтиохинолина

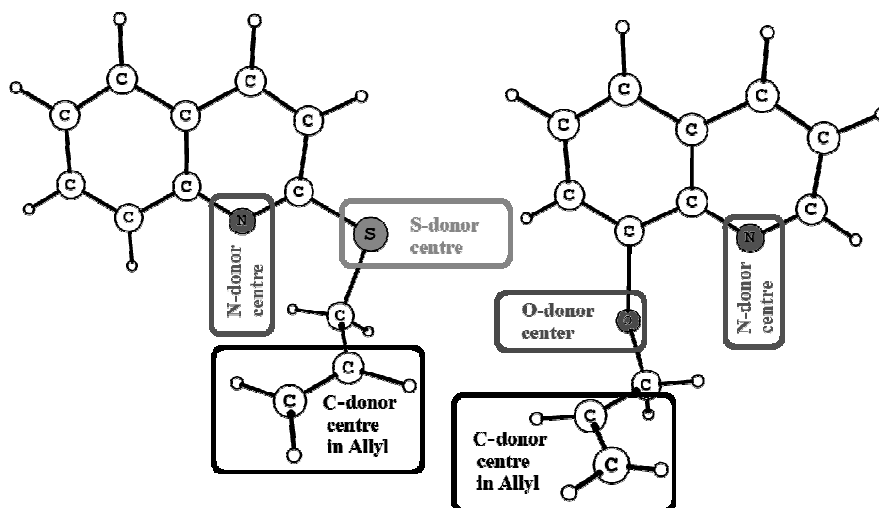


Рисунок 45 – Электронодонорные центры (N, S(O), π -система алкенильной группы) в S(O)-замещенных тию(окси)хинолинах – потенциальные участники галогенных связей

Рассмотрим особенности связывания молекулярного йода в соединениях алкенилзамещенных 2 и 8-тио(окси)хинолина, которые богаты наличием сразу нескольких донорных центров в одной молекуле: их роль играют атомы N, O или S, а также π -системы этиленовых и арильных связей. Например, у молекулы 2-аллилтиохинолина существует потенциальная возможность сформировать комплекс с молекулой йода по четырем донорным центрам: азот в гетероцикле, атом серы или кислорода в заместителе, двойная связь C=C концевого аллильного фрагмента и, наконец, π -система ароматического хинолинового кольца (рисунок 45). Систематическое наблюдение свойств галогенных связей йода было произведено на примере комплексов, образуемых молекулами алкенилзамещенных 2 и 8-тио(окси)хинолина, приведенными на рисунке 46.

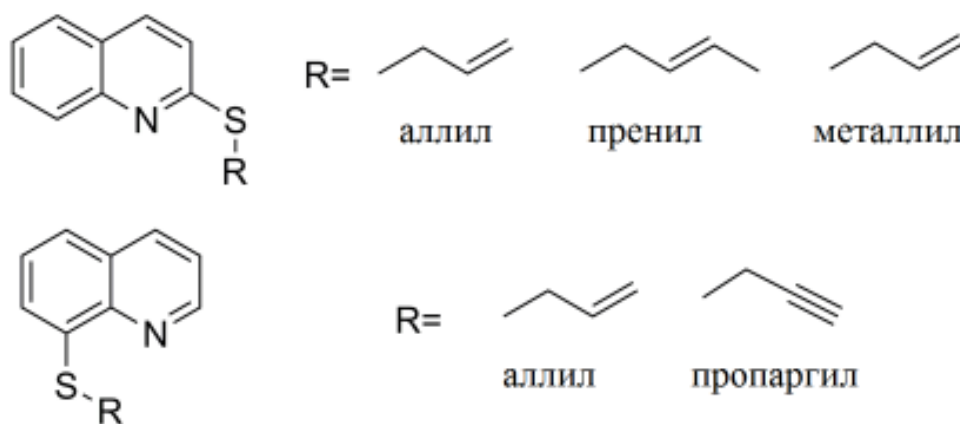


Рисунок 46 – Изученный ряд молекул алкенилзамещенных 2 и 8-тио(окси)хинолина, участвующих в образовании галогенной связи с йодом I_2

Формирование предреакционных комплексов по аллильной группе подтверждается наличием продуктов с ковалентной связью C–I, наблюдаемых в экспериментах [343, 344]. Кроме того, галогенная связь $C=C^{Allyl}\dots I$ может образовываться с любыми конформерами замещенных хинолинов, в том числе с теми, в которых сближены основные реакционные центры – атом азота и атом углерода в алкенильной группе. Примеры полученных молекулярных комплексов I_2 и 2- и 8-аллилтиохинолинов с галогенной связью $C=C^{Allyl}\dots I$, образованной разными донорными центрами приведены на рисунке 47. Геометрические характеристики, иллюстрирующие ортогональную ориентацию молекулы йода по отношению к плоскости этиленовой системы, не дают конкретных представлений о том, какой именно из атомов углерода участвует в галогенной связи. В то же время, картина мостиков электронной плотности, т.е. связевых путей, для взаимодействий, в которых принимает участие этиленовая система аллильной группы, позволяет однозначно установить, что галогенная связь образуется между йодом и терминальным атомом углерода аллильной группы.

Однако в некоторых новых замещенных гетероциклических соединениях, содержащих в своем составе и атом N, и атом S, может возникать конкуренция между электронодонорными центрами за приоритет во взаимодействиях с йодом. Для идентификации галогенных связей йода еще более сложной оказывается ситуация, при которой два донорных центра соединены в единую связку N–C–C–S или N–C–S, и крупный атом йода гипотетически способен участвовать в нековалентных взаимодействиях как с азотом, так и серой одновременно.

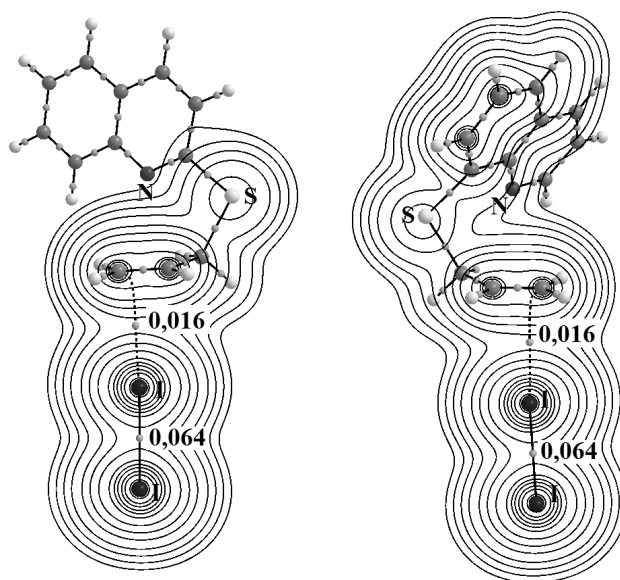


Рисунок 47 – Контурные карты электронной плотности с минимальным значением 0.001 ат. ед. в плоскостях заданных координатами атомов $C=C^{Allyl}\dots I$ в комплексах аллилзамещенных 2 и 8-тиохинолина и связевые пути (показаны штриховыми линиями), отвечающие галогенным связям $C^{Allyl}\dots I$

С целью выявления особенностей и идентификации типов множественных взаимодействий атома йода с донорными центрами N, S-содержащих гетероциклов нами были проанализированы характеристики галогенных связей, получаемые на основе свойств электронной плотности. Были поставлены задачи:

1) установить эффект взаимного влияния атомов азота и серы в комплексах 2- и 8-замещенных алкенилтиохинолинов (в ряду варьирующихся S-заместителей: аллил, металил, пренил, пропаргил) и выяснить, насколько предпочтительным становится образование бифуркатных галогенных связей $N \cdots I \cdots S$ в исследуемых системах;

2) оценить, как функция локализации электронов ELF и ЭСП описывают множественные взаимодействия йода в рассматриваемых молекулярных комплексах;

3) выявить, как атомная дипольная поляризация характеризует прочность галогенных связей в комплексах с многоцентровыми взаимодействиями.

5.1.1 Расчетная часть

Моделирование геометрии комплексов 2-алкенилтиохинолина и 8-алкенилтиохинолина с молекулярным йодом осуществлялось по следующей схеме. Вначале для изолированных молекулярных структур соединений 2- и 8-алкенилтиохинолина выполнялся поиск конформационных состояний с наименьшей полной энергией с использованием силового поля MMFF94 [347] и генетических алгоритмов конструирования ансамблей конформационных состояний [348], которые имеет неоспоримые преимущества [349]. Для отбора наиболее вероятных конформационных состояний привлекалась программа Conformers [350]. Полученная геометрия каждого из конформеров оптимизировалась методом Кона-Шэма с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311G(d, p). Конформационный анализ и квантово-механические расчеты показали, что для 2- и 8-алкенилзамещенных хинолинов наиболее устойчивыми оказываются два типа конформеров. В одних конформерах атом азота экранирован алкенильной группой. В этом случае максимально сближены реакционные центры циклизации. Другой тип конформеров может оставлять доступными атомы азота и серы для одновременной атаки.

Далее выбирался конформер с наименьшей энергией для построения структур комплексов с I_2 по трем потенциально возможным донорным центрам. Предполагалось, что такие комплексы могут включать галогенные связи $N \cdots I$, $S \cdots I$ и $C \equiv C \cdots I$. Молекула йода помещалась на расстояние, равное сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, таким образом, чтобы воспроизвести ориентацию неподеленной электронной пары атома донора на область пониженной концентрации электронной плотности в валентных оболочках атома йода. В

результате соблюдались основные принципы геометрического строения комплексов с галогенными связями.

Далее теми же методами проводилась оптимизация геометрии структур комплексов. При оптимизации осуществлялся контроль отсутствия мнимых частот в структурах, отвечающих стационарным точкам. Во всех рассмотренных случаях энергия взаимодействия E_{int} между молекулами в комплексе замещенного хинолина (D), выступающего донором электронов и йода (I_2), оценивалась по общей схеме, представленной формулой (14), с учетом компенсационной поправки на суперпозиционную ошибку базисного набора [269].

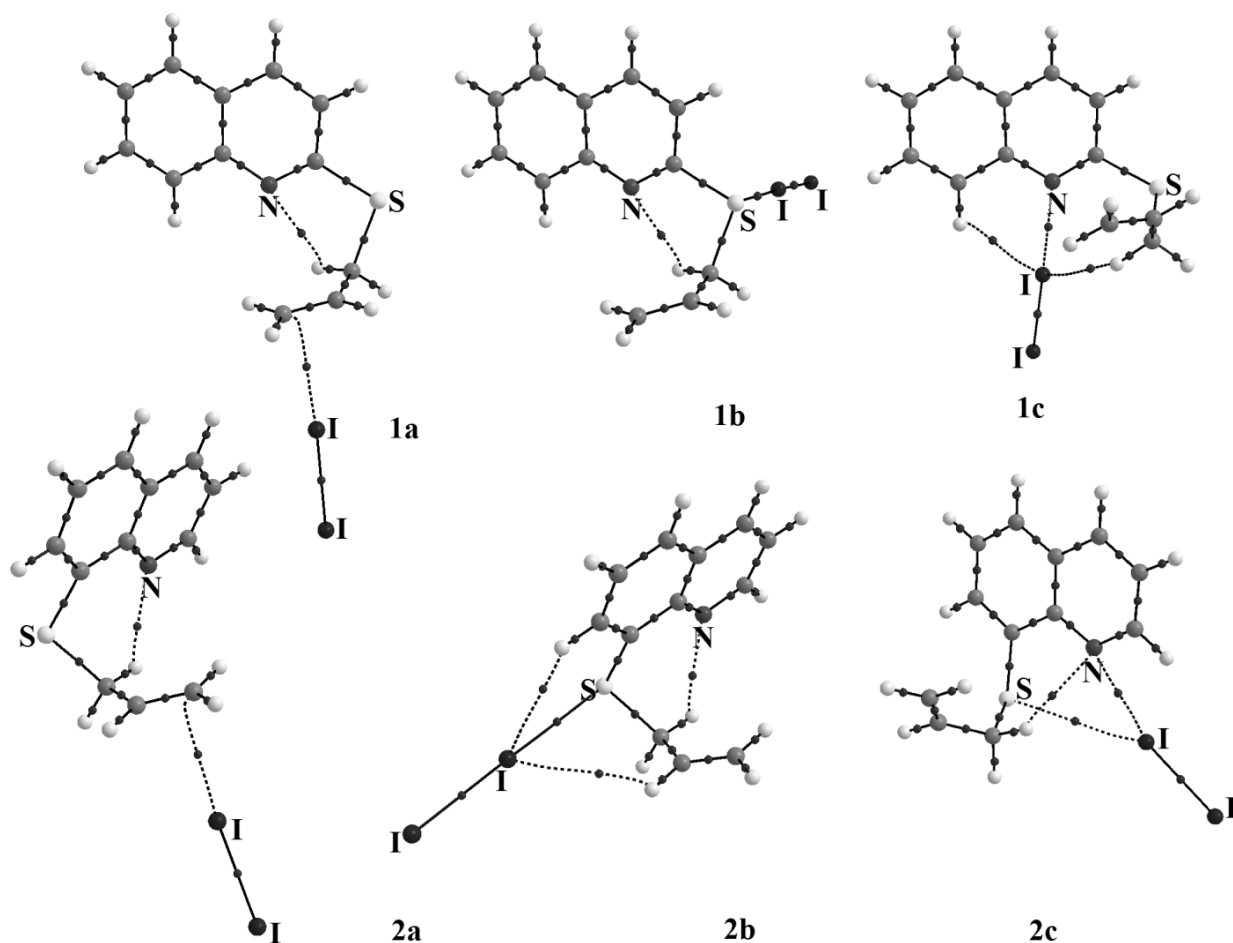


Рисунок 48 – Связевые пути и критические точки электронной плотности в комплексах 2-аллилтиохинолина (1a-с) и 8-аллилтиохинолина (2a-с) с молекулярным йодом. Галогенные и водородные связи обозначены пунктиром

Для всех галогенных связей с йодом в рассмотренных комплексах квантово-топологический анализ электронной плотности показывал наличие критических точек связи и связевые пути, отвечающие нековалентным взаимодействиям $D \dots I$, где $D = N, S, C$. Полученные энергии межмолекулярных взаимодействий и топологические характеристики ЭП для галогенных связей приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Энергии взаимодействия и характеристики ЭП галогенных связей и других нековалентных взаимодействий в наборе комплексов йода алкенилзамещенных 2 и 8-тио(окси)хинолина

Комплекс	Взаимодействия	R(D...I), Å	$\rho(\mathbf{r}_b)$ (D...I), ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (D...I), ат. ед.	E_{int} кДж·моль ⁻¹	
2-аллилтиохинолин·I ₂	N...I	2.861	0.026	0.058	-23.8	
	S...I	3.637	0.009	0.025		
	I...H	2.938	0.010	0.027		
		N...I	2.921	0.023	0.053	-18.0
		I...H	3.064	0.008	0.02	
		I...H	3.147	0.007	0.021	
		S...I	3.133	0.025	0.044	
	C=C...I	3.164	0.016	0.035	-14.2	
8-аллилтиохинолин·I ₂	S...I	3.719	0.008	0.023	-16.7	
	N...I	3.093	0.016	0.041		
	S...I	3.105	0.026	0.046		
	C=C...I	3.162	0.016	0.035		
2-пропаргилтиохинолин·I ₂	N...I	2.865	0.026	0.058	-23.0	
	S...I	3.633	0.009	0.025		
	I...H	2.943	0.011	0.045		
8-пропаргилтиохинолин·I ₂	S...I	3.749	0.007	0.022	-15.5	
	N...I	3.106	0.016	0.040		
2-пренилтиохинолин·I ₂	N...I	2.847	0.027	0.060	-25.1	
	S...I	3.632	0.009	0.025		
	I...H	2.931	0.010	0.027		
	S...I	3.121	0.025	0.045		
	C=C...I	3.139	0.018	0.036	-17.2	
2-металлилтиохинолин·I ₂	N...I	2.854	0.026	0.059	-24.3	
	S...I	3.633	0.009	0.025		
	I...H	2.933	0.010	0.027		
		N...I	2.963	0.021	0.049	-14.6
		I...H	3.253	0.006	0.02	
		I...H	3.022	0.008	0.021	
		S...I	3.139	0.024	0.044	-22.2
	C=C...I	3.087	0.018	0.037	-17.2	

Для самой сильной галогенной связи N...I в комплексе незамещенного хинолина с йодом значение ЭП в критической точке связи $\rho_b(\text{N}\cdots\text{I})$ составляет 0.034 ат. ед. Для самой слабой галогенной связи йода с алкенильной группой C=C...I величина электронной плотности составляет $\rho_b(\text{C}\cdots\text{I}) = 0.016$ ат. ед.

Однако свидетельством возможности ее формирования выступает протекание реакции циклизации и присоединение атома йода по двойной связи. Во всех случаях, когда галогенная связь с атомом йода образована по атому углерода или атому серы, наряду с ней присутствует внутримолекулярная водородная связь $N \cdots H$ с одним из атомов водорода метиленовой группы алкенильного заместителя. Такие водородные связи стабилизируют конформацию, в которой сближены реакционные центры циклизации. В рассматриваемых структурах диапазон изменения величин $\rho_b(N \cdots H)$ составляет 0.009 – 0.014 ат. ед.

5.1.2 Функция локализации электронов и электростатический потенциал в комплексах серусодержащих N-гетероциклов гетероциклов с йодом

Анализ предыдущего опыта исследований комплексов с галогенными связями показывает, что специфику нековалентных взаимодействий, которыми движут силы электростатического характера, способны проиллюстрировать такие инструменты, как функция локализации электронных пар (ELF) и молекулярный электростатический потенциал (ЭСП). Особенности распределения функции локализации электронных пар (ELF) в рассматриваемых комплексах алкенилзамещенных тиохинолинов с йодом проиллюстрированы с помощью цветных карт в плоскостях, обязательно содержащих галогенную связь $D \cdots I$, где $D = S, N$ и, по возможности, захватывающих атомы хинолинового гетероцикла. Также были проанализированы особенности молекулярного электростатического потенциала (ЭСП), нанесенного на поверхность, формируемую контуром электронной плотности в диапазоне 0.02 – 0.03 ат. ед.

Типичные представители комплексов изображены на рисунке 49. Комплекс 2-пренилтиохинолина (тип В(I)) представляет собой типичный вариант с тремя нековалентными взаимодействиями, среди которых $N \cdots I \cdots S$ и $I \cdots H$. Молекулярный йод может образовывать комплексы с алкенилзамещенными 2-тиохинолина сразу по двум центрам, участвуя только в двух нековалентных взаимодействиях $N \cdots I \cdots S$ (тип В(II)). Кроме того, как для 2-замещенных, так и для 8-замещенных хинолинов вероятно образование комплексов только по одному центру – атому серы $S \cdots I$ (тип А). Этот вариант рассмотрен на примере комплекса 8-аллилтиохинолина с йодом.

Только для комплексов типа А (см. рисунок 49), включающих одинарную и сравнительно прочную галогенную связь $S \cdots I$, можно наблюдать строго прямую ориентацию области локализации неподеленной электронной пары серы на область пониженных значений ELF йода $HЭП(S) \rightarrow \sigma\text{-дырка}(I)$. Отметим, что область пониженных значений ELF йода иллюстрирует область наименьшего экранирования ядра йода оболочками валентных

электронов. Эта область располагается на продолжении ковалентной связи I–I и совпадает с областью истощения электростатического потенциала, называемой σ -дыркой. В этом направлении образование галогенной связи йода с электронодонорным центром оказывается максимально эффективным. Для трехатомных нековалентных взаимодействий йода $N\cdots I\cdots S$, $I\cdots N$ встречающихся в комплексах йода (тип B(I)), цветная карта ELF, построена в плоскости, заданной атомами I, N, S. Для таких комплексов наблюдаются: во-первых, прямая ориентация области локализации неподеленной электронной пары азота на область пониженных значений ELF йода $N\cdots I$, сформировавшихся строго вдоль связевого пути $N\cdots I$; во-вторых, четко прослеживается взаимная ориентация области повышенных значений ELF йода и серы вдоль связевого пути $S\cdots I$.

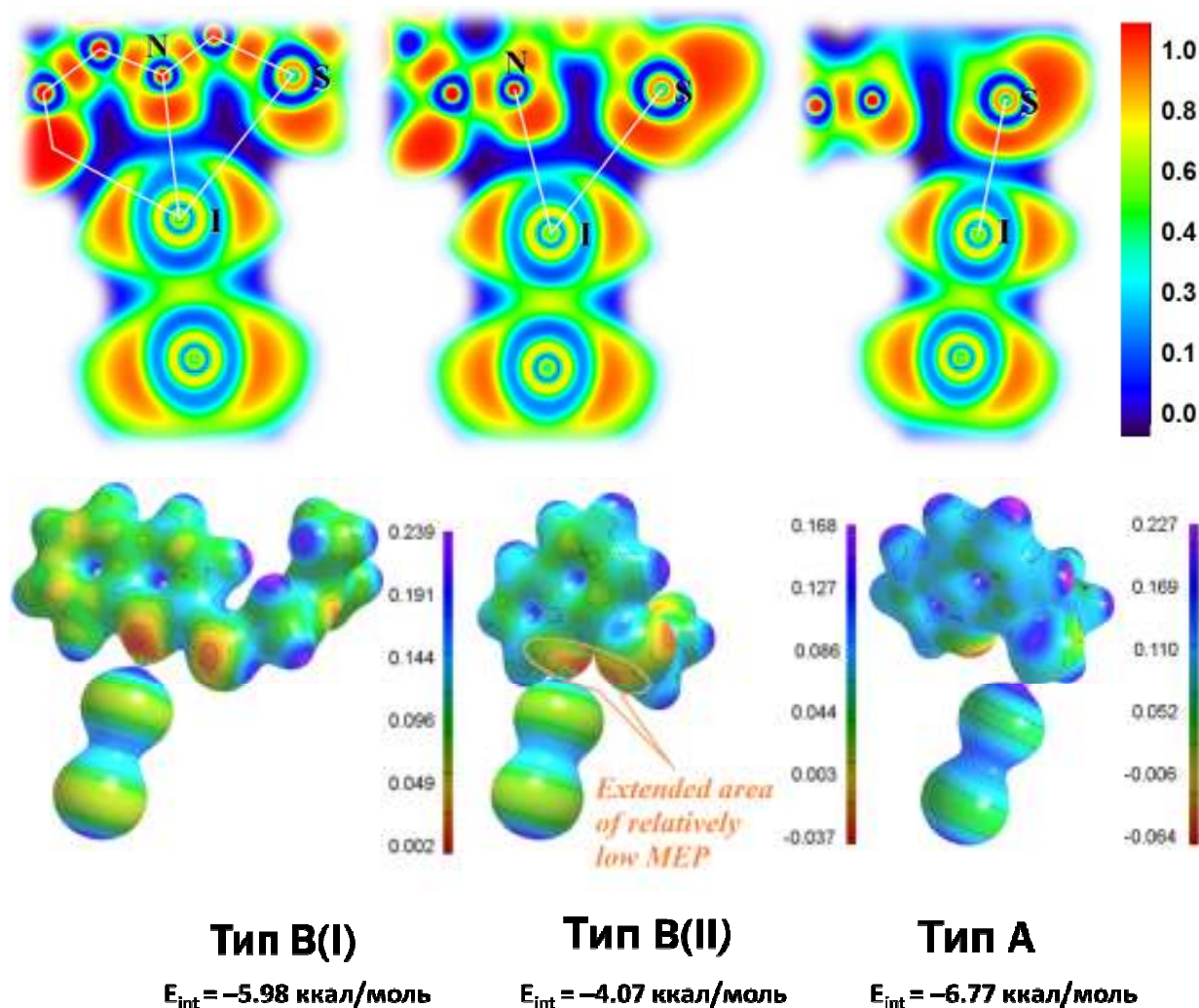


Рисунок 49 – Функция локализации электронных пар (ELF) (верхний ряд) и молекулярный электростатический потенциал (ЭСП), нанесенный на контур ЭП, отвечающий критическим точкам галогенных связей (нижний ряд) для трех типичных представителей комплексов алекнилтиохинолинов с йодом

На цветной диаграмме, приведенной для комплексов типа В(II), в которых, согласно значениям энергий взаимодействия E_{int} связывание йода происходит, как правило, слабее, можно увидеть, что область максимальных значений ELF азота направлена на область пониженных значений йода по некоторым углом. Атом йода участвует только в двух нековалентных взаимодействиях $N \cdots I \cdots S$. При этом только некоторая часть области высоких значений ELF серы оказывается сориентированной на область пониженных значений ELF йода $NЭП(S) \rightarrow \sigma\text{-дырка}(I)$. Большая доля области высоких значений ELF серы ориентирована на область высоких значений ELF йода $NЭП(S) \leftrightarrow NЭП(I)$. В комплексах с множественными взаимодействиями прослеживается доминирующая роль атома азота, как эффективного донорного центра при образовании галогенной связи с йодом.

Рассмотрим принципиальные сходства и различия природы нековалентных взаимодействий, возникающие при разной ориентации неподеленных электронных пар, локализованных с помощью ELF, в двух разных конформационных состояниях замещенного тиохинолина. Возможность свободного вращения алкенильного фрагмента относительно связи $C_{Ar}-S$ отвечает не только за стерические факторы, которые заключаются в экранировании подход молекулы йода к атому азота. Изгиб цепи $C_{Ar}-S-C-C$ формирует для разного типа комплексов различную пространственную ориентацию областей концентрации неподеленных электронных пар атома серы относительно хинолинового гетероцикла. В конформере А обе «доли» областей концентрации неподеленных пар атома серы $NЭП(S)$ ориентируются ортогонально σ -связям ароматической системы. В конформере Б неподеленные электронные пары атома серы ориентируются в плоскости ароматической системы и одна из «долей» пространственно сближена с областью $NЭП(N)$. Такая ориентация локализованных электронных пар на атоме азота и серы наглядно проиллюстрирована на рисунке 50 с помощью 3D-контура ELF.

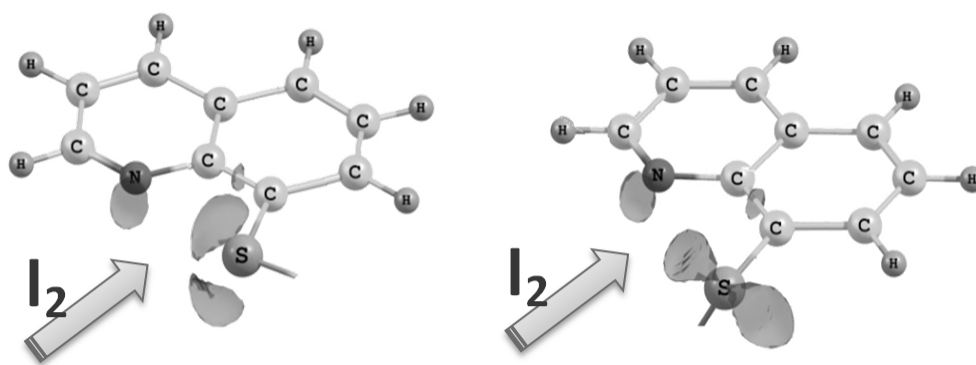


Рисунок 50 – Функция локализации электронных пар ELF (контур 0.9) для двух конформеров А (слева) и Б (справа) 8-алкенилтиохинолина

Для структуры конформера Б энергия взаимодействия в комплексе несколько ниже (-19.8 кДж·моль $^{-1}$), чем для конформера А (-16.9 кДж·моль $^{-1}$). Вероятно, в последнем случае относительная близость области электронодонорных центров вызывает дополнительное стерическое отталкивание областей концентрации локализованных электронных пар атомов N и S и не способствует формированию более прочных комплексов с галогенными связями. Следует заметить, что диаграммы ELF способны проиллюстрировать качественное различие в ориентациях σ -дырки йода и электронодонорной области, формируемой разными фрагментами N–C–S и N–C–C–S. Однако качественная картина функции локализации электронных пар не дает количественного описания прочности связывания в таких комплексах.

На рисунке 49 при изображении карты электростатического потенциала для каждого типа комплекса выбрана изоповерхность ЭП, соответствующая контуру ЭП в КТ самой сильной галогенной связи. Можно отметить, что на картах MEP, отвечающих более глубоким значениям ЭП, чем на традиционно выбираемом контуре, близком к ван-дер-ваальсовой поверхности (0.001 ат. ед.), для взаимодействующих молекул видны некоторые важные особенности. Во-первых, сохраняется ярко-выраженная область повышенных значений электростатического потенциала на продолжении ковалентных связей галогенов – σ -дырка атома йода, уже вовлеченного в нековалентные взаимодействия. Во-вторых, для комплекса типа В(II) хорошо видна расширенная область относительно низких значений ЭСП потенциала, приходящаяся на расположенные по соседству атомы азота и серы. Отметим, что эта область является общей для обоих электронодонорных центров и отражает их взаимное влияние и усиление потенциала между самими центрами. В-третьих, для структур типа В(I) и типа В(II) заметна разница в ориентации двух областей пониженных значений ЭСП на атоме серы, что наглядно подтверждает описанные выше различия в локализации и ориентации неподеленных электронных пар атома серы в разных конформационных состояниях. Однако, молекулярный электростатический потенциал (ЭСП), нанесенный на контур ЭП, отвечающий критическим точкам галогенных связей не способен предоставить корректное количественное описание прочности галогенных связей. Эта функция отражает эффект взаимного усиления потенциала на близко расположенных донорных центрах, однако не учитывает снижение прочности комплекса, из-за стерического отталкивания, возникающего для вторичных нековалентных взаимодействий, что отчетливо видно на примере комплексов типа В(II).

Таким образом, карты ELF и ЭСП иллюстрируют возможные варианты комплиментарности областей наименьшего экранирования ядра йода и областей локализации электронных пар донорных центров. Однако, роль вторичных взаимодействий в комплексах типа В(I) и В(II), остается неопределенной с позиций распределения функции локализации электронных пар и электростатического потенциала. Например, не является очевидным, можно

ли отнести вторичные взаимодействия $I \cdots S$ в таких структурах к галогенным связям. Подводя итог в данном анализе свойств и поведения функций ELF и ЭСП можно заключить, что для комплексов со множественными нековалентными взаимодействиями галогенов требуется новый инструмент, способный: а) квалифицировать взаимодействие галогена как галогенную связь; б) быть пригодным для количественного описания прочности связывания галогена в молекулярном комплексе.

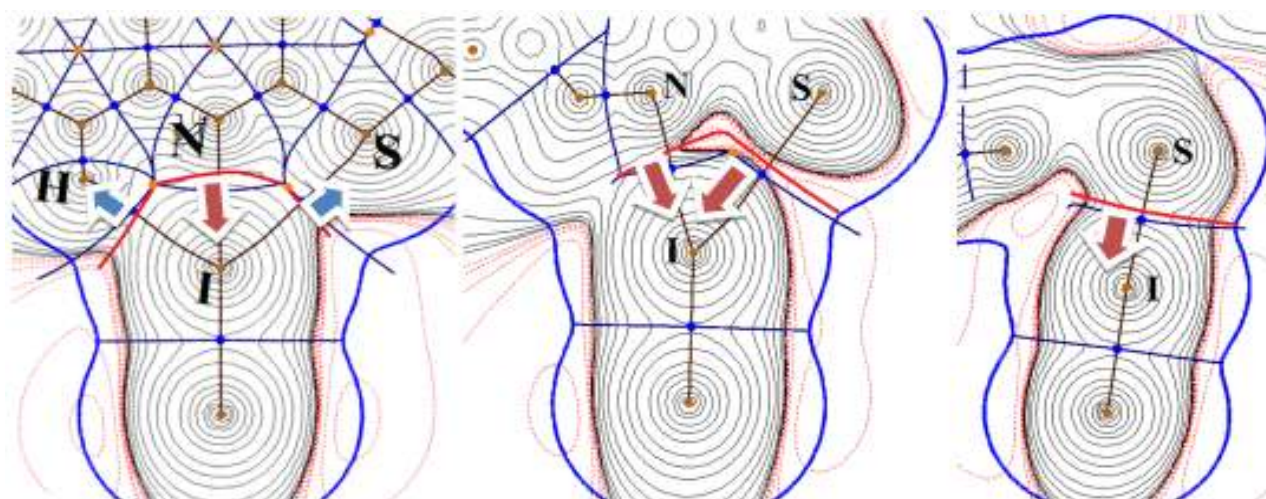
5.1.3 Суперпозиция градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала как инструмент исследования свойств галогенных связей

Тезис о том, что не каждое галоген-галоген взаимодействие следует относить к галогенным связям, недавно последовательно обсуждался в работе *Метранголо и Реснати* [34]. Более того, этот факт нашел свое подтверждение благодаря экспериментальным данным о различиях в физико-химических свойствах, в том числе особо выраженных эластических свойствах соединений с разными типами взаимодействий [35]. Большой размер и поляризуемость йода достаточно наглядно иллюстрируют принципиальную разницу между типами контактов I и II, представления о которых, как известно, стали фундаментом в классификации галоген-галоген взаимодействий [4] по геометрическому принципу.

В нашем случае, при рассмотрении множественных взаимодействий атома йода с донорными атомами в комплексах S,N-содержащих гетероциклов, мы находим возможность и для них различить галогенные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, к ним не относящиеся. Однако в данном случае для контактов $D \cdots I-I$ ($D = S, N$) ведущую роль в дифференциации играет не столько геометрический принцип, сколько организация и принцип перераспределения электронной плотности в области взаимодействия. Отметим, что среди всех рассмотренных нами подходов, такую возможность обеспечивает анализ суперпозиции границ атомных бассейнов, выделенных в электронной плотности и в функции электростатического потенциала. Контурная диаграмма ЭСП для трех типов рассматриваемых комплексов A, B(I) и B(II), дополненная информацией о связевых путях и границах атомных бассейнов, позволяет выделить конкретную качественную информацию о каждом невалентном взаимодействии в сложной системе со множественными взаимодействиями йода.

Если для значений ЭСП в межатомном пространстве провести сепаратрисы, формирующие границы атомных ϕ -бассейнов, отвечающих электронейтральным атомам, то будет видно, что они не всегда совпадают с ρ -границами атомов в молекулах, выделяемых на основе вектора нулевого потока градиента электронной плотности. Сравним суперпозицию ρ - и ϕ -бассейнов для атомов-участников многоцентровых взаимодействий атома йода. На рисунке

51 сепаратрисы ϕ -бассейнов проведены красным, границы ρ -бассейнов – синим. Граница ρ -бассейна атома N азота во всех случаях, когда имеются связевые пути $N \cdots I$, находится в области ϕ -бассейна йода. Такая суперпозиция границ атомных бассейнов отражает тот факт, что доля ЭП атома азота будет притягиваться к ядру йода для полной компенсации недостающего заряда вдоль данного направления нековалентного связывания. Это соответствует фундаментальному определению галогенной связи – галоген в данном случае выступает типичным акцептором ЭП.

**Тип В(I)**

$$E_{\text{int}} = -5.98 \text{ ккал/моль}$$

а)

Тип В(II)

$$E_{\text{int}} = -4.07 \text{ ккал/моль}$$

б)

Тип А

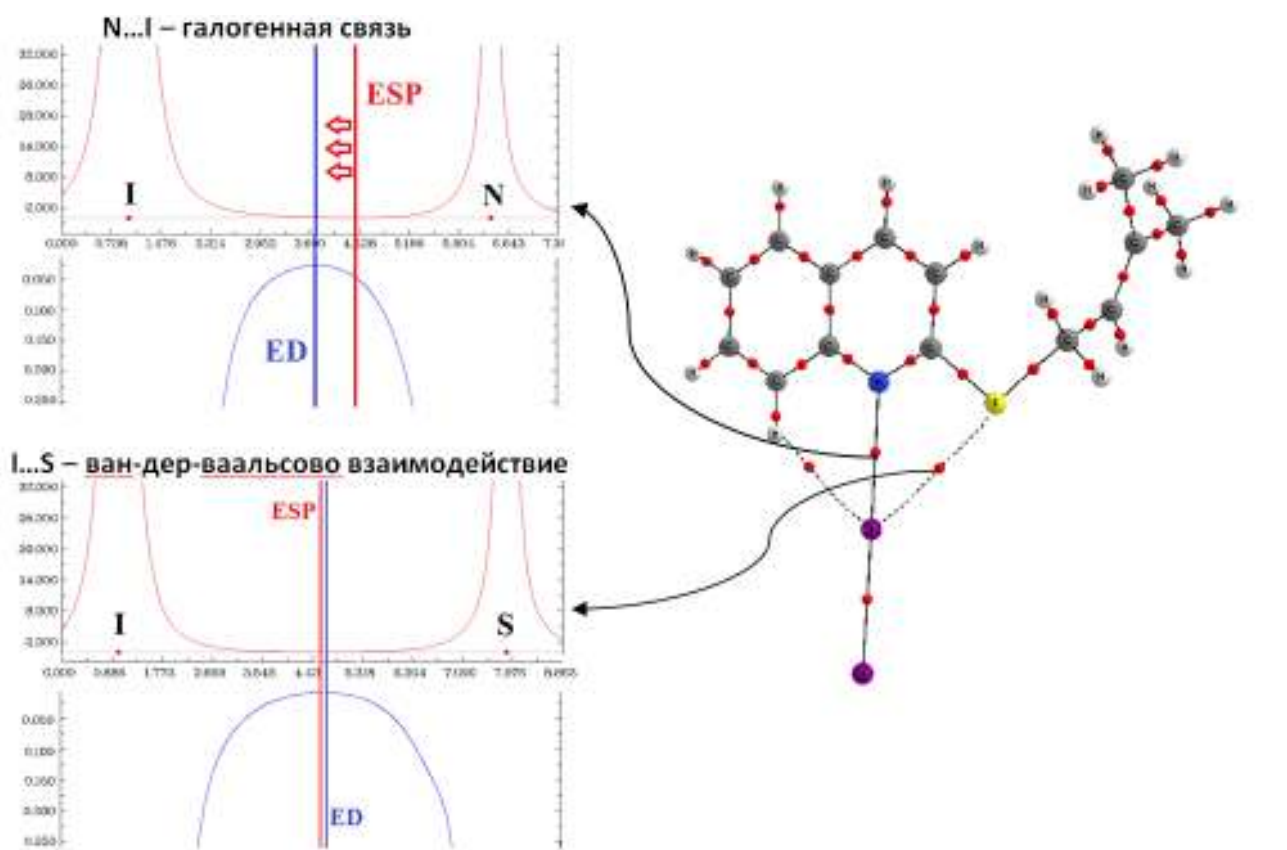
$$E_{\text{int}} = -6.77 \text{ ккал/моль}$$

в)

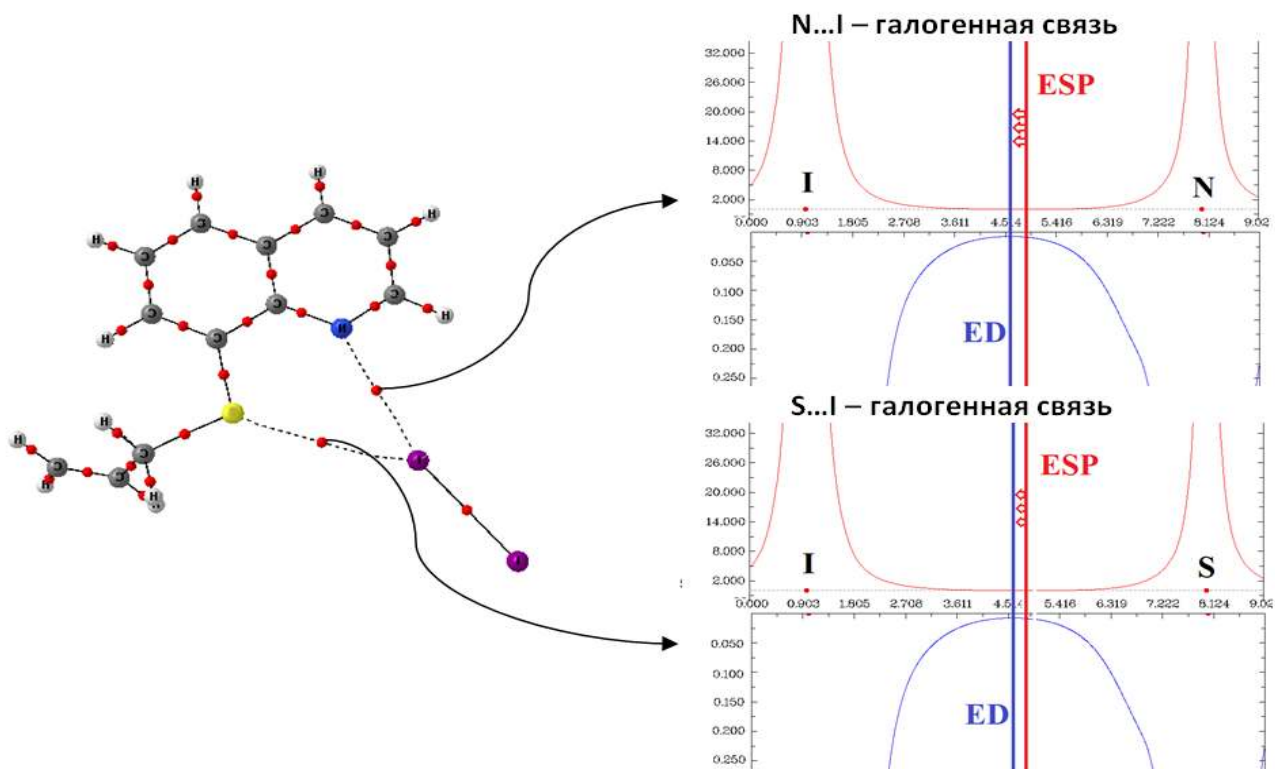
Рисунок 51 – Суперпозиция границ ρ - и ϕ -атомных бассейнов для комплексов йода с а) 2-пенилтиохинолином (Тип А), б) Тип В(I) и в) Тип В(II) – с 8-аллилтиохинолином. Красные стрелки показывают направление притяжения электронов к ядру атома йода, синие – направление притяжения электронов йода к другим ядрам

Еще большей наглядностью обладают двумерные диаграммы, позволяющие сравнить чередование минимумов функций ЭП и ЭСП, построенных в двумерном пространстве вдоль линии $D \cdots I$ ($D = S, N$), соединяющей ядра (рисунок 52).

Для атома серы реализуются две разных ситуации. Во-первых, в комплексах Тип В(I) и Тип В(II) (Рис. 51, б, в) граница ρ -бассейна атома серы лежит внутри области ϕ -бассейна атома йода. Это типичная галогенная связь $S \cdots I$, поскольку электроны атома серы притягиваются к ядру атома йода. Во-вторых, в комплексе Тип А (Рис. 51, а) ситуация противоположная. Обе границы атомных бассейнов ЭП и ЭСП не только проходят вплотную друг к другу, но и видно, что граница ρ -бассейна йода вторгается в область ϕ -бассейна атома серы. В таком случае взаимодействия $I \cdots S$ характеризуется притяжением электронов йода к ядру серы, что противоречит возможности назвать такое взаимодействие галогенной связью. По определению галогенной связи, галоген должен выступать не донором, но акцептором электронов.



а)



б)

Рисунок 52 – Суперпозиция минимумов функций ЭП и ЭСП для комплексов йода с а) Тип V(I), б) Тип V(II). Красные стрелки показывают направление притяжения электронов к ядру атома йода

Формирование терминологии и классификация галогенных связей, сопровождающихся другими нековалентными взаимодействиями, сегодня только находится в своем развитии. Поэтому можно наблюдать некоторое разнообразие в обозначении множественных взаимодействий с галогенными связями. Например, Аллен и Дезираджу [166], обратившие внимание научного сообщества на $\text{NO}_2 \cdots \text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) супрамолекулярные синтоны в кристаллах, называет взаимодействия одного атома галогена с двумя атомами кислорода «раздвоенными трехцентровыми взаимодействиями». Лю с соавт. [351] придерживаются такой же терминологии, используя также понятие «бифуркатная галогенная связь». Джи с соавт. в работе [352] прибегают к классификации бифуркатных галогенных связей на симметричные и асимметричные. Отметим, что термин «бифуркатная галогенная связь» действительно удобно и правомерно использовать, если обе связи, сформированные галогеном с двумя электронодонорными центрами, удовлетворяют формулировке определения галогенной связи. В работе [353] отдается предпочтение термину «бидентатная галогенная связь» в описании множественных взаимодействий с участием галогенид-анионов и перфторуглеродных соединений.

Можно констатировать, что в структуре типа В(II) формируется бифуркатная галогенная связь. Самые прочные комплексы 2- и 8-алкенилзамещенных тиохинолинов образуются, если молекула йода ориентируется только по одному донорному центру – атому серы с «внешней» стороны молекулы. В этом случае формируется только одна галогенная связь $\text{S} \cdots \text{I}$, и этому не препятствуют эффекты взаимного влияния другого донорного центра.

Атом азота хинолинового цикла в силу своего экранирования алкенильными заместителями и соседства с альтернативным донорным центром в 2-тиозамещенных соединениях может участвовать только в кратных взаимодействиях с молекулярным йодом: $\text{N} \cdots \text{I}$, $\text{I} \cdots \text{S}$, $\text{I} \cdots \text{N}$ (тип В(I)). Среди всех нековалентных взаимодействий в таких комплексах только связь $\text{N} \cdots \text{I}$ будет являться галогенной.

Прочность комплексов с бифуркатными галогенными связями $\text{N} \cdots \text{I} \cdots \text{S}$ (тип В(II)) оказывается ниже комплексов с одной связью $\text{S} \cdots \text{I}$ (типа А). Вероятная причина – нарастающее отталкивание валентных оболочек донора и галогена, формирующееся под влиянием обширной области пониженных значений ЭСП двух донорных центров во фрагменте $\text{N}-\text{C}-\text{S}$.

Таким образом, анализ суперпозиции границ ρ - и ϕ -атомных бассейнов для комплексов йода с 2- и 8-алкенилзамещенными тиохинолинами показал все преимущества этого подхода в идентификации типичных галогенных связей по сравнению с известными инструментами - функцией локализации электронных пар ELF и молекулярным электростатическим потенциалом на изоповерхности ЭП, что особенно ярко проявилось при принятии решения для конформационно-подвижных систем.

5.2 Атомная дипольная поляризация в молекулярных комплексах с ординарными и множественными галогенными связями

5.2.1 Теоретическая и расчетная часть

К сожалению, эффекты дипольной поляризации, которые наблюдаются, когда образуется комплекс с галогенной связью, до сих пор не были рассмотрены на системном уровне. Кроме того, при описании эффектов переноса заряда, зачастую игнорируется векторный характер поляризации. Между тем, оценка этих эффектов имеет значение для понимания природы галогенной связи.

Поляризация молекулы или другой расширенной системы, постоянная или индуцированная, может быть представлена как сумма атомных вкладов [94]. Участие атома или группы атомов в формировании молекулярного дипольного момента проявляется как результат двух вкладов: собственной внутриатомной поляризации электронной плотности и межатомного перераспределения электронной плотности между атомом и связанными с ним соседями [354].

$$\mu(\Omega) = \mu_{\text{Intra}}(\Omega) + \mu_{\text{Inter}}(\Omega) \quad (72).$$

Для двухатомной молекулы, например, монооксида углерода CO, дипольный момент определяется векторной суммой двух внутриатомных диполей и двух диполей межатомного перераспределения заряда:

$$\mu(\text{CO}) = \mu_{\text{Intra}}(\text{O}) + \mu_{\text{Inter}}(\text{C}) + \mu_{\text{Intra}}(\text{C}) + \mu_{\text{Inter}}(\text{O}) \quad (73).$$

Магнитуда дипольного момента атома в общем случае может быть представлена в виде суммы трех компонент:

$$|\mu(\Omega)| = (|\mu_x(\Omega)|^2 + |\mu_y(\Omega)|^2 + |\mu_z(\Omega)|^2)^{1/2} \quad (74).$$

Дипольный момент молекулы является результирующей векторной суммой атомной дипольной поляризации ($\mu_{\text{Intra}}(\Omega)$) всех атомов в молекуле и всех диполей межатомного перераспределения заряда между связанными атомами, ($\mu_{\text{Inter}}(\Omega)$). Аналогичные рассуждения верны для выражения дипольного момента в комплексе, состоящем из двух и более молекул:

$$\mu_{\text{Complex}} = \sum_i \mu(\Omega_i) \quad (75).$$

Дипольный момент межатомного перераспределения заряда есть произведение радиус-векторов ядер и их зарядов для пар связанных атомов:

$$\mu_{\text{Inter}}(\Omega_i) = \sum_{j \neq i} (\mathbf{R}(ij) - \mathbf{R}_i) Q(ij) \quad (76),$$

где j перечисляет атомы, связанные с атомом 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 межатомную поверхность, разделяющую атомы i и j ; $Q(i) = \sum_{j \neq i} Q(i|j)$. Зависимость перераспределения заряда от направления и расположения диполей обсуждается в работе [94]: $Q(i|j)$ зависит от выбора координат и определяется вкладами, которые учитывают переток заряда от атома к каждому из связанных с ним соседей, то есть атомов, с которыми он имеет общие межатомные поверхности [355, 356].

Внутриатомный дипольный момент возникает из-за несовпадения центра тяжести положительного заряда на ядре с соответствующим центром тяжести отрицательного заряда внутри каждого атомного бассейна в молекуле. Этот вклад определяется как результирующий вектор электронных позиций, пространственно усредненный по атомному бассейну. Внутриатомный дипольный момент может быть выражен с помощью интегрирования электронной плотности по атомному бассейну, где \mathbf{R}_i – вектор, определяющий позицию ядра атома Ω_i :

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{Intra}}(\Omega_i) = -\int_{\Omega_i} [\mathbf{r} - \mathbf{R}_i] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (77).$$

Отметим, что ориентация и абсолютные величины атомных диполей, полученные тремя методами HF, MP2 и DFT, как правило, очень хорошо воспроизводятся со значительно лучшим соответствием между DFT и MP2, согласно [357]. Диполи атомов, полученные из HF расчетов, проявляют большее отклонение от MP2 расчетов.

С целью выяснить, какую роль играет атомная дипольная поляризация в описании свойств комплексов с галогенными связями, нами были рассмотрены полные атомные дипольные моменты $\boldsymbol{\mu}(\Omega)$ участников галогенной связи $\text{D} \cdots \text{NaI}$ в тех же комплексах, для которых сравнивалось поведение зарядовых характеристик. Атомы акцепторы здесь I, Br, Cl в молекулах I_2 , ICl , Br_2 , BrCl , BrF , Cl_2 , ClF в ряду доноров NH_3 , H_2S , C_2H_4 , H_2O , OS . Были проанализированы абсолютные значения вкладов в дипольные моменты $|\boldsymbol{\mu}_{\text{Intra}}(\Omega)|$ и $|\boldsymbol{\mu}_{\text{Inter}}(\Omega)|$. Расчеты волновых функций молекулярных комплексов были проведены с помощью метода Кона-Шема [302] в приближении B3LYP/6-311G(d, p). Этот метод дает точные электрические дипольные моменты простых молекул, которые так же находятся в хорошем согласии с результатами расчетов методом MP2. Была использована программа Firefly [255]. Полученные в результате оптимизации равновесные состояния были подтверждены отсутствием мнимых частот, рассчитанных в гармоническом приближении. Полученные волновые функции были использованы для расчета электронной плотности, локализации атомных бассейнов, векторов атомной дипольной поляризации.

5.2.2 Обсуждение результатов

Вклады $|\mu_{\text{intra}}(\Omega)|$ и $|\mu_{\text{inter}}(\Omega)|$ в полную атомную дипольную поляризацию для участников галогенных связей представлены в таблице 16. Для удобства сравним комплексы с контрастными величинами атомных дипольных моментов. Рассмотрим поляризацию атомов йода и хлора ($\text{Hal} = \text{I}, \text{Cl}$) и поляризацию атомов азота и углерода ($\text{D} = \text{N}, \text{C}$) в комплексах аммиака NH_3 и монооксида углерода CO . Полный дипольный момент атома донора $|\mu(\text{N})|$, сравнительно велик для N в комплексах аммиака: 0.97 – 1.01 ат. ед., имеющих самую большую энергию взаимодействия молекул E_{int} . Для атома углерода в CO такой момент $|\mu(\text{C})|$ также имеет сравнительно высокие значения: 0.85 – 0.88 ат. ед., но при этом комплексы монооксида углерода характеризуются самыми низкими значениями E_{int} . Для сравнения, в комплексах этилена C_2H_4 энергия взаимодействия также мала, но не высоки и полные дипольные моменты углерода $|\mu(\text{C})|$, как слабого донора электронов: 0.21 – 0.31 ат. ед. Относительно большие дипольные моменты комплексов монооксида углерода объясняются влиянием атома кислорода. Большой внутриатомный дипольный момент атома углерода, $|\mu_{\text{intra}}(\text{C})| = 1.59 \pm 0.03$ ат. ед. лишь незначительно варьируется в комплексах $\text{OC} \cdots \text{Hal}-\text{Y}$ по сравнению с внутриатомной поляризацией углерода в свободной молекуле CO (1.63 ат. ед.). Межатомное перераспределение заряда через галогенную связь ($\text{C}|\text{Hal}$) почти полностью компенсирует внутриатомную поляризацию углерода.

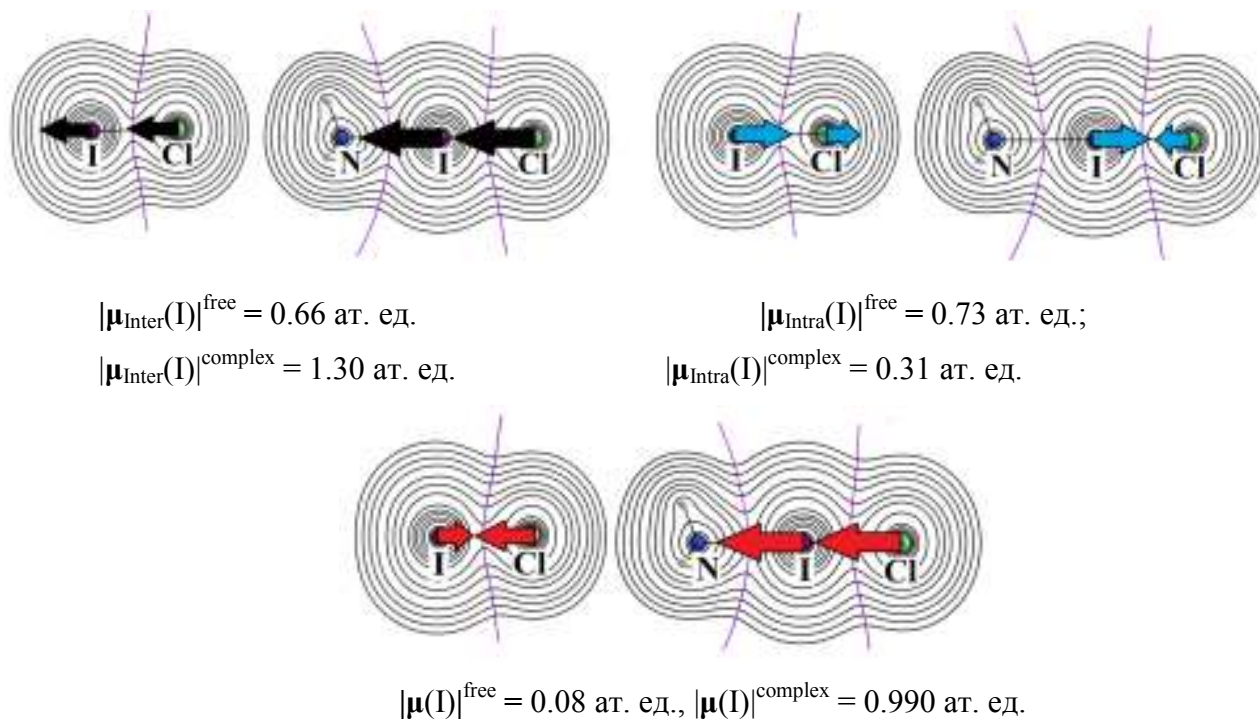


Рисунок 53 – Направления векторов атомных дипольных моментов в комплексах $\text{NH}_3 \cdots \text{ICl}$ и в свободных молекулах ICl

Вклад межатомного дипольного момента атома галогена $|\mu_{\text{Inter}}(\text{Hal}|\text{D})|$ варьируется от 0.42 ат. ед. в $\text{NH}_3 \cdots \text{Cl}_2$ до 0.05 ат. ед. в $\text{OC} \cdots \text{I}_2$. Таким образом, величины полного дипольного момента атомов доноров $|\mu(\text{D})|$, как и отдельные вклады $|\mu_{\text{Inter}}(\text{Hal}|\text{D})|$ и $\mu_{\text{Intra}}(\text{D})$, в комплексах с галогенными связями не имеют общей количественной взаимосвязи с энергиями взаимодействия в комплексах с галогенными связями.

В зависимости от свойств донора D, абсолютное значение полного атомного дипольного момента атома акцептора $|\mu(\text{Hal})|$ уменьшается в соответствии с ростом потенциала ионизации донора. Например, для комплексов I_2 величины полного дипольного момента йода-акцептора $|\mu(\text{I})|$ уменьшаются от 0.81 до 0.02 ат. ед. в ряду доноров следующим образом: $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{H}_2\text{O} > \text{OC}$. По сравнению с комплексами I_2 , в комплексах ICl атомы акцептора имеют более высокий полный дипольный момент $|\mu(\text{I})|$ за счет вклада межатомного переноса заряда $|\mu_{\text{Inter}}(\text{I}|\text{Cl})|$, вносимого за счет полярной ковалентной связи. Еще сильнее этот эффект проявляется для величины внутриатомной поляризации йода-акцептора $|\mu_{\text{Intra}}(\text{I})|$. Однако, итоговая величина вклада межатомной дипольной поляризации $|\mu_{\text{Inter}}(\text{I})|$ не остается одинаковой в разных комплексах. Например, значение $|\mu_{\text{Inter}}(\text{I})|$ на 0.2 ат. ед. выше в комплексах с NH_3 , чем в комплексах с CO . При этом направление векторов $\mu_{\text{Inter}}(\text{Hal}|\text{Y})$ во всех комплексах с атомом йода в качестве акцептора одинаковое. Рассмотрим влияние поляризации на свойства атома галогена Hal как со стороны донора D, так и со стороны терминального галогена Y, связанного с атомом-акцептором ковалентной связью.

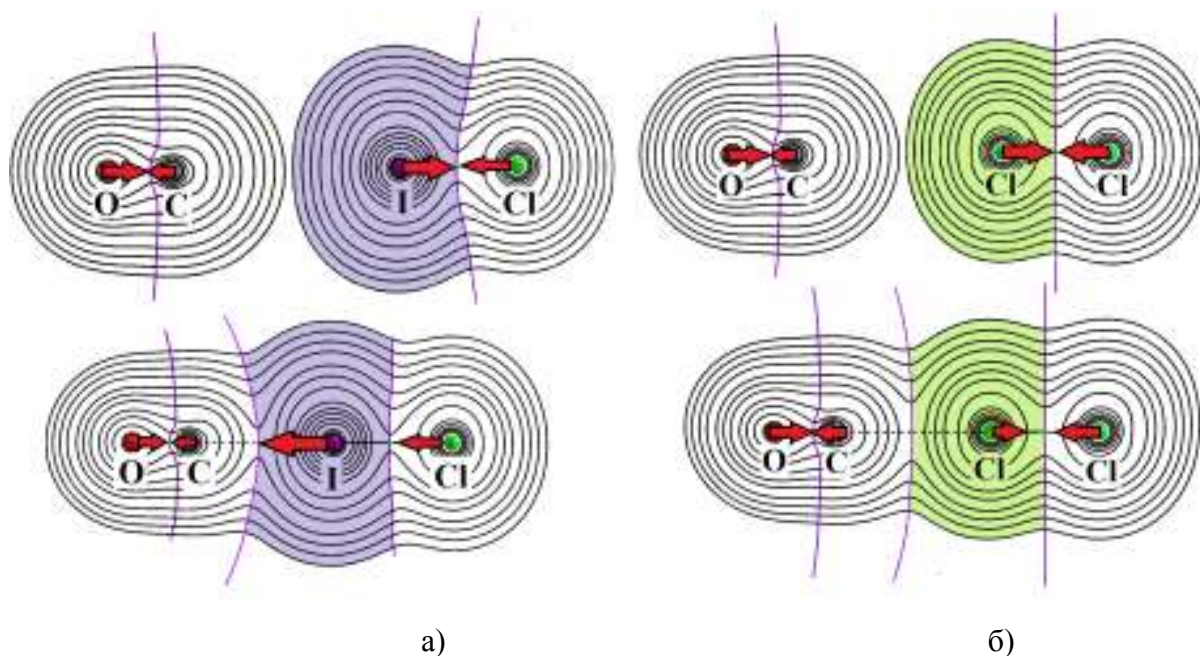


Рисунок 54 – Направления векторов атомных дипольных моментов в комплексах и в свободных молекулах а) относительно более стабильный комплекс $\text{OC} \cdots \text{ICl}$: полные дипольные моменты $\mu(\text{C})$ и $\mu(\text{I})$ имеют общее направление; б) самый слабый комплекс $\text{OC} \cdots \text{Cl}_2$: дипольные моменты $\mu(\text{C})$ и $\mu(\text{Cl})$ имеют противоположное направление

Для полярных молекул галогенов, величины вкладов межатомной дипольной поляризации $|\mu_{\text{Inter}}(\text{Hal})|$ и $|\mu_{\text{Inter}}(\text{Y})|$ выше, чем в свободной молекуле. Величины внутриатомных вкладов дипольных моментов $|\mu_{\text{Intra}}(\text{Hal})|$ и $|\mu_{\text{Intra}}(\text{Y})|$, наоборот, в комплексах имеют меньшие значения. Так как векторы $|\mu_{\text{Inter}}(\text{Hal})|$ и $|\mu_{\text{Intra}}(\text{Hal})|$ обычно имеют противоположные направления, полный атомный дипольный момент $|\mu(\text{Hal})|$, как правило, меняет направление по сравнению с таковым в свободной молекуле. Таким образом, полный дипольный момент атома галогена $|\mu(\text{Hal})|$ будет направлен вдоль галогенной связи на неподделенную электронную пару донора (рисунок 54а). Исключение составляют комплексы $\text{OS}\cdots\text{Cl}_2$ и $\text{OS}\cdots\text{Br}_2$. Вклады обоих межатомных дипольных моментов $|\mu_{\text{Inter}}(\text{Hal}|\text{Y})|$ и $|\mu_{\text{Inter}}(\text{Hal}|\text{D})|$ в этих системах очень малы и не могут компенсировать внутриатомную поляризацию $|\mu_{\text{Intra}}(\text{Hal})|$ акцептора в комплексе. В результате для $\text{OS}\cdots\text{Cl}_2$ и $\text{OS}\cdots\text{Br}_2$ направления полных дипольных моментов атомов акцепторов $\mu_{\text{Intra}}(\text{Cl})$ и $\mu_{\text{Intra}}(\text{Br})$ противоположны тем, которые наблюдаются в ряду более сильных доноров и полярных молекул галогенов (рисунок 54б).

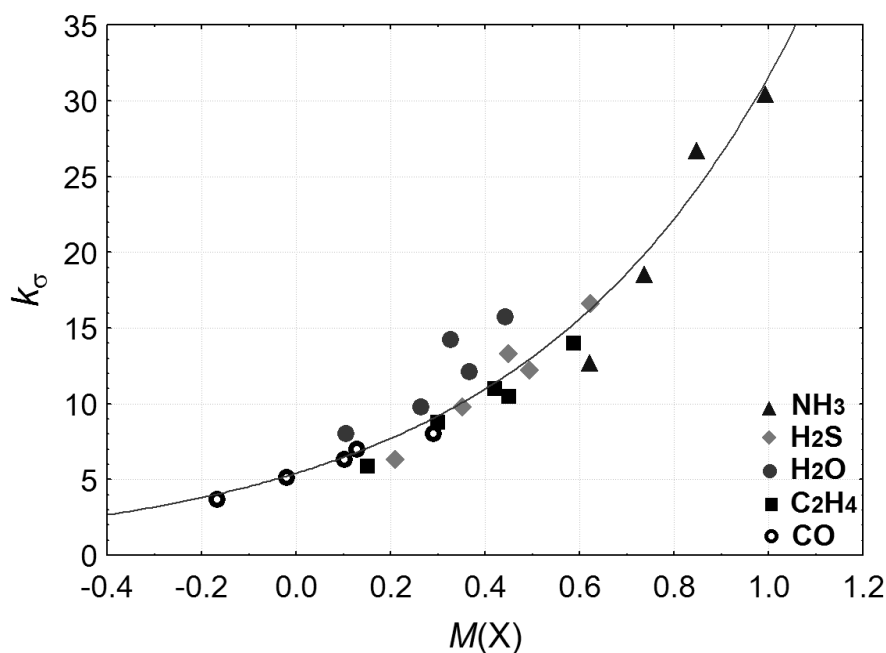


Рисунок 55 – Взаимосвязь между силовой постоянной галогенной связи и k_{σ} ($\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$) полным атомным дипольным моментом $M(\text{Hal})$ галогена акцептора в комплексе с галогенной связью

Определим $M(\text{Hal})$ как безразмерную величину, численно равную отношению электрического дипольного момента $|\mu(\text{Hal})|$ атома акцептора к величине унитарного вектора $|\mu_0(\text{Hal})|$. Выберем в качестве положительного направление, которое совпадает с направлением унитарного вектора $\mu_0(\text{Hal})$. Значение $|M(\text{Hal})| = |\mu(\text{Hal})|$, таким образом, описывает поведение полного дипольного момента атома акцептора в линейном фрагменте $\text{D}\cdots\text{Hal}-\text{Y}$ с галогенной связью. Здесь мы принимаем, что если векторы $\mu_0(\text{Hal})$ и $\mu_{\text{Inter}}(\text{Hal}|\text{D})$ оказываются сонаправленными, то значение $M(\text{Hal})$ положительное; в противном случае оно отрицательное.

Значение $M(\text{Hal})$ изменяется в зависимости от характера донора и уменьшается от 0.99 ат. ед. в $\text{NH}_3 \cdots \text{ICl}$ к -0.17 ат. ед. в $\text{OS} \cdots \text{Cl}_2$ (таблица 17). Таким образом, можно заключить, что величина полного дипольного момента $|\mu(\text{Hal})|$ атома акцептора возрастает, если возрастает перенос заряда через галогенную связь. Также эта величина растет с ростом переноса заряда через ковалентную связь $\text{Hal}-\text{Y}$. Действительно, для комплексов с относительно прочными галогенными связями полный дипольный момент атома $\mu(\text{Hal})$ оказывается довольно большим. Например, для атома йода в комплексе $\text{NH}_3 \cdots \text{ICl}$ значение $|\mu(\text{I})| = 0.99$ ат. ед., а экспериментально установленное значение силовой постоянной галогенной связи равно $k_\sigma = 30.4 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Векторы $\mu(\text{I})$, и $\mu_{\text{Inter}}(\text{I})$ имеют одинаковое направление в комплексе, которое совпадает с направлением унитарного вектора $\mu_0(\text{I})$. Сонаправленность $\mu(\text{I})$ и $\mu_0(\text{I})$ векторов обнаруживается даже для относительно слабой галогенной связи в комплексе $\text{OS} \cdots \text{ICl}$ ($k_\sigma = 8.0 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$). Системы с очень слабыми галогенными связями обнаруживают противоположные направления для $\mu(\text{Hal})$ и $\mu_0(\text{Hal})$ векторов.

В качестве примера приведем комплекс $\text{OS} \cdots \text{Cl}_2$, для которого величина $M(\text{Cl})$ имеет отрицательное значение $M(\text{Cl}) = -|\mu(\text{Cl})|$. Как и ожидалось, этот комплекс имеет самую низкую силовую постоянную галогенной связи: $k_\sigma = 3.7 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, а значит, наименьшую прочность.

Таким образом, мы обнаружили, что межмолекулярные силовые постоянные растяжения галогенной связи, k_σ , экспоненциально возрастают с ростом значения $M(\text{Hal})$, который характеризует поведение полного дипольного момента атома акцептора $\mu(\text{Hal})$ в ряду комплексов с различными донорами и различными молекулами галогенов (рисунок 55). Эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$k_\sigma = 5.427 \exp(1.765 M(\text{Hal})) \quad (78).$$

Линейный коэффициент корреляции между наблюдаемыми значениями k_σ и предсказанными с помощью приведенного уравнения составляет $R = 0.96$. Наибольшее отклонение от экспериментально полученных значений обнаруживается для двух комплексов молекулы воды. Но в целом, силовые постоянные галогенных связей k_σ как для сравнительно прочных, так и для слабых комплексов воспроизводятся довольно хорошо.

Таким образом, значение $M(\text{Hal})$ отражает влияние силы доноров ЭП и поляризационные эффекты молекул галогенов в комплексах. Величины $M(\text{Hal})$, пропорциональные абсолютным значениям полных атомных дипольных моментов галогенов акцепторов $|\mu(\text{Hal})|$ могут быть рекомендованы для количественной оценки силовых постоянных галогенных связей в комплексах, в которых доноры электронов варьируются, а двухатомные молекулы галогенов могут быть разной полярности.

5.2.2 Дескрипторы прочности комплексов серусодержащих N-гетероциклов с йодом на основе атомной дипольной поляризации

Сравним атомную дипольную поляризацию и относительную прочность нековалентных взаимодействий на примере нескольких типичных представителей замещенных хинолинов. В комплексе 2-пренилтиохинолина, представляющего тип В(I) обнаруживаются критические точки электронной плотности, характеризующие нековалентные взаимодействия $N \cdots I \cdots S$ и $I \cdots H$. В комплексе типа В(II) йод участвует только в двух нековалентных взаимодействиях $N \cdots I \cdots S$. Для 8-замещенных тиохинолинов йод вовлекается в образование комплексов типа А с атомом серы $S \cdots I$. Направления векторов полных атомных дипольных моментов, контурные карты ЭП и критические точки ЭП, характеризующие связи для типичных представителей комплексов алекнилтиохинолинов с йодом изображены на рисунке 56.

В рассмотренных комплексах типа А и типа В(I) величина ЭП в критических точках нековалентных взаимодействий, как правило, сопоставима для $S \cdots I$ и $N \cdots I$ связей. Диапазон $\rho_b(D \cdots I)$, где $D = N, S$ находится в пределах от 0.024 до 0.027 ат. ед. Однако в случае множественных взаимодействий йода $\rho_b(I \cdots N)$ не превышает 0.018 ат. ед., а для $I \cdots S$ $\rho_b(I \cdots S)$ составляет около 0.009 ат. ед. Таким образом, следует предположить, что взаимодействие с двумя донорными центрами в 8-тиохинолинах не являются взаимно усиливающими. Конкуренция атомов N и S при координации одной молекулы йода способна снижать прочность образуемого комплекса.

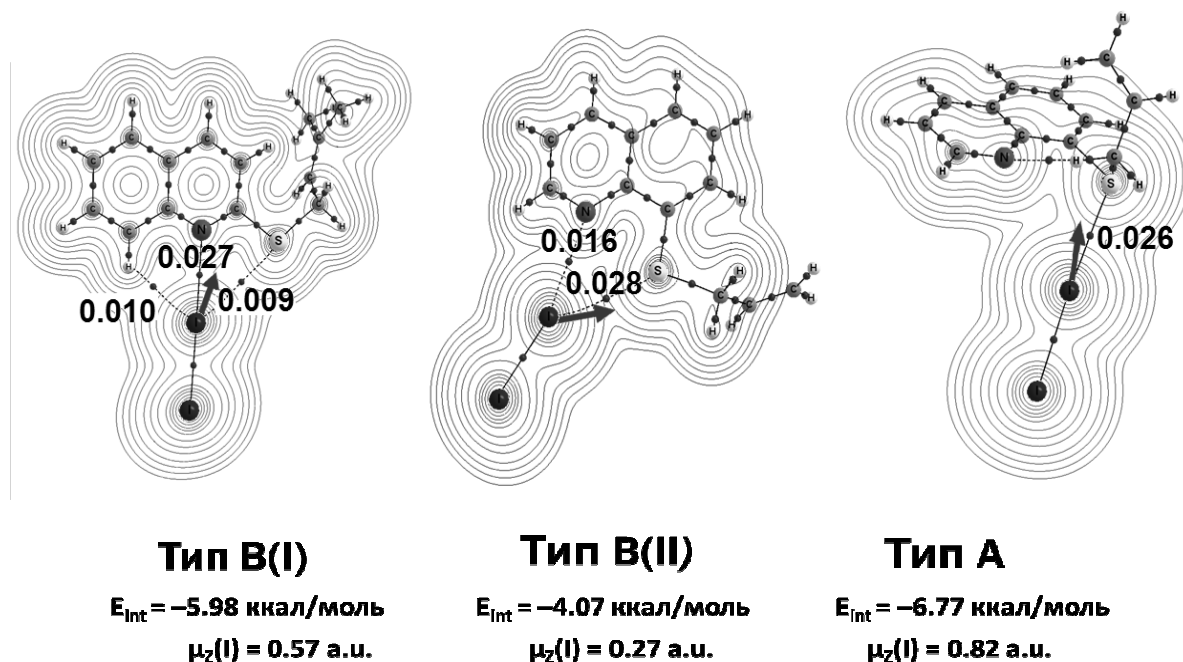


Рисунок 56 – Направления векторов полных атомных дипольных моментов, контурные карты ЭП и критические точки связей (красные) для типичных представителей комплексов алекнилтиохинолинов с йодом

Направление полных дипольных моментов атома йода $\mu(I)$ в рассматриваемых комплексах никогда полностью не совпадает с линиями между ядрами или со связевыми путями, определяемыми в электронной плотности по методологии QTAIM. Отметим, что для комплексов алкенил-замещенных 2-тиохинолинов, как правило, образуются связевые пути I...N. Величина $\rho_b(I...N)$ может в некоторых случаях превосходить величину $\rho_b(I...S)$ в комплексах с множественными взаимодействиями N...I...S. Заметим, что формирование контактов I...N влияет на направлении вектора полного дипольного момента атома йода прежде всего за счет дополнительного вклада межатомной компоненты $|\mu_{\text{Inter}}(I)|$.

Ранее нами было показано, что в комплексах малых молекул атомная дипольная поляризация акцептора количественно взаимосвязана с силовой постоянной одинарной галогенной связи [358]. Для количественной оценки взаимодействий в комплексах рассмотрим взаимосвязь магнитуд полной атомной дипольной поляризации акцептора – атома йода. В условиях приведения к общей системе координат, если выбрать направление одной из осей (например, оси Z) вдоль самой сильной галогенной связи от акцептора к донору, обнаруживается линейная взаимосвязь между компонентой полного дипольного момента атома йода $|\mu_z(I)|$ и энергией межмолекулярного взаимодействия в комплексе E_{int} .

Для трех видов комплексов на графике прослеживается две прямолинейные зависимости энергии взаимодействия в комплексе от компоненты полного дипольного момента атома йода $|\mu_z(I)|$. Значения всех одинарных галогенных связей, таких как S...I и C...I, в комплексах как 2-, так и 8-замещенных хинолинов укладываются на одну общую прямую.

Атомная дипольная поляризация вдоль выбранной компоненты $\mu_z(I)$ для трехатомных, т.е. множественных взаимодействий изменяется по общему закону и сдвинута в область более низких значений магнитуд атомных дипольных моментов по сравнению с таковыми для одинарной галогенной связи. Это хорошо согласуется с представлением о том, что участие во множественных взаимодействиях снижает величину дипольной поляризации вдоль каждого конкретного нековалентного взаимодействия. При этом компонента $|\mu_{\text{Intra}}(I)|$ для одинарных ХВ (тип А) – она возрастает с уменьшением прочности комплекса и ростом энергии взаимодействия E_{int} соответственно.

Для множественных взаимодействий $|\mu_{\text{Intra}}(I)|$ падает с ростом прочности связывания в комплексе, т.е. с понижением энергии. Заметим, что величина энергии взаимодействия E_{int} отражает общий эффект, формируемый поляризацией, создаваемой одновременно всеми донорными центрами. Магнитуда связевой компоненты $\mu_{z\text{Inter}}(I)$ всегда больше, чем внутриаомная компонента $\mu_{z\text{Intra}}(I)$. Однако $\mu_{z\text{Inter}}(I)$ зависит от ковалентных связей в большей степени, чем от слабых нековалентных. Поскольку в рассматриваемом ряду набор ковалентных

связей в комплексах слабо варьируется, мы можем проследить эффект нековалентных взаимодействий.

Таблица 16 – Компоненты дипольных моментов (ат. ед.) для атома йода, выступающего акцептором

Комплекс	Взаимо- действия	$\mu_x(I)$	$\mu_y(I)$	$\mu_z(I)$	$ \mu(I) $	$\mu_z^{\text{Intra}}(I)$	$\mu_z^{\text{Bond}}(I)$
2-аллилтио- хинолин · I ₂	N···I, S···I, I···H	0.218	-0.002	0.540	0.582	0.048	0.492
	N···I, I···H, I···H	-0.059	-0.378	0.394	0.549	0.027	0.367
	S···I	-0.209	-0.053	0.691	0.724	-0.110	0.801
	C=C···I	-0.019	0.019	0.404	0.405	-0.137	0.542
8-аллилтио- хинолин · I ₂	N···I, S···I, I···H	0.508	0.025	0.407	0.651	0.018	0.389
	S···I	-0.025	-0.017	0.820	0.821	-0.081	0.901
	C=C···I	-0.023	0.016	0.422	0.423	-0.137	0.559
2-пропаргил- тиохинолин · I ₂	N···I, S···I	0.203	-0.003	0.508	0.547	0.042	0.466
8-пропаргил- тиохинолин · I ₂	C=C···I	0.480	-0.013	0.382	0.613	0.002	0.379
2-пренил- тиохинолин · I ₂	N···I, S···I, I···H	0.237	-0.002	0.570	0.617	0.054	0.516
	S···I	0.023	0.002	0.759	0.759	-0.103	0.862
	C=C···I	0.021	0.000	0.526	0.526	-0.104	0.630
2-металлил- тиохинолин · I ₂	N···I, S···I, I···H	0.225	-0.012	0.554	0.598	0.051	0.503
	N···I, I···H, I···H	-0.031	0.378	0.338	0.508	0.011	0.326
	S···I	0.015	-0.012	0.679	0.679	-0.116	0.795
	C=C···I	-0.024	0.010	0.515	0.516	-0.119	0.635

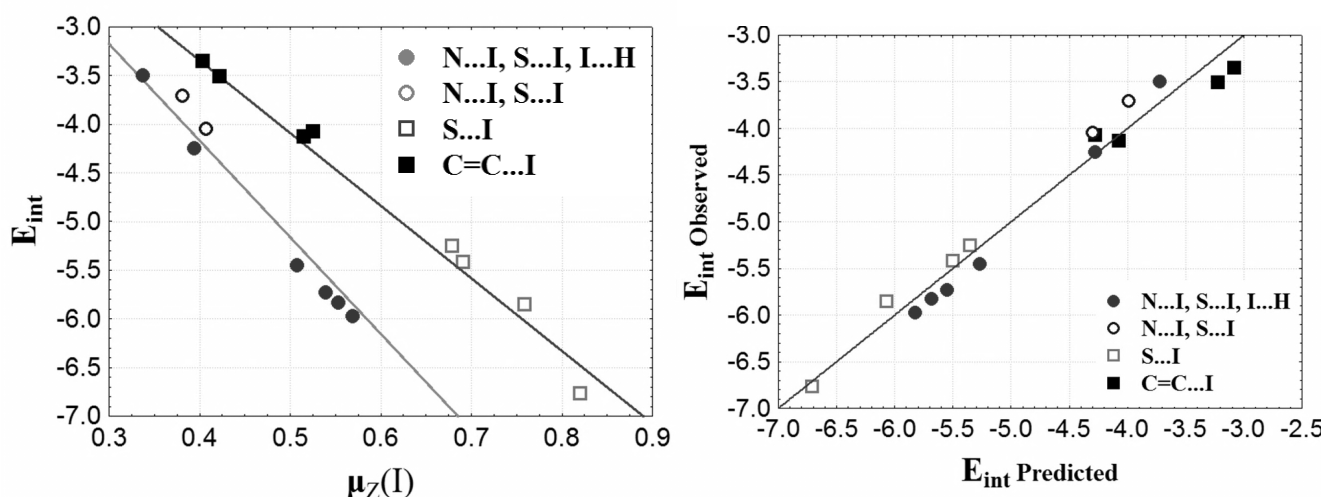


Рисунок 57 – Взаимосвязь между атомной дипольной поляризацией йода и (а) энергией взаимодействия в комплексах алкенилтиохоинолинов с йодом; (б) наблюдаемые энергии взаимодействия и рассчитанные по уравнению (55)

На основании сделанных наблюдений была разработана эмпирическая параметрическая модель, описывающая количественную взаимосвязь между энергией взаимодействия E_{int} в комплексах с галогенными связями йода и компонентами его внутриатомной и межатомной поляризации. Это модель для комплексов йода может быть выражена следующим уравнением:

$$E_{int}^{pred} = -[1.0 \pm 0.2] - [15.4 \pm 0.9] \mu_Z^{Intra}(I) - [7.7 \pm 0.4] \mu_Z^{Bond}(I) \quad (79).$$

Коэффициент корреляции составляет $R = 0.98$. Таким образом, можно сделать следующие выводы об атомной дипольной поляризации, как дескрипторе прочности галогенных связей.

1) Атомная дипольная поляризация галогена, выступающего акцептором ЭП, является удобным количественным дескриптором в оценке силовых постоянных галогенных связей в молекулярных комплексах.

2) Атомная дипольная поляризация галогена остается предпочтительным дескриптором в условиях оценки энергии множественных взаимодействий галогена: кратные и бифуркатные галогенные связи, их сочетания с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Общие выводы по ГЛАВЕ 5

1. Установлено, что устойчивым критерием идентификации типичных галогенных связей является суперпозиция градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала. Типичные галогенные связи йода отличаются наличием выраженной области ЭП, которая отделена межатомной поверхностью нулевого потока вектора градиента ЭП и поверхностью, определяющей электро-нейтральный атом в ЭСП, градиент потенциала на

которой равен нулю. Электронная плотность, принадлежащая такому сегменту межатомного пространства $D \cdots NaI$, олицетворяет область притяжения электронов к ядру галогена вдоль направления его наименьшего экранирования собственными электронами.

2. На основе квантово-химического моделирования установлена роль галогенных связей, образующихся на пути реакции йодциклизации алкенилзамещенных 2- и 8-тиохинолинов. Показано, что наиболее прочные комплексы содержат галогенные связи $S \cdots I_2$; галогенные связи $C=C \cdots I_2$ стабилизируют конформацию, в которой максимально сближены реакционные центры циклизации; $N \cdots I_2$ галогенные связи препятствуют протеканию реакции йодциклизации алкенилзамещенных тиио(оксо)хинолинов.

3. Конформационная подвижность цепи $C_{Ar}-S-C-C$ алкенилзамещенных тиохинолинов формирует различную пространственную ориентацию областей концентрации неподеленных электронных пар атома серы относительно хинолинового цикла, что сказывается на прочности галогенных связей йода, образованных по нескольким электронодонорным центрам.

4. Для широкого ряда малых молекул органических оснований акцепторов найдены универсальные количественные дескрипторы силовых постоянных галогенных связей, характеризующие их прочность в молекулярных комплексах, образуемых с дигалогенидами NaI_2 в газовой фазе. Эти дескрипторы вычисляются на основе величин атомной дипольной поляризации галогена, выступающего акцептором электронной плотности. Показано, что атомная дипольная поляризация, как дескриптор прочности галогенной связи, корректно оценивает энергию взаимодействия галогенов в молекулярных комплексах даже в условиях их множественных взаимодействий, и подходит для количественного описания энергий взаимодействия в комплексах с бифуркатными галогенными связями и множественными взаимодействиями галогенов.

ГЛАВА 6. НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНОВ В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ТРИНИТРОМЕТАНОВ

В 2009 году в «Nature Chemistry» вышла статья [359], посвященная структуре и свойствам хлортринитрометана. В качестве ключевого вопроса в статье обсуждались причины необычно короткой ковалентной связи C–Cl, наблюдаемой в кристаллическом состоянии. Действительно, распределение длин связей C–Cl, встречающихся в Кембриджской кристаллической базе данных CSD свидетельствует, что максимум приходится на 1.77 Å. Величина, наблюдаемая для хлортринитрометана 1.694 Å – самая короткая ковалентная связь C–Cl в кристаллах, известная на сегодняшний день. Несколько позднее, в 2014 г. команда исследователей под руководством *Клапотке* заявила о своем новом исследовании в публикации [360] о синтезе и исследовании кристаллической структуры фтортринитрометана, а также об уточнение рентгеноструктурных данных для йодтринитрометана, которые были опубликованы ранее [361]. Отметим, что характерные структурные особенности стерически затрудненных молекул нитросоединений и их специфическая упаковка в пространстве подробно рассмотрены в ряде работ [362, 363, 364, 306, 307].

Авторы работы [359] объясняют интересное явление сокращения длин ковалентных связей C–Hal с позиций свойств распределения молекулярного электростатического потенциала (ЭСП). Методология, разработанная *Политзером* и соавт. [11], позволяет качественно и количественно характеризовать ЭСП, наблюдая его в виде цветной карты, нанесенной на изоповерхность ЭП с контуром, равным 0.001 ат. ед. Оказывается, что ЭСП, окружающий атом хлора положительный, а все атомы кислорода трех нитрогрупп опоясаны потенциалам с отрицательными значениями. Сильное электростатическое притяжение между атомом хлора и кислородами $O \cdots Cl$ объясняет, по мнению авторов, сильное сокращение ковалентной связи C–Cl. Для молекулы фторзамещенного тринитрометана данный подход прогнозирует еще большее сокращение связи между углеродом и галогеном. Однако появляющаяся в литературе информация об электронных свойствах внутримолекулярных взаимодействий в таких системах порой противоречит традиционным представлениям об атомных взаимодействиях.

Галогенпроизводные тринитрометана обладают уникальными структурными особенностями: благодаря пропеллериобразному строению трех нитрогрупп при одном атоме углерода, в этих структурах обнаруживаются множественные нековалентные внутримолекулярные взаимодействия между высоко электроотрицательными заместителями. Однако появляющаяся в литературе информация об электронных свойствах

внутримолекулярных взаимодействий в таких системах порой противоречит традиционно сложившимся представлениям об атомных взаимодействиях.

Поэтому представляется актуальной задачей рассмотрение внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий в структурах галогентринитрометанов на уровне свойств электронной плотности с использованием новейших современных методов и подходов. К таковым можно отнести два современных метода, нацеленных на идентификацию нековалентных взаимодействий: QTAИМ, устанавливающий наличие связевых путей в комплексах и кристаллах и NCI – использующий особенности распределения электронной плотности и её градиента и выявляющий пустоты упаковки и области стерических напряжений в кристаллах.

Нековалентные взаимодействия в кристалле хлортринитрометана, содержащем как межмолекулярные галогенные связи Cl...O, так и внутри- и межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия Cl...O, необходимо рассматривать с позиций трех уровней модельных приближений: для изолированных молекул, димеров и кристаллов.

6.1 Расчетная часть

Для решения поставленных задач в данной части работы рассматриваются свойства ЭП галогенпроизводных тринитрометана HC(NO₂)₃ (1), FC(NO₂)₃ (2), ClC(NO₂)₃ (3), IC(NO₂)₃ (4), ClC(CN)₃ (5). Для структуры хлортринитрометана выполнялся подробный анализ данных, полученных с использованием трех уровней модельных приближений: для изолированных молекул, для димеров, воспроизводящих структуру пар соседних молекул в кристалле и для кристаллической структуры, полученной с помощью периодических граничных условий.

Для молекулярных структур и структур димеров была произведена локализация их равновесной геометрии методом Кона-Шэма [302] с использованием функционалов B3LYP и CPBE96 [303, 304] и базисного набора 6-311G(d) в программе Firefly [255].

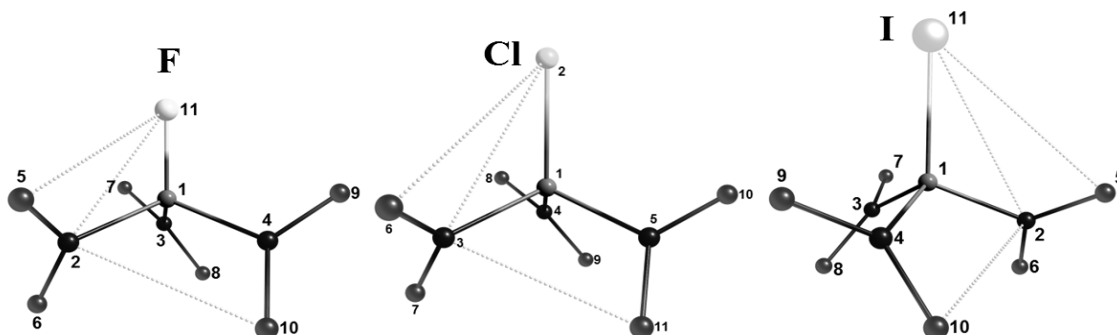


Рисунок 58 – Межатомные линии, показывающие межатомные взаимодействия, для рассмотрения которых привлекалась функция влияния в молекулах галогентринитрометанов

Расчеты ЭП кристалла тринитрохлорметана выполнены методом Кона-Шема, B3LYP-D/TZVP с учетом периодических граничных условий в программе CRYSTAL09/14 [68]. Для базисных функций в кристалле используют суммы атомных функций Блоха:

$$\phi_n(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (80)$$

где $U_{n\mathbf{k}}$ – периодическая функция в прямой решетке. Локализованные орбитали для кристаллов определяются функциями Ванье:

$$W_n^{a_m}(r) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k} a_m) \phi_n(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \quad (81)$$

где a_m – вектор трансляции, n – номер энергетической зоны, L – число примитивных ячеек. Линейные комбинации функций Блоха $\phi_n(\mathbf{k}; \mathbf{r})$, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы трансляций, входят в *кристаллические орбитали*:

$$\chi_\mu(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{A}_\mu; \mathbf{g}) \quad (82)$$

где $\phi_\mu^0(\mathbf{r}; \mathbf{A}_\mu)$ – атомная орбиталь, центрированная на атоме \mathbf{A}_μ центральной ячейки, $\phi_\mu^g(\mathbf{r}; \mathbf{A}_\mu; \mathbf{g})$ – атомная орбиталь, центрированная на эквивалентном атоме, удаленном на вектор трансляции \mathbf{g} .

Среднеквадратичное отклонение позиций атомов в оптимизированной структуре кристалла тринитрохлорметана, отвечающей 0 К, от экспериментальных при 100 К составляет 0.05 Å.

Полученные волновые функции использовались для вычисления квантово-топологических характеристик электронной плотности. Поиск критических точек электронной плотности и визуализация карт электронной плотности в молекулах и димерах производилась с использованием программ AIMAll 12.06.03 и Multiwfn [108]. Аналогичная процедура в кристалле реализована с помощью программы TOPOND98 [365].

Кроме того, применялась процедура расширенного мультипольного уточнения в методе Хансена и Коппенса в программе MOLLY/MOLDOS2003 [70]. Такое моделирование обычно используется для получения экспериментально установленной электронной плотности. В данной работе такое приближение отработывалось с целью применения новых инструментов анализа ЭП, реализованных в программе WinXPRO [75], предназначенной для расчета свойств кристаллов и молекул, использующей мультипольное представление электронной плотности. Кроме того, выбранная стратегия моделирования обосновывается необходимостью развития представлений о возможности использования новых методов и инструментов при описании галогенных связей йода в кристаллах.

В качестве входных данных в этом случае использовались расчетные структурные амплитуды (структурные факторы), вычисляемые в программе CRYSTAL09/14 [68]. Статическая ЭП моделируется с помощью мультипольных параметров следующим образом:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{core}(\mathbf{r}) + P_v \kappa'^3 \rho_v(\kappa' \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^4 \kappa''^3 R_l(\kappa'' \mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} y_{lm\pm}(\mathbf{r}/r) \quad (83)$$

где $\rho_{core}(\mathbf{r})$ – описывает атомные остовные электронные оболочки, остальная часть – валентные электронные оболочки связанных атомов. Радиальные функции R_l аппроксимируются атомными или ионными волновыми функциями:

$$R_l = r^{n_l} \exp(-\kappa' \xi r) \quad (84)$$

Здесь n_l ($l \leq 4$) связана с главным орбитальным квантовым числом, описывающим соответствующую мультиплетность, ξ – орбитальная экспонента, κ' -параметр сжатия/расширения, определяющийся с помощью программы MOLLY [70]. Моделируемая ЭП близка к "истинной" квантово-механической плотности электронов, которую получают с использованием вариационного принципа.

Для каждого из трех приближений моделирования структуры галогентринитрометанов применялось сопоставление результатов с использованием подходов QTAIM [48] и NCI [50]. В рамках QTAIM производится определение границ и формы атомных бассейнов, поиск связевых путей, вычисление зарядов атомов и их дипольных моментов. Идентификация нековалентных взаимодействий в молекулах, комплексах и кристаллах производилась с привлечением функции приведенного градиента плотности, $\Phi(\mathbf{r})$, на основе подхода NCI. Сравнительное описание и идентификация нековалентных взаимодействий и галогенных связей на основе методов QTAIMC и NCI проводилось для молекул в программе Multiwfn [108], для кристаллических структур была использована программа WinXPPO 3.0.13 [75].

6.2 Обсуждение результатов

6.2.1 Сравнение подходов QTAIM и NCI в описании внутримолекулярных нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах

В комплексах, состоящих из нескольких молекул, и в кристаллах QTAIMC позволяет физически корректно идентифицировать наличие галогенной связи в системе, наблюдая связевый путь между соответствующими атомами или отвечающую ему критическую точку связи в ЭП. Для таких точек значения кривизны ЭП (собственные значения гессиана ЭП) в направлениях, перпендикулярных линии связи ($\lambda_1(\mathbf{r}_b)$ и $\lambda_2(\mathbf{r}_b)$), всегда отрицательны, тогда как кривизна ЭП вдоль связевого пути $\lambda_3(\mathbf{r}_b) > 0$. Связи между атомами ассоциируются с линиями

максимальной ЭП, соединяющими определенные пары ядер (связевыми путями). Эти и другие параметры характеризуют тип и энергию межатомных взаимодействий. Поэтому QTAIM стал эффективным инструментом идентификации галогенных связей.

Метод нековалентных взаимодействий NCI [59, 50] позволяет обнаруживать и идентифицировать нековалентные взаимодействия в сложных системах. В основе подхода лежит анализ распределения в пространстве приведенного градиента электронной плотности $\Phi(\mathbf{r})$, который выражается формулой (1 в главе 1) и зависит только от $\rho(\mathbf{r})$ и ее производных. Приведенный градиент плотности $\Phi(\mathbf{r})$ – безразмерная величина, которая характеризует отклонение распределения электронов от однородного. Точки $\Phi(\mathbf{r}) = 0$ совпадают с критическими точками в ЭП. Особенности ЭП в трехмерном пространстве между атомами или функциональными группами графически визуализируют с помощью NCI-изоповерхностей – совокупностей значений $\Phi(\mathbf{r})$ в окрестностях экстремумов. Компактную информацию о нековалентных взаимодействиях (где, как правило, $\rho(\mathbf{r}) < 0.05$ ат. ед.) обеспечивают диаграммы $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$. С учетом знака второго собственного значения гессиана ЭП $\lambda_2(\mathbf{r})$ в каждой точке \mathbf{r} , диаграмма $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ в области нековалентных взаимодействий имеет два рукава: левый отвечает значениям $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$, правый – значениям $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$. Согласно [59, 50], при $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ взаимодействие рассматривается как стабилизирующее (в терминах QTAIM отрицательный знак $\lambda_2(\mathbf{r})$ соответствует областям, охватывающим критические точки связей), а при $\lambda_2(\mathbf{r}) \approx 0$ – как слабое. Ситуация $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$ отвечает атомным кольцам и клеткам. Пики на диаграммах $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ для области $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$ всегда должны присутствовать для межмолекулярных взаимодействий в комплексах с циклическими и клеточными фрагментами или в кристаллах [366]. Они отвечают местам, где сходятся поверхности нулевого потока ЭП трех и более атомов, но нет связевых путей, и могут являться признаками проявления стерических напряжений в примыкающих областях.

Таким образом, имеются разные подходы, опирающиеся на общие исходные данные – свойства ЭП и порождаемого ею (с учетом ядерного вклада) электростатического потенциала. Однако согласованная интерпретация результатов, получаемых в рамках этих подходов, пока не достигнута. Целью данной работы является сравнительный анализ структурной информации, получаемой с помощью индикаторов связывания NCI и QTAIM. Мы сконцентрируемся на прояснении сущности связанной с ними информации и на ее использовании в задачах идентификации, классификации и оценки свойств нековалентных взаимодействий.

Во всех молекулах рассмотренного нами ряда галогентринитрометанов $\text{Hal}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$, наблюдаются два типа пространственных регионов, индицируемых функцией приведенного градиента плотности ($\Phi(\mathbf{r})$) – см. рисунок 59.

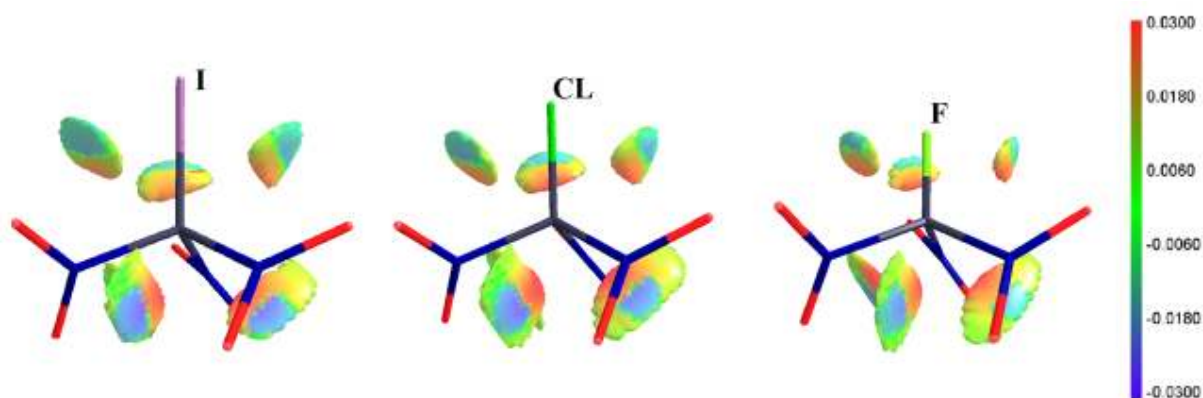


Рисунок 59 – NCI-области для молекул $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$, отвечающие изоповерхности $\Phi(\mathbf{r}) = 0.6$ с нанесенной на нее функцией $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$

Во-первых, обнаруживаются три хорошо локализованных минимума $\Phi(\mathbf{r})$ между галогеном и каждым из трех атомов кислорода нитрогрупп $\text{Hal}\cdots\text{O}$. Во-вторых, наблюдаются три области минимумов $\Phi(\mathbf{r})$ между атомами N и O для каждой пары соседних нитрогрупп. Все они подчиняются C_{3v} симметрии молекул, причем каждая изоповерхность с контуром $\Phi(\mathbf{r})=0.6$ охватывает высокие для нековалентных взаимодействий значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r}) \leq 0.03$ ат. ед. Функция $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ [50], нанесенная на указанную NCI-изоповерхность, демонстрирует, что значительная часть каждой из шести изоповерхностей, смотрящая внутрь молекулы, лежит в области положительных значений $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$ (показана красным цветом). Остальная часть изоповерхностей со стороны периферии молекул лежит в области отрицательных значений $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ (синий цвет). На периферии регионов с контуром $\Phi(\mathbf{r}) = 0.6$ наблюдаются области значений $\lambda_2(\mathbf{r}) \approx 0$, обозначенные зеленым цветом, которые отвечают очень низким значениям электронной плотности (от 0.006 ат. ед. и ниже). Отметим, что в отличие от галогенсодержащих молекул, в молекуле тринитрометана наблюдаются лишь 3 области минимумов $\Phi(\mathbf{r})$ между атомами N и O.

Сопоставим отмеченные особенности поведения приведенного градиента плотности в интересующих нас структурах с информацией, получаемой с помощью иных инструментов. На рисунках 60–62 представлены структуры молекул $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ и $\text{ClC}(\text{CN})_3$, 2D диаграммы функций $\Phi(\mathbf{r})\text{--}\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ и суперпозиции этих функций в плоскостях, обеспечивающих наглядность их изображения. В этом ряду симметрия молекул сохраняется, атом Cl заменяется атомом H, а затем группа NO_2 заменяется группой CN. Диаграмма $\Phi(\mathbf{r})\text{--}\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ для молекулы $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ (рисунок 60) демонстрирует наличие двух относительно широких шипов в левой своей части, которые отвечают отмеченным двум типам минимумов $\Phi(\mathbf{r})$: между галогеном и атомами кислорода $\text{Cl}\cdots\text{O}$ и между атомами N и O соседних нитрогрупп. В отличие от этого, в молекуле тринитрометана (рисунок 61) обнаруживается только один шип, отвечающий понижению приведенного градиента плотности в области,

лежащей между нитрогруппами. И, наконец, для молекулы $\text{ClC}(\text{CN})_3$, в которой отсутствуют стерические напряжения, создаваемые тремя нитрогруппами, но имеются четыре электроотрицательных заместителя, также как и в молекулах галогентринитрометанов, мы не наблюдаем ни одного индикатора, связанного с понижением приведенного градиента плотности: на диаграмме $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ нет шипов.

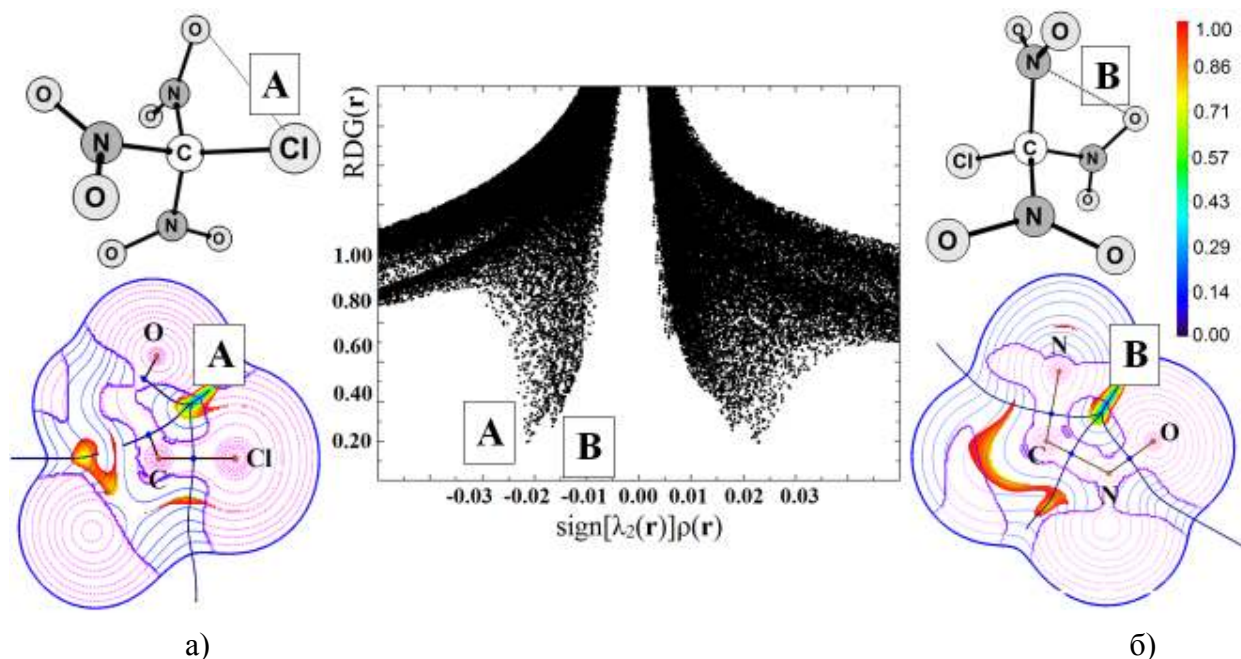


Рисунок 60 – Молекула $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, плоскости Cl–C–O (а) и N–C–N (б). Связевые каналы прорисованы областью с розовыми изолиниями $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$, области с $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$ – голубыми, приведены проекции границ атомных бассейнов. Два шипа на диаграмме $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ обнаруживаются для нековалентных взаимодействий $\text{Cl} \cdots \text{O}$ (А, слева) и $\text{N} \cdots \text{O}$ (В, справа)

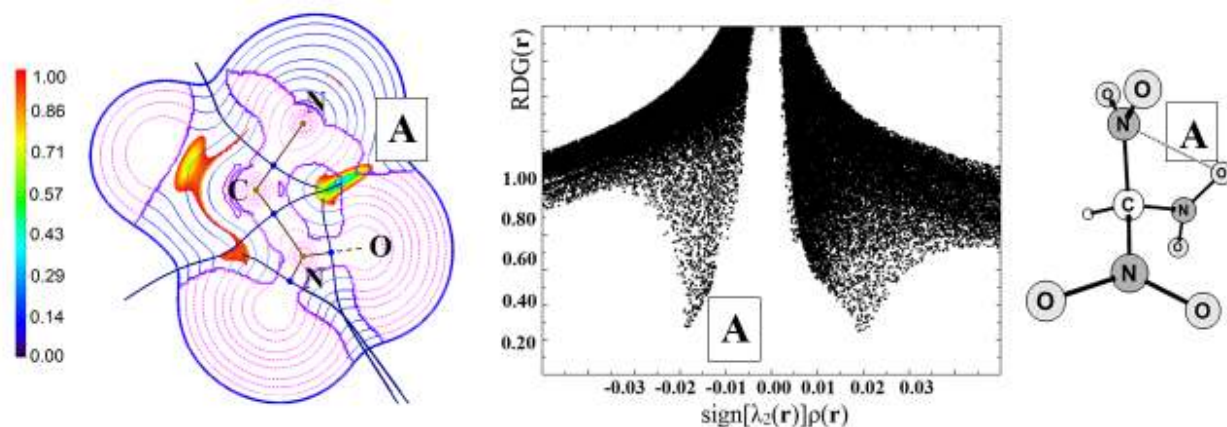


Рисунок 61 – Молекула $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$, плоскость N–C–N. На диаграмме the $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ обнаруживается только один шип А, индицирующий $\text{N} \cdots \text{O}$ нековалентные взаимодействия между соседними нитрогруппами

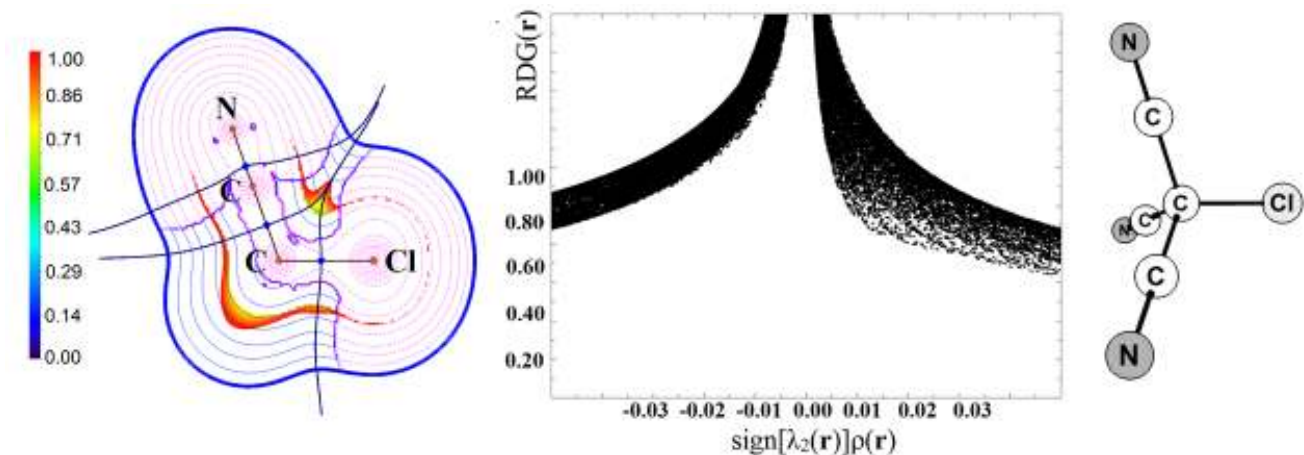


Рисунок 62 – Молекула $\text{ClC}(\text{CN})_3$, плоскость $\text{N}-\text{C}-\text{Cl}$. Шипов, отвечающих за индикацию нековалентных взаимодействий на диаграмме $\Phi(\mathbf{r})-\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ не обнаруживается, связевого канала между удаленными атомами C и N не прослеживается

В случае, представленном на рисунке 60а границы атомных бассейнов на уровне линии $\text{Cl}\cdots\text{O}$ чрезвычайно близки, и атомные поверхности хлора и почти касаются друг друга. Однако прямого контакта между атомными бассейнами хлора и кислорода нет. На линии, соединяющей позиции ядер хлора и кислорода $\text{Cl}^1\cdots\text{O}^4$ в связке $\text{Cl}^1-\text{C}^2-\text{N}^3-\text{O}^4$ атомные бассейны C и N вклиниваются между хлором и кислородом но в виде чрезвычайно тонкой пленки. Можно сказать, что здесь сходятся границы бассейнов сразу всех четырех атомов. Такая область межатомного пространства хорошо индексируется с помощью функции $\Phi(\mathbf{r})$, обнаруживая минимум $\Phi(\mathbf{r})$ в направлении между атомами O и Cl и монотонное спадание $\Phi(\mathbf{r})$ в ортогональном направлении от центра к периферии молекулы. Аналогичная ситуация реализуется между атомами O и N соседних нитрогрупп (см. рисунок 60б и 61). В связке $\text{N}^1-\text{C}^2-\text{N}^3-\text{O}^4$ на уровне линии соединяющей позиции атомов N^1 и O^4 также сходятся границы бассейнов всех четырех атомов, формируя области локальных минимумов $\Phi(\mathbf{r})$.

Проанализируем форму локализованных областей, определяемых знаком функции $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]$ в рассматриваемых плоскостях. Область с $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ (розовый пунктир на рисунках 60–62) всегда окружает связевые пути в трехмерном пространстве, «обволакивая» их на некотором расстоянии. Кроме того, в области минимумов $\Phi(\mathbf{r})$ на уровне линий, соединяющих позиции ядер $\text{Cl}^1\cdots\text{O}^4$ и $\text{N}^1\cdots\text{O}^4$, проходит смена знака $\lambda_2(\mathbf{r})$: отрицательные значения функции $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ (розовый пунктир) по мере движения к периферии молекулы резко меняются на положительные значения $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$ (синие сплошные линии). Таким образом, вдоль области межатомных линий $\text{Cl}^1\cdots\text{O}^4$ и $\text{N}^1\cdots\text{O}^4$, несмотря на отсутствие связевых путей и общих межатомных поверхностей, формируются похожие на каналы области отрицательных значений $\lambda_2(\mathbf{r})$. Обозначим такие области как «квази-связывающие каналы». Для сравнения отметим, что

в молекуле $\text{ClC}(\text{CN})_3$ (рисунок 62) между атомами Cl и N минимума $\Phi(\mathbf{r})$ не наблюдается, как и не возникает каналов и областей $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ во внутримолекулярном пространстве.

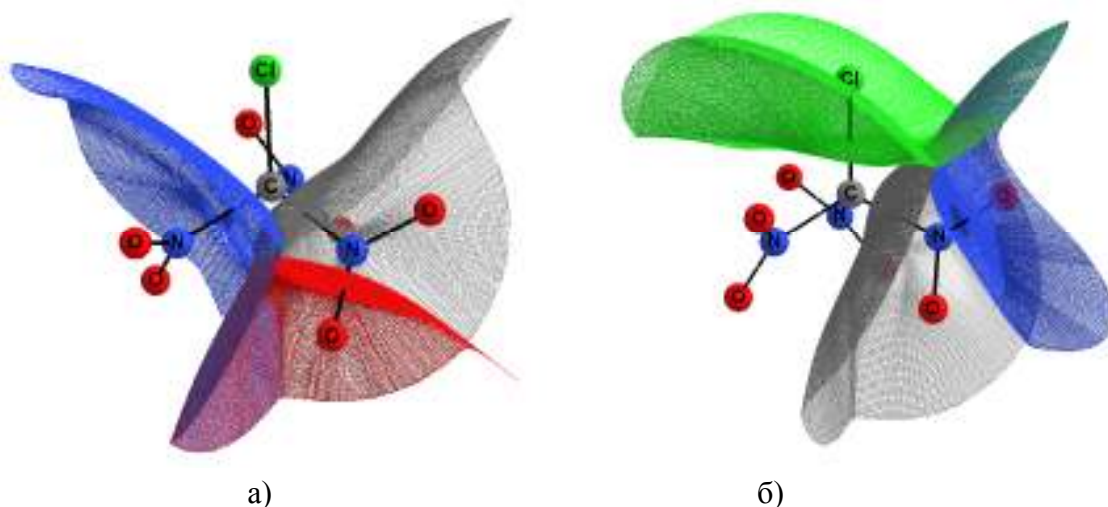


Рисунок 63 – Межатомные поверхности, отвечающие условию нулевого потока вектора градиента ЭП в молекуле $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$: а) поверхности, разделяющие атомные бассейны в области $\text{N}\cdots\text{O}$ и б) $\text{Cl}\cdots\text{O}$ взаимодействий

Таким образом, с позиций теории QTAIM, отсутствие общих межатомных поверхностей между галогеном и атомами O, а также между атомами O и N соседних нитрогрупп не позволяет сформироваться связевым путям между этими атомами. В рамках этой теории мы должны констатировать отсутствие парных межатомных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$. С позиций методологии NCI, в исследуемых регионах организация электронной плотности такова, что индицируются двумерные минимумы приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$, которые, можно ассоциировать с наличием нековалентных взаимодействий между атомами или группами атомов в данных регионах. Такое противоречие, скорее всего, объясняется наличием множественных (не парных) межатомных взаимодействий в исследуемых внутримолекулярных регионах. Наличие между атомами $\text{Cl}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$ каналов с $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ ассоциируется, на первый взгляд, с аттрактивной природой их взаимодействий, если иметь ввиду, что «каналы» с $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ встречаются вдоль ковалентных связей. Однако, наличие узкой области, в которой происходит смена знака $\lambda_2(\mathbf{r})$ близко к линиям, связывающим ядра $\text{Cl}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$, приводит нас к мысли о том, что взаимодействия здесь нельзя рассматривать как парные. Организация кривизны электронной плотности в таких регионах формируется вкладами сразу нескольких ядер, что непосредственно и влияет на природу атомных взаимодействий в данном регионе.

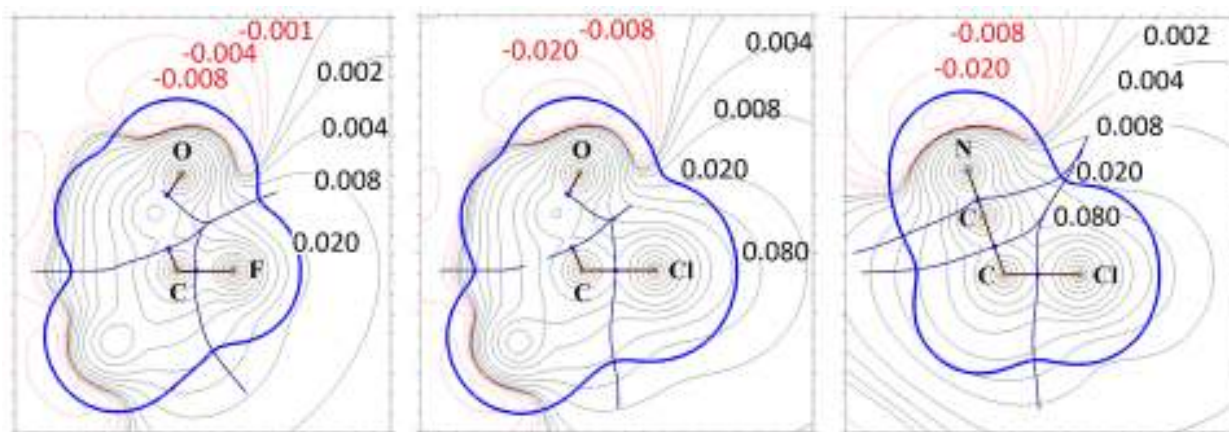


Рисунок 64 – Контурные карты молекулярного электрстатического потенциала в молекулах $\text{FC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{ClC}(\text{CN})_3$: сечение в плоскости $\text{O}-\text{C}-\text{Hal}$

Отметим, что молекулярный электрстатический потенциал далеко не всегда выступает в качестве инструмента, который было бы достаточно использовать без привлечения других методов или оценочных характеристик. Так, например, рисунок 64 свидетельствует о двух важных свойствах рассматриваемых систем. Во-первых, даже высоко электроотрицательный атом фтора F не уступает кислородам трех нитрогрупп, и ЭСП остается положительным вокруг всех атомов галогенов в рассматриваемой серии. Во-вторых, обращает на себя внимание совершенно идентичная картина распределения ЭСП для хлортринитрилметана: положительные значения в районе хлора и отрицательные значения в области атомов азота нитрильных групп.

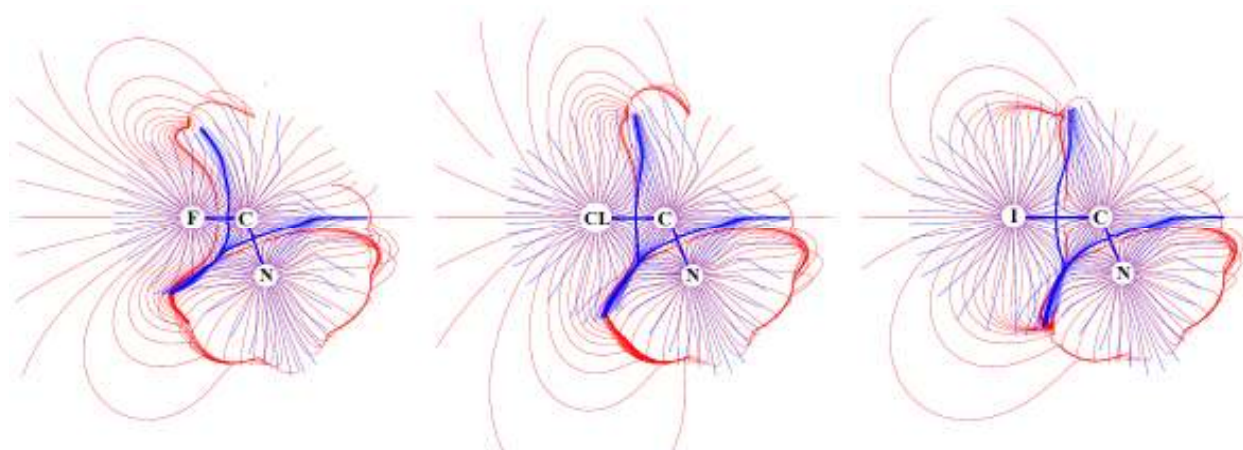


Рисунок 65 – Суперпозиция градиентных полей ЭП (ρ -бассейны – синие градиентные линии) и молекулярного электрстатического потенциала ЭСП (ϕ -бассейны – красные)

Однако, такое распределение потенциала не приводит к сокращению ковалентной связи $\text{C}-\text{Cl}$, и, как показывают рассмотренные выше диаграммы NCI не обнаруживают шипов, свидетельствующих о наличии нековалентных взаимодействий. Таким образом, одной лишь

картины распределения ЭСП чаще всего недостаточно для полного описания и интерпретации свойств молекулярных систем. Тем не менее, привлечение совместного рассмотрения нескольких функций или инструментов может существенно облегчить выявление причин формирования тех или иных особенностей свойств, даже в достаточно сложных системах.

На рисунке 65 приведена суперпозиция градиентных полей электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и электростатического потенциала (ЭСП) $\phi(\mathbf{r})$ для рассматриваемого ряда галогентринитрометанов $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$ в плоскости $\text{Hal}-\text{C}-\text{N}$. Программу PROMOLDEN предоставил автор Á. Martín Pendás. Условие нулевого потока векторов $\nabla\rho$ [367] и $\nabla\phi$ [368, 369] позволяет выделить в градиентных полях атомные ρ -бассейны и ϕ -бассейны, что предоставляет информацию об особенностях атомных контактов в интересующих нас регионах. Для всех молекул данного ряда вдоль ковалентной связи C-N граница ϕ -бассейна атома C, формируемая поверхностью нулевого потока вектора $\nabla\phi$ (красные жирные изолинии) проникает в область ρ -бассейна (синие изолинии) атома N. Такая картина соотносится с тем фактом, что положительный (по Бейдеру) заряд атома C значительно выше положительного заряда атомов N.

В молекуле фтортринитрометана граница ϕ -бассейна углерода вдоль ковалентной связи C-F лежит внутри области ρ -бассейна атома фтора. В молекуле хлортринитрометана границы ϕ -бассейна и ρ -бассейна углерода вдоль связи C-Cl практически совпадают. Если $\text{Hal} = \text{I}$, граница его ϕ -бассейна наоборот, проникает в область ρ -бассейна атома углерода. Такая диспозиция границ ρ - и ϕ -бассейнов хорошо взаимосвязана с величинами атомных зарядов галогенов: $Q(\text{F}) = -0.695$ э, $Q(\text{I}) = +0.459$ э. Со стороны атома углерода ϕ -бассейн фтора сильно сжат по сравнению с ρ -бассейном. Это соответствует тому, что со стороны атома углерода бассейн нейтрального атома фтора будет более компактным, чем бассейн атома фтора, несущего отрицательный заряд. Для йодтринитрометана наоборот, со стороны атома углерода бассейн нейтрального атома йода будет более расширен, чем у атома йода, имеющего положительный заряд, согласно суперпозиции границ его ϕ - и ρ -бассейнов. Совпадение ϕ - и ρ -границ атомов хлора и углерода хорошо соотносится с тем, что заряд атома хлора фактически близок к нулю 0.001 э. В целом наблюдается закономерная тенденция: ϕ - и ρ -бассейны фтора компактней хлора, которые, в свою очередь, компактней йода. Отметим, что здесь мы не учитываем размеры и объемы атомных бассейнов галогенов, являющихся концевыми атомами в молекулах. Традиционно они ограничены изолинией электронной плотности, равной 0.001 ат. ед., которая близка к ван-дер-ваальсовой границе атома.

Если в рассматриваемом ряду замещенных тринитрометана сравнить направления и магнитуды полных атомных дипольных моментов галогенов, вычисленных согласно [370, 128],

то видно, что они коррелируют с величинами атомных зарядов. Атомные заряды по Бейдеру, вычисляемые путем интегрирования электронной плотности по атомным бассейнам, в наблюдаемых молекулах положительны для атомов С, Н и I и отрицательны для атома F. Как упоминалось выше, для атома Cl атомный заряд слабо положителен.

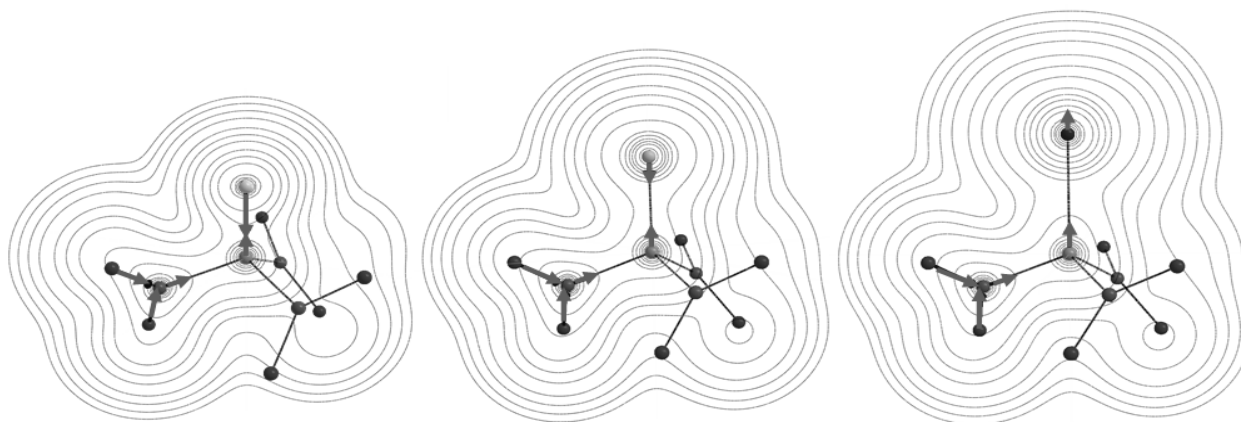


Рисунок 66 – Направления векторов атомных дипольных моментов в рассматриваемой серии молекул $FC(NO_2)_3$, $ClC(NO_2)_3$, $IC(NO_2)_3$: вектора $\mu(C) - \mu(I)$ имеют одинаковые направления, вектора $\mu(C) - \mu(F)$ and $\mu(C) - \mu(Cl)$ противоположно направлены

Представление о положительном атоме галогена в тринитропроизводных $Hal = Br, I$ подтверждается течением реакций, описанных в работе [371]. Однако оценки знака заряда атома Cl, получаемые разными методами, противоречивы, что неоднократно обсуждалось в литературе [372, 359]. Например, заряд Cl прогнозировался положительным в работах [Ошибка! Закладка не определена., 373, 374] и отрицательным в работах [375, 376]. Направления векторов дипольных моментов атомов Н и I совпадает с вектором дипольного момента атомов углерода в этих структурах и с линией связей С–Н и С–I. Для атомов хлора и фтора, имеющих отрицательный и близкий к нулевому атомные заряды, направление векторов полных атомных дипольных моментов противоположно вектору дипольного момента углерода. Наши оценки атомных дипольных моментах хорошо совпадают с экспериментальными оценками дипольных моментов связей в галогентринитрометанах: -0.23 Д для связи С–Cl и $+1.39$ Д для связи С–I [377]. Действительно, согласно направлениям и магнитудам атомных дипольных моментов (см. рисунок 66), связи С–Cl и С–I имеют разную полярность, и наш подход к оценке этого свойства хорошо отражает экспериментальные наблюдения.

Таким образом, в замещенных тринитрометанах обнаруживаются закономерные тенденции в поведении атомных зарядов, магнитуд и направлений атомных дипольных моментов, что находится в соответствии с представлениями, получаемыми на основе анализа суперпозиций градиентных полей электронной плотности, электростатического потенциала.

Таблица 17 – Атомные заряды, $Q(A)$, магнитуды полных атомных дипольных моментов, $|\mu(A)|$, индексы делокализации для связей и атомных взаимодействий

Молекула	Атом	$Q(A)$, э	$ \mu(A) $, ат. ед.	Связь	$\delta(A; B)$
HC(NO ₂) ₃	H	0.223	0.031	C–H	0.832
	C	1.089	0.125	C–N	0.739
	N	0.595	0.399	N–O	1.695
	O	–0.524	0.892	H···O	0.014
	O'	–0.508	0.865	N···O	0.046
FC(NO ₂) ₃	F	–0.695	0.713	C–F	0.668
	C	1.819	0.256	C–N	0.697
	N	0.623	0.316	N–O	1.701
	O	–0.497	0.852	F···O	0.054
	O'	–0.501	0.855	N···O	0.046
ClC(NO ₂) ₃	Cl	0.001	0.116	C–Cl	1.103
	C	1.113	0.122	C–N	0.583
	N	0.641	0.338	N–O	1.697
	O	–0.509	0.875	Cl···O	0.073
	O'	–0.504	0.860	N···O	0.051
IC(NO ₂) ₃	I	0.459	0.079	C–I	1.037
	C	0.756	0.360	C–N	0.761
	N	0.619	0.383	N–O	1.694
	O	–0.519	0.892	I···O	0.078
	O'	–0.505	0.863	N···O	0.052

Авторы работы [372] сравнили расчетные (B3PW91/6-31G(d, p) частоты C–Cl хлористого метила (743.9 см⁻¹) и хлортринитрометана (1041.8 см⁻¹ при длине связи C–Cl 1.713 Å) показывая, что тринитрометильная группа вызывает существенное увеличение частоты на 300 см⁻¹ (синий сдвиг), что свидетельствует об укорочении связи в изолированной молекуле в газовой фазе. Расчет частот для димера с галогенной связью O···Cl [372] показал, что димеризация почти не влияет на частоту и вычисленную длину связи Cl–C. Полученные нами расчетные частоты колебаний в мономере ClC(NO₂)₃ имеют более высокие значения, поскольку нами использовался метод cPDE96/6-311G(d), при котором достигается более сильное сокращение связи C–Cl в газовой фазе (1.677 Å). Проанализировав направление мод колебаний, мы убедились, что расчетная частота 1026.33 см⁻¹ при интенсивности 1.06 км·моль⁻¹ отвечает составным колебаниям: когда C–Cl связь удлиняется, наблюдается сокращение C–N связи. Также в формировании этой моды колебаний принимают участие связи N=O всех нитрогрупп. Если восстановить смещения атомов вдоль мод колебаний в одинаковом масштабе, то

оказывается, что амплитуда сокращения C–N составляет около 80% от удлинения C–Cl. Следующее характеристическое колебание, которое, содержит большой вклад C–Cl связи, это колебание с частотой 1263.44 см^{-1} (при интенсивности 2.30 км/моль). Вклад C–N связи в эту моду, судя по соотношению амплитуд, составляет около 50%. Таким образом, составные валентные колебания, когда наблюдаются одновременные смещения атомов связи C–Cl и нитрогрупп и C–N и N=O, свидетельствуют в пользу множественных взаимодействий атомов в тринитрохлорметане.

На рисунке 67 приведены направления нормальных мод колебаний в молекуле $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, соответствующие волновым числам 1026.33 см^{-1} (интенсивность $1.06 \text{ км}\cdot\text{моль}^{-1}$) и 1263.44 см^{-1} ($2.30 \text{ км}\cdot\text{моль}^{-1}$). Растяжение связи C–Cl на 0.16 \AA соответствует сжатию связи C–N на 0.13 \AA . Растяжение C–Cl связи 0.59 \AA соответствует сжатию C–N связи 0.23 \AA . При изображении векторов на рисунке 67 использованы шкалирующие коэффициенты 2 (а) и 3 (б), соответственно.

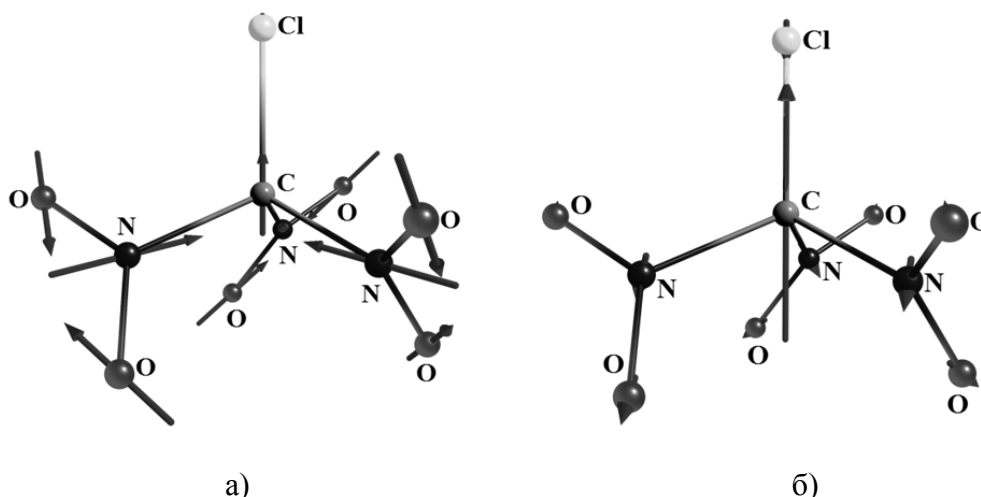


Рисунок 67 – Направления нормальных мод колебаний в молекуле $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, которые соответствуют волновым числам а) 1026.33 см^{-1} ; б) 1263.44 см^{-1}

Согласно ранним экспериментальным исследованиям реакционной способности и физико-химических свойств галогентринитроалканов, которые обобщены в работе [377], прочность связи C–Hal возрастает в ряду: $\text{C–I} < \text{C–Br} < \text{C–Cl} < \text{C–F}$. Метод восстановления этих соединений на ртутном капельном электроде также дает аналогичный ряд: прочность связи C–Hal растет от йода к хлору, поскольку от йода к хлору снижаются положительные значения потенциала полувольты $E_{1/2}$ [377]. В целом, такие связи существенно менее прочны, чем связи в галогеналканах. Предполагается, что в результате диссоциации связи C–Hal, галоген уходит с ощутимым недостатком электронов и, скорее всего, несет положительный заряд. Эта гипотеза подтверждается окислительными способностями отщепившегося галогена: он окисляет гидразин до молекулярного азота [378].

Вычисленные нами индексы делокализации $\delta(C, Hal)$ [318] связей C–Hal находятся в обратной зависимости от экспериментально наблюдаемой прочности этой связи в ряду галогентринитрометанов. Для связи C–F наблюдается самый низкий индекс делокализации $\delta(C, F) = 0.67$. Самый высокий индекс делокализации наблюдается для связи C–Cl, $\delta(C, Cl) = 1.1$; он несколько ниже для связи C–I, $\delta(C, I) = 1.04$). Можно также отметить, что в ряду этих молекул индекс делокализации для связи C–N существенно варьируется: от 0.58 до 0.76, а для контакта N···O остается приблизительно постоянным: $\delta = 0.050 \pm 0.004$. Обратную зависимость δ от экспериментально наблюдаемой прочности связи можно объяснить тем, что индексы делокализации отражают только некоторую долю ковалентного характера связи. На практике чаще всего наблюдался гетеролитический (ионный) механизм разрыва C–Hal связи. Возможно, прочность связей, имеющих сопоставимые ионную и ковалентную компоненты, невозможно объяснить величинами индексов делокализации. С другой стороны, можно допустить, что являясь преимущественно парной характеристикой атомных взаимодействий, индексы делокализации, не всегда будут допускать однозначную интерпретацию характера связей C–Hal в рассматриваемых системах, в особенности, если принять гипотезу о множественных взаимодействиях галогена и значительном влиянии других удаленных атомов на свойства связей и нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах.

Чтобы выяснить, какой вклад вносят разные атомы во внутримолекулярные взаимодействия в молекулах галогентринитрометанов, мы использовали функцию Грина для ЭП (функцию влияния SF) [93, 315]. Мы применили SF не только для критических точек связей $\rho(\mathbf{r}_b)$, но и для референтных (опорных) точек $\rho(\mathbf{r}_p)$, отвечающих позициям минимумов $\Phi(\mathbf{r})$; были рассмотрены межатомные контакты Hal···O и O···N. Кроме того, проанализированы величины SF для критических точек ковалентных связей Hal–C. Эти результаты приведены в главе 4. Сопоставляя данные, полученные с помощью функции влияния, с результатами полного анализа, приведенного выше, можно прийти к следующему заключению. Бассейны атомов галогенов в рассмотренных случаях являются основным источником плотности для ковалентной связи Hal–C, а также вносят значительный вклад в опорные точки внутримолекулярных контактов Hal···O и N···O. Вклады галогенов закономерно повышаются при переходе от фтора к хлору и йоду. Кроме галогенов, все атомы O нитрогрупп являются мощным источником электронной плотности в опорные точки. Но атомы, формирующие рассматриваемые пары Hal···O или N···O, суммарно вносят в опорную точку, лежащую на линии между ними, совсем небольшой вклад. Таким образом, сложное поведение функции влияния для внутримолекулярных контактов Hal···O и N···O подтверждает многоцентровый характер нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах.

Таким образом, комбинированный QTAИМ и NCI анализ электронной плотности приводит к следующей картине взаимодействия атомов в галогензамещенных тринитрометанах, $\text{XC}(\text{NO}_2)_3$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}, \text{H}$). NCI-индикаторы в виде областей, ограниченных изоповерхностью функции приведенного градиента плотности, обнаруживают шесть областей, которые, согласно терминологии метода, отвечают внутримолекулярным взаимодействиям $\text{X}\cdots\text{O}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$). Тем не менее, соответствующие связевые пути в электронной плотности не обнаруживаются. Это разногласие приводит к понятию о «незавершенных» связевых путях в области нековалентных внутримолекулярных взаимодействий $\text{X}\cdots\text{O}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$) и $\text{N}\cdots\text{O}$, представляющих собой многоцентровые структурные фрагменты. Последнее утверждение находится в соответствии с анализом ИК волновых чисел, который показал, что валентные моды колебаний образованы совместными смещениями атомов, участвующих в ковалентных связях.

Для внутримолекулярных $\text{N}\cdots\text{O}$ и $\text{X}\cdots\text{O}$ контактов обнаруживаются «квази-связевые каналы», которые охватывают значения электронной плотности с $\lambda_1(\mathbf{r}) < 0$ и $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ и тянутся во внутримолекулярном пространстве между кислородом, азотом и галогеном. Эти каналы соответствуют $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ области на двумерных $[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ контурных картах.

Суперпозиция градиентных полей электронной плотности и молекулярного электростатического потенциала иллюстрирует связь между атомными зарядами в этих системах и распределением электрического поля во внутримолекулярном пространстве. Атомный заряд галогена, полученный с помощью QTAИМ, изменяется в ряду от отрицательного для $X = \text{F}$ до положительного для $X = \text{I}$, и остается близким к нулю для $X = \text{Cl}$. Связи $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{I}$ имеет различную полярность, которая находится в соответствии с расчетными величинами атомных дипольных моментов. Последние находятся в хорошем согласии с экспериментальными дипольными моментами для $\text{C}-\text{X}$ связей. Кроме того, наблюдается естественная закономерность в поведении атомных зарядов и направлений атомных дипольных моментов.

Таким образом, сочетание различных подходов позволило нам достичь более глубокого понимания природы сложных атомных взаимодействий в тех случаях, когда традиционные инструменты QTAИМ не обеспечивают однозначный ответ.

6.2.2 Димерная структурная модель в описании межмолекулярных взаимодействий хлортринитрометана

Оптимизация геометрии структур димеров хлортринитрометана в целом и его структурных фрагментов, соответствующих стационарным точкам на ППЭ в газовой фазе,

показала, что только в двух случаях относительное расположение молекул отвечает наблюдаемому в кристалле (рисунок 68б). Воспроизводятся взаимное расположение молекул, связанных галогенной связью $O^3 \cdots Cl$ и димер с невалентным взаимодействием $O^4 \cdots N^3$ между атомами двух нитрогрупп в соседних молекулах. В этих последних двух случаях среднеквадратичные отклонения позиций всех атомов в димерах от соответствующих позиций в кристалле (RMSD) не превышали 0.3 \AA . На основе непосредственного сравнения (см. таблицу 18) было установлено, что оптимизированная геометрия кристаллической структуры хорошо воспроизводит межмолекулярные расстояния, отвечающие взаимодействиям $O^4 \cdots N^3$ и галогенной связи $O^3 \cdots Cl$, наблюдаемые в эксперименте PCA.

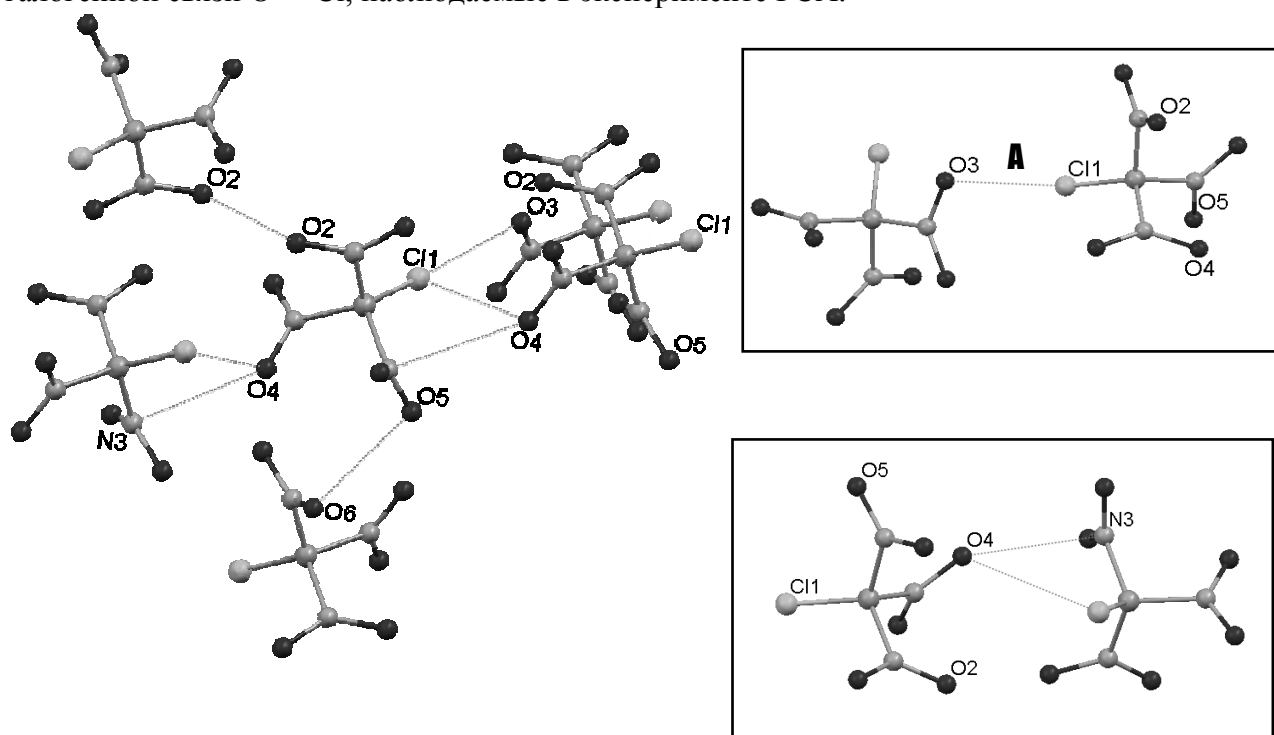


Рисунок 68 – а) Фрагмент оптимизированной структуры кристалла хлортринитрометана с отмеченными сокращенными контактами: $O^3 \cdots Cl$ (2.886 \AA), $O^4 \cdots N^3$ (2.948 \AA), $O^2 \cdots O^2$ (2.969 \AA), $O^5 \cdots O^6$ (2.862 \AA); б) Пара димеров, сохраняющих ориентацию своих молекул после оптимизации в газовой фазе, А – галогенная связь $O \cdots Cl$

Мы использовали именно эти два димера (рисунок 68б) для дальнейшего анализа особенностей распределения электронной плотности в области нековалентных взаимодействий. Для остальных пар соседних молекул, имеющих контакты $O \cdots O$ или $Cl \cdots O$, длины которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, и в которых атом хлора не выступает акцептором ЭП, значения RMSD превышают 1.0 \AA . Это свидетельствует о радикальной перестройке структур указанных газофазных димеров, отвечающих стационарной точке на поверхности потенциальной энергии. Такие димеры непригодны для моделирования взаимодействий в кристалле и далее они не анализировались.

Таблица 18 – Некоторые значения величин электронной плотности и межъядерные расстояния в димерах и в кристалле

Взаимодействие		Кристалл B3LYP/TZVP		Газофазные димеры			
				B3LYP/6-311G(d)		сPBE96/6-311G(d)	
Связь	$R^{\text{эксп}}$, Å	$R^{\text{расч}}$, Å	$\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.	$R^{\text{расч}}$, Å	$\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.	$R^{\text{расч}}$, Å	$\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.
C–Cl	1.694	1.745	0.195	1.720	0.216	1.676	0.248
$O^3 \cdots Cl$	2.949	2.886	0.006	3.121	0.008	2.968	0.010
$O^4 \cdots N^3$	2.979	2.948	0.004	2.758	0.007	2.763	0.011
$O^6 \cdots O^5$	2.948	2.862	0.003	–	–	–	–
$O^2 \cdots O2$	3.025	2.969	0.002	–	–	–	–

Величины значений ЭП в критических точках связей $\rho(\mathbf{r}_b)$ и межъядерные расстояния, полученные разными методами и в разных приближениях, приведены в таблице 18. QTAIM приводит для кристалла и соответствующих молекулярных димеров к согласующимся выводам о наличии связевых путей и критических точек связей в ЭП для галогенной связи $O^3 \cdots Cl$ и взаимодействия $O^4 \cdots N^3$. Критические точки связей для внутримолекулярных контактов $Cl \cdots O$ не найдены ни для одной структурной модели.

Разные приближения и модели дают разные отклонения длины ковалентной связи C–Cl от экспериментального значения при 100 К: в кристалле эта связь длиннее на 0.051 Å, а в изолированном димере (метод сPBE96/6-311G(d)) короче на 0.018 Å. Полученные значения $\rho(\mathbf{r}_b)$ для взаимодействий $O^3 \cdots Cl$ удовлетворительно согласуются с данными для внутримолекулярного C=O \cdots Cl–C взаимодействия в близких по строению димерах геометрических изомеров 3-хлорпропеналя [379]. Последние составляют $\rho(\mathbf{r}_b) = 0.012 - 0.013$ ат. ед. при межъядерном расстоянии $R_{Cl \cdots O} = 3.024$ Å (MP2/aug-cc-pVTZ). Обе расчетных модели занижают межмолекулярные расстояния, хотя и одинаково ранжируют нековалентные взаимодействия $O^3 \cdots Cl$ и $O^4 \cdots N^3$ по величинам $\rho(\mathbf{r}_b)$. Нековалентные взаимодействия $O^3 \cdots Cl$ и $O^4 \cdots N^3$ являются самыми сильными в данном кристалле. Близость кластерных и кристаллических структурных характеристик позволяет использовать имеющиеся программные возможности [98, 108], чтобы по ЭП кластера оценить нековалентные взаимодействия в кристалле хлортринитрометана.

Применим теперь NCI анализ для характеристики нековалентных взаимодействий в димере хлортринитрометана, который содержит галогенную связь $O^3 \cdots Cl$. На диаграмме $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ (рисунок 69) можно выделить три типа областей пониженных значений $\Phi(\mathbf{r})$: межмолекулярную галогенную связь $O^3 \cdots Cl$ (область A); три одинаковых внутримолекулярных

контакта $O \cdots N$ (область Б) между нитрогруппами, принадлежащими одной молекуле, и три внутримолекулярных контакта $Cl \cdots O$ между атомом хлора и тремя атомами кислорода нитрогрупп (область В).

Для межмолекулярной галогенной связи $O^3 \cdots Cl$ на острие узкого и длинного шипа (область А) ЭП достигает 0.010 ат. ед., а величина $\Phi(\mathbf{r}) = 0.18$. Вся область NCI-изоповерхности, ограниченная контуром $\Phi(\mathbf{r}) = 0.60$, отвечает значениям кривизны ЭП $\lambda_2 < 0$, т.е., взаимодействия $O^3 \cdots Cl$, отвечающие межмолекулярной галогенной связи, следует трактовать как связывающие.

Деформационная ЭП (рисунок 71б) показывает, что в области В пики неподеленных электронных пар атомов хлора и кислорода ориентированы друг на друга вдоль линии, проходящей через центры атомов хлора и кислорода: здесь возможно наличие стерического напряжения, вызванного взаимным влиянием атомов, происходящим без образования связевого пути $Cl \cdots O$.

Внутримолекулярные контакты $O \cdots N$ имеют характеристики на диаграмме $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$, очень похожие на таковые у контакта $Cl \cdots O$: такой же широкий пик и близкие значения $\rho(\mathbf{r}) = 0.027$ ат. ед. и $\Phi(\mathbf{r}) = 0.22$. Три таких внутримолекулярных контакта можно отнести к взаимодействиям «дырочного типа»: неподеленная электронная пара одного из атомов кислорода ориентирована на область π -дырки [380] атома азота в каждой соседней нитрогруппе. Такими π -дырками, называют локальные области повышенного положительного электростатического потенциала на поверхности молекул, которые, в отличие от σ -дырок, расположены ортогонально плоскости sp^2 -гибридизованных орбиталей азота и кислорода. Акцепторные свойства π -дырки нитрогруппы подробно рассматривались в работах [99, 100]. Вид такого невалентного взаимодействия в исследуемой нами системе ближе по своей организации к галогенным связям $O^3 \cdots Cl$, нежели чем к внутримолекулярным контактам $Cl \cdots O$, поскольку для контакта $O \cdots N$ реализуется механизм взаимной выгодной ориентации атомов, не приводящий к образованию связевого пути.

Однако, диаграммы $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ представляют характеристики $\Phi(\mathbf{r})$ региона для контакта $O \cdots N$ наиболее сходным образом именно с внутримолекулярными контактами $Cl \cdots O$, которые отвечают взаимодействиям молекул ван-дер-ваальсового типа.

Методы NCI и QTAIM ранее привлекались для сравнения внутри- и межмолекулярных взаимодействий между атомами галогенов в пергалогенированных этанах X_3C-CY_3 ($X, Y = F, Cl$) [66].

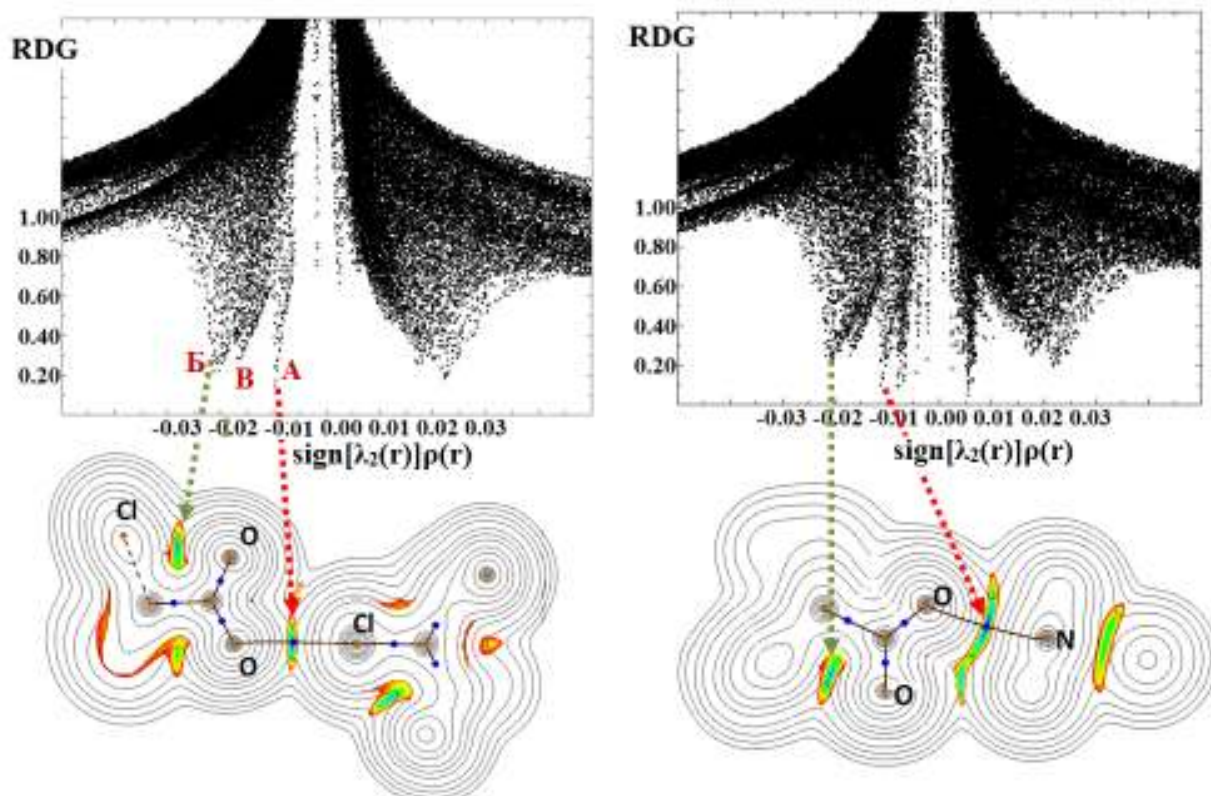


Рисунок 69 – Диаграммы $\Phi(\mathbf{r}) - \text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ и результат наложения $\rho(\mathbf{r})$ и областей минимумов $\Phi(\mathbf{r})$; а) димер с галогенной связью $\text{O} \cdots \text{Cl}$, б) димер с межмолекулярным взаимодействием $\text{O} \cdots \text{N}$

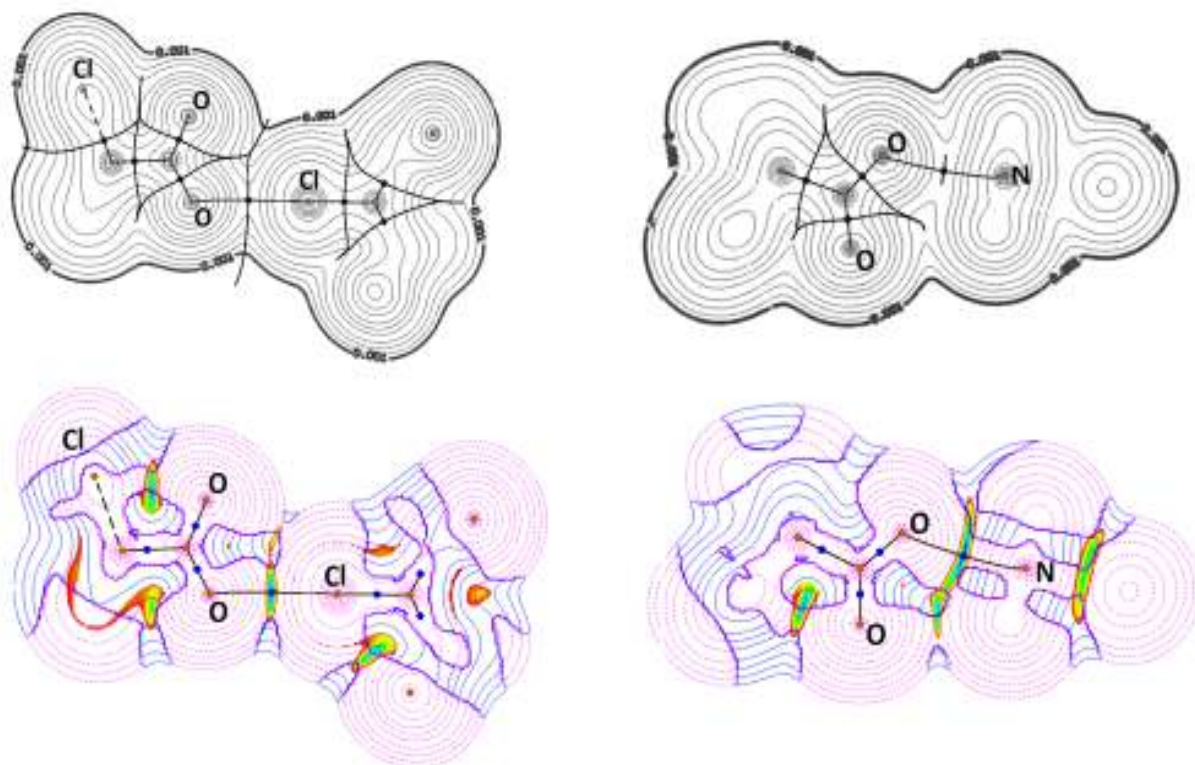


Рисунок 70 – а) Карта электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, связевые пути, границы атомных бассейнов и критические точки электронной плотности ядер и связей; б) результат наложения областей минимумов $\Phi(\mathbf{r})$ и функции $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$: $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ – светлый пунктир (розовый), при $\lambda_2(\mathbf{r}) > 0$ – черная сплошная (синий)

В комплексах $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ и $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{CF}_3$ обнаружены NCI-изоповерхности с $\lambda_2 < 0$ между атомами галогенов $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{F}$ внутри каждой молекулы. Однако, если анализировать совокупность данных разных подходов, внутримолекулярные взаимодействия «галоген-галоген» в пергалогенированных этанах отличаются от типичных галогенных связей отсутствием связевых путей в ЭП и σ -дырки на поверхности ЭСП. Тем не менее, согласно [66], NCI индексирует наличие внутримолекулярных относительно слабых взаимодействий ван-дер-ваальсового типа.

Отметим, что для нековалентных взаимодействий основные черты NCI подхода проявляются уже, если ЭП кристалла аппроксимировать простой суммой атомных плотностей (приближение промолекулы [63]): $\Phi(\mathbf{r})$ -изоповерхности для невозмущенных связями моделей плотности близки аналогичным поверхностям в случае экспериментальной ЭП [64]. По мнению авторов [61], это аргумент свидетельствует в пользу NCI методологии, стимулирующий ее применение для идентификации нековалентных взаимодействий в биосистемах. Однако тщательный анализ показывает, что в «реальной» ЭП пики градиента плотности смещаются в режим более «связанных» состояний по сравнению с промолекулой, проявляя большую стабилизацию комплекса. К тому же, $\Phi(\mathbf{r})$ параметры промолекулы гораздо менее структурированы. Эти результаты ставят под сомнение оптимизм в отношении данных о связывании, получаемых при использовании простых NCI моделей типа промолекулы в сложных биологических системах [64], содержащих большое количество очень слабых нековалентных взаимодействий. Они также возвращают нас к нерешенному вопросу различимости критических точек связей в электронных плотностях молекулы и промолекулы [381].

С позиций подходов NCI и QTAIM рассмотрены внутри- и межмолекулярные взаимодействия между атомами хлора и кислорода в кристалле хлортринитрометана. Оба подхода выявляют наличие межмолекулярной галогенной связи $\text{O}\cdots\text{Cl}$: NCI показывает узкий и длинный шип на диаграмме $\Phi(\mathbf{r})-\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ в области 0.010 ат. ед., а QTAIM обнаруживает связевый путь в ЭП $\text{O}\cdots\text{Cl}$ и критическую точку связи $\rho(\mathbf{r}_b) = 0.010$ ат. ед.

В то же время, подход NCI индексирует внутримолекулярные нековалентные контакты $\text{Cl}\cdots\text{O}$, которым отвечают NCI-изоповерхности, содержащие внутри своего региона границу, по которой проходит смена знака второго собственного числа гессиана ЭП $\lambda_2(\mathbf{r})$. Однако анализ QTAIM не обнаруживает связевых путей в ЭП и соответствующих им критических точек связей, которые, согласно QTAIM, могли бы отвечать нековалентным внутримолекулярным взаимодействиям $\text{Cl}\cdots\text{O}$.

6.2.3 Индикация типичной галогенной связи в кристалле хлортринитрометана среди множества ван-дер-ваальсовых взаимодействий

Кристалл хлортринитрометана богат нековалентными взаимодействиями $O \cdots Cl$ (см. рисунок 71). Деформационная ЭП ($\delta\rho = \rho - \rho^{pro}$, где ρ^{pro} – плотность промолекулы, построенная из сферически симметричных невзаимодействующих атомов) выявляет особенности организации ЭП для кристалла с галогенной связью $O^3 \cdots Cl$ (рисунок 71б). Она показывает, что внутри молекулы области аккумуляции плотности электронов неподделенных пар атомов хлора и кислорода ориентированы друг на друга (область В). В то же время, для межмолекулярных взаимодействий $O^3 \cdots Cl$, регион аккумуляции ЭП на атоме кислорода ориентирован на область пониженной ЭП на атоме хлора, лежащей на продолжении его ковалентной связи (область А). Кроме того в кристалле встречается множество скращенных контактов $O \cdots Cl$, которые короче соответствующей суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Для таких контактов как области истощения ЭП, так и области аккумуляции ЭП атома хлора и кислорода ориентированы друг на друга, но с некоторым относительным смещением (область С). Таким образом, деформационная ЭП показывает, что в кристалле тринитрохлорметана за счет комплементарности регионов аккумуляции и дефицита электронов в соседних молекулах реализуются только межмолекулярные галогенные связи $O^3 \cdots Cl$.

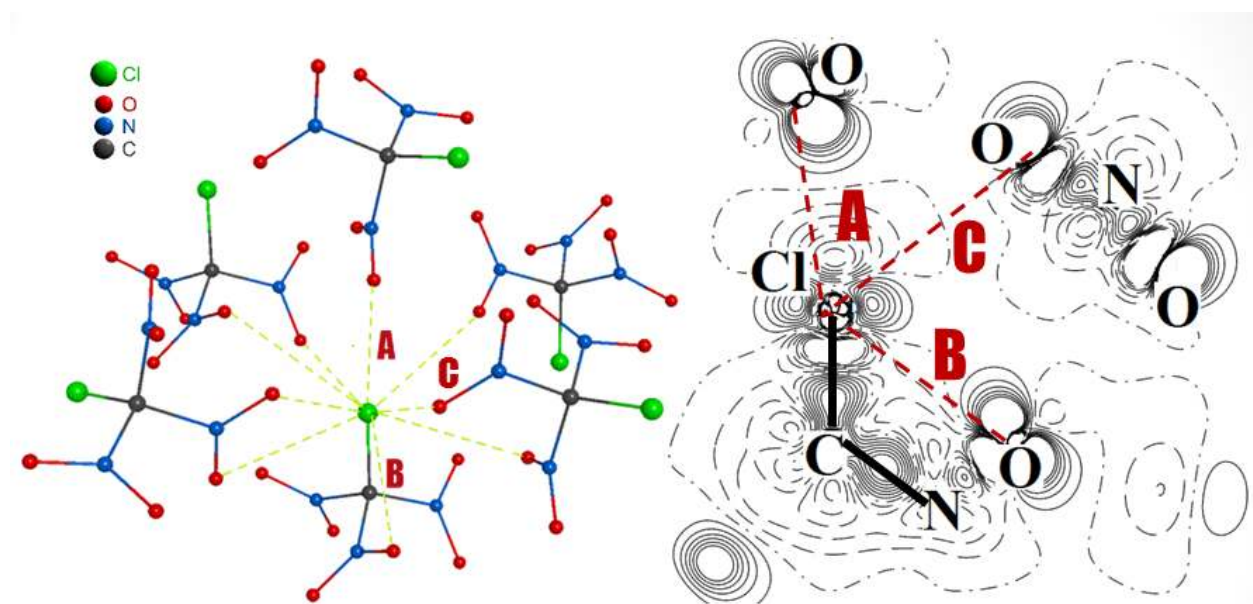


Рисунок 71 – Нековалентные взаимодействия в кристалле хлортринитрометана $ClC(NO_2)_3$: а) фрагмент кристаллической структуры, б) расчетная деформационная ЭП. А – галогенная связь $O \cdots Cl$, В – внутримолекулярные взаимодействия $O \cdots Cl$, С – межмолекулярные взаимодействия $O \cdots Cl$, плоскость $O-Cl-O$, сплошная линия: $\delta\rho > 0$, пунктир: $\delta\rho < 0$, интервал: 0.005 ат. ед.

Далее на примере фрагмента кристаллической упаковки сравним, как работают два популярных подхода, призванные идентифицировать нековалентные взаимодействия в

кристаллах. Для этого сравним результаты моделирования, представленные на рисунках 72 и 73, выполненные с помощью соответствующих подходов. Метод QTAИМ показывает взаимодействия с помощью связевых путей и связевых эллипсоидов, а NCI – с помощью широких изоповерхностей функции приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$. Оба подхода используют кривизну ЭП $\lambda_2(\mathbf{r})$ в качестве параметра, необходимого для индикации связывающих атомных взаимодействий. Для классификации нековалентных взаимодействий подход NCI прибегает к функции $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$, нанесенной в качестве дифференцирующей окраски на 3D изоповерхность $\Phi(\mathbf{r})$.

Итак, в кристалле хлортринитрометана QTAИМ (рисунок 72) обнаруживает 8 связевых путей и, соответственно, 8 связывающих эллипсоидов для атома хлора с кислородами нитрогрупп соседних молекул. Форма всех связывающих эллипсоидов – дискообразная. Это типично для нековалентных взаимодействий, для которых выполняется неравенство $\lambda_3 \gg |\lambda_1|, |\lambda_2|$ и, соответственно полуось эллипсоида a_3 , совпадающая с линией связевого пути, будет намного меньше двух других, a_1, a_2 . Стоит отметить, что для галогенной связи $\text{O}^3 \cdots \text{Cl}$ соотношение полуосей a_3/a_1 и a_3/a_2 будет меньше, чем для других взаимодействий $\text{O}^3 \cdots \text{Cl}$. Это делает дискообразный эллипсоид галогенной связи более сжатым, слегка приближая его параметры к таковым для ковалентных связей. В целом, форма эллипсоидов в данном случае на является наглядным индикатором, но опирается на простую и доступную для оценки количественную основу.

С позиций NCI нековалентные взаимодействия во фрагменте кристалла хлортринитрометана показаны с помощью широких изоповерхностей функции приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$. На рисунке 73 также сохранены связевые пути для большей ясности при сравнении с изображением на предыдущем рисунке. Сразу видно, что большое число NCI-изоповерхностей, соответствующих ван-дер-ваальсовым взаимодействиям $\text{O} \cdots \text{O}$, $\text{O} \cdots \text{Cl}$, приводит к загромождению изображения и оно становится менее наглядным.

Тем не менее, индикацию некоторых одинарных, относительно сильных нековалентных взаимодействий можно наглядно отличить от более слабых. Видно, что галогенная связь индицируются в виде изолированной дискообразной изоповерхности. Такая дискообразная изоповерхность к тому же выделяется по цвету, благодаря более низким отрицательным значениям функции $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$, нанесенной в виде карты на все изоповерхности. Кроме того, благодаря очень высоким значениям ЭП, изолированные изоповерхности, отвечающие внутримолекулярным взаимодействиям, также хорошо различимы на рассматриваемом изображении.

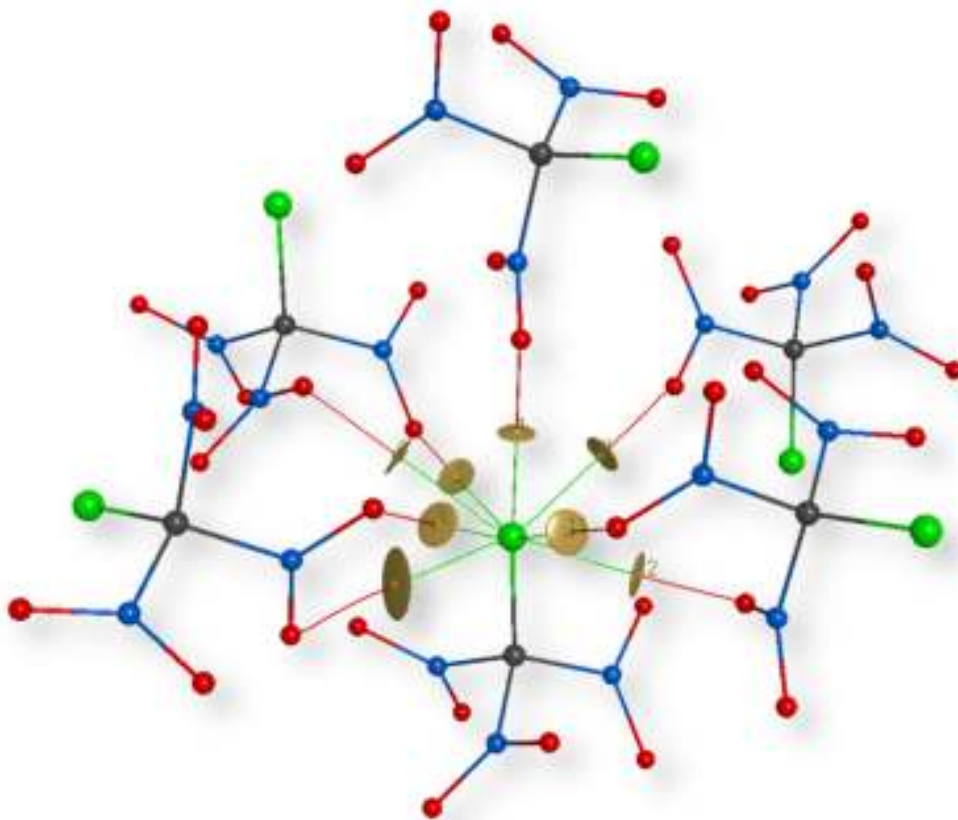


Рисунок 72 – Нековалентные взаимодействия в кристалле хлортринитрометана $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, индицируемые с помощью связевых эллипсоидов в QTAIMС

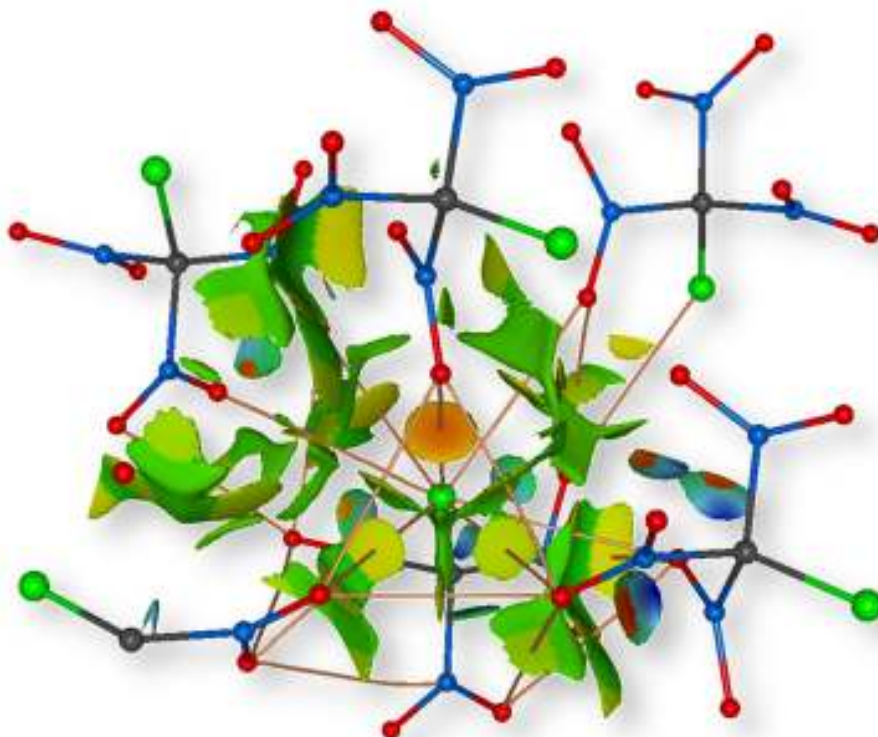


Рисунок 73 – Нековалентные взаимодействия в кристалле хлортринитрометана $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, индицируемые с помощью изоповерхностей приведенного градиента плотности

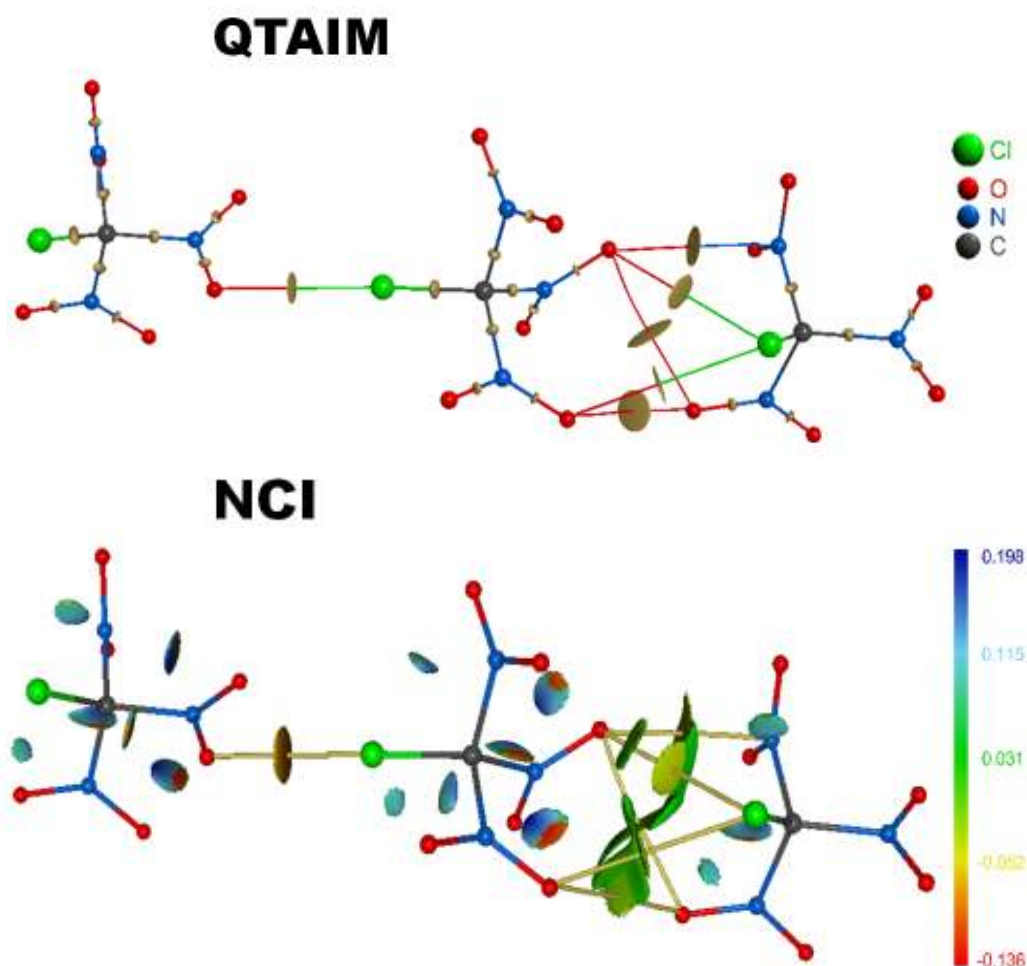


Рисунок 74 – Сравнительная детализация нековалентных взаимодействий в кристалле хлортринитрометана $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$, индицируемые с помощью а) связевых эллипсоидов в QTAIM; б) изоповерхностей приведенного градиента плотности

Рассмотрим более подробно сходства и различия в представлениях нековалентных взаимодействий с помощью QTAIM и NCI на примере более простого фрагмента того же кристалла. На рисунке 74 изображен фрагмент, включающий три соседних молекулы, первые две связаны только галогенной связью, две других обнаруживают ряд ван-дер-ваальсовых взаимодействий $\text{O}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{Cl}$, $\text{N}\cdots\text{O}$. Непосредственное сравнение позволяет отметить следующие общие черты и отличия представлений разных видов нековалентных взаимодействий.

1) Оба подхода четко индицируют галогенную связь и позволяют отличить её от ряда менее сильных ван-дер-ваальсовых взаимодействий $\text{O}\cdots\text{Cl}$. QTAIM позволяет это сделать за счет более компактного связывающего эллипсоида, NCI – за счет отличающихся по цвету значений функции $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$, нанесенных на изоповерхность в виде цветной карты. В случае плотно расположенных нековалентных взаимодействий, носящих множественный характер, QTAIM определяет несколько конкретных связевых путей, а NCI показывает общие широкие изоповерхности между целыми фрагментами, не выделяя взаимодействия как парные.

2) QТАИМ никак не индицирует внутримолекулярные взаимодействия $N \cdots O$ и $O \cdots Cl$ в хлортринитрометане. NCI показывает их в своей обычной манере, используя изоповерхности $\Phi(\mathbf{r})$, отличающиеся по цвету очень высокими значениями $\rho(\mathbf{r})$.

Общие выводы по ГЛАВЕ 6

1. Установлено, что оба подхода, NCI и QТАИМ, приходят к согласованной индикации галогенных связей в кристаллах галогентринитрометанов $HalC(NO_2)_3$, $Hal = F, Cl, I$: QТАИМ – по наличию связевого пути $O \cdots Hal$, NCI – по наличию области пониженных значений приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$. Как трехмерные изоповерхности $\Phi(\mathbf{r})$ в NCI, так и связевые эллипсоиды в QТАИМ, форма которых отражает соотношение трёх кривизн ЭП в её критической точке, имеют правильную дискообразную форму для галогенной связи $O \cdots Hal$. Этим галогенная связь выделяется из множества ван-дер-ваальсовых взаимодействий $Hal \cdots O$ в кристаллах галогентринитрометанов, для которых характерны вытянутые связевые эллипсоиды (QТАИМ) и широкие изогнутые изоповерхности приведенного градиента плотности (NCI).

2. На примере сложных внутримолекулярных взаимодействий в хлортринитрометане $ClC(NO_2)_3$ показано, что подходы NCI и QТАИМ могут не приходиться к согласующейся индикации нековалентных взаимодействий, поскольку опираются на разные эффекты. С позиций NCI, между галогеном и кислородом нитрогруппы Cl и O индицируются двумерные минимумы приведенного градиента плотности $\Phi(\mathbf{r})$, которые можно ассоциировать с наличием нековалентных взаимодействий. Однако с позиций QТАИМ, отсутствие общих межатомных поверхностей между Cl и O не позволяет сформироваться связевым путям. Такое противоречие объясняется тем, что организация кривизны ЭП в таких регионах формируется вкладом сразу нескольких атомных ядер (Cl, C, N O), что непосредственно влияет на природу межатомных взаимодействий в данном регионе.

3. В качестве дополнительного критерия связывающих нековалентных взаимодействий в системах со сложной организацией кривизны ЭП предложен новый индикатор, устанавливающий наличие между атомами «квази-связывающих каналов», образуемых областями ЭП с отрицательным значением второго собственного числа гессиана ЭП ($\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$) и располагающихся вдоль линий рассматриваемых межъядерных векторов. Такие «квази-связывающие каналы» обнаруживаются для внутримолекулярных нековалентных взаимодействий, галогенной связи и других ван-дер-ваальсовых взаимодействий, индицируемых связевыми путями и NCI-индикаторами в виде изоповерхностей приведенного градиента плотности.

ГЛАВА 7. ОЛИГОИОДИДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК СИСТЕМЫ С ШИРОКИМ СПЕКТРОМ НЕКОВЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЙОДА

7.1 Обзор современных представлений о разнообразии образуемых йодом взаимодействий

Как известно, йод встречается в соединениях со степенями окисления от -1 до $+7$. Вследствие высокой электроотрицательности он может образовывать йодиды с большинством элементов. Высокие положительные степени окисления йода в основном встречаются в соединениях с кислородом и фтором. Поскольку йод обладает достаточно высокой поляризуемостью, его химические связи, как правило, имеют выраженный ковалентный характер. Это делает структурную химию йодсодержащих соединений несколько сложнее и разнообразнее, чем у других галогенов. Элементный йод является твердым, формально состоит из молекул I_2 , но он обладает многими свойствами материалов с немолекулярной структурой: имеет металлический блеск и полупроводниковые электрические свойства – проводимость, которая составляет примерно $10^{-5} \Omega^{-1}\text{см}^{-1}$ [382, 383] и отчасти может быть объяснена гетеролитическим механизмом диссоциации $I_2 \rightarrow I^- + I^+$, а также активным взаимодействием между структурными блоками. Тем не менее, молекулярный характер твердого йода раскрывается с помощью других физических свойств, таких как низкая температура плавления $113,7^\circ \text{C}$, высокое давление паров (около 100 Па при комнатной температуре), низкий объемный модуль упругости (7,7 ГПа) [384].

С непосредственным использованием йода мы очень часто сталкиваемся в повседневной жизни. Это не только использование йодированной соли, йод содержится в большом числе продуктов и выступает участником многих производственных процессов. Йод обладает высокой непрозрачностью для рентгеновских лучей, хорошей растворимостью в воде, химической стабильностью, низкой осмоляемостью, низкой вязкостью и к тому же биологически безопасен. Поэтому йодсодержащие соединения используют в качестве контрастного вещества, которое позволяет визуализировать мягкие ткани в рентгеновском исследовании. Неионные «контрастные вещества», разработанные в 1980-е годы, в том числе *иопамидол*, *иогексол* и *иопромид*, имеют меньше побочных эффектов и обеспечивают более высокий уровень комфорта для пациентов по сравнению с ионными соединениями. Йод и йодофоровые препараты имеют широкий спектр антимикробного действия в отношении грам-положительных и грам-отрицательных бактерий, туберкулезных бацилл, грибов и вирусов. Самый популярный йодофор в хирургии – *йодповидон*, который содержит около 10% I_2 и высвобождает свободный йод.

Молекула I_2 хорошо известна своей способностью формировать комплексы с галогенными связями, в которых йод действует как акцептор электронной плотности. Это свойство позволило разработать шкалу оценки основности по йоду на основе величины pK_{B12} [171]. Взаимодействие одной из наиболее важных йодсодержащих биомолекул тиреоглобулина в гормоне щитовидной железы с его рецепторами и ферментами осуществляется посредством галогенных связей $C-I\cdots O=C$ [153] и $C-I\cdots Se-C$ (селеноцистеин) [385]. В области супрамолекулярной химии хорошо известны комплексы гость-хозяин, в которых йодид связывается посредством галогенных связей с рецептором, к которому добавлены монойодперфторфенильные группы [386].

Способность как к гетеролитическому, так и к гомолитическому разрыву связей в реакциях алкилирования делает алкилиодиды очень полезными реагентами в органическом синтезе. В повседневной жизни йод известен как дезинфицирующее средство и широко применяется в виде водного раствора. Благодаря низкой НСМО, молекула I_2 , как правило, акцептирует электроны растворителя, что понижает энергию перехода электрона с ВЗМО на НСМО, вызывая тем самым изменение цвета раствора от фиолетового до коричневого. В зависимости от электронодонорной способности растворителя, полосы поглощения наблюдаются при 520 – 540 нм в углеводородных растворителях, 490 – 510 нм в ароматических растворителях, и 450 – 480 нм в спиртах и аминах [387, 388]. В своей элементарной форме йод имеет самый низкий восстановительный потенциал из всех галогенов. Молекулярный йод I_2 , считается мягкой кислотой Льюиса и имеет высокое сродство к мягкому основанию Льюиса Γ ($K_{as} = 723 \text{ м}^{-1}$) [389].

В координационной химии свойства йодид-аниона (Γ) позволяют поместить его в самый конец слабого поля в спектральной серии. Это означает, что любой d-d переход ($t_{2g} \rightarrow e_g$ в октаэдрической координации и $e \rightarrow t_2$ в тетраэдрической) будет иметь низкую энергию. Таким образом, йодид-анион способствует высокой спин-электронной конфигурации ионов переходных металлов.

Йодид-анион является относительно гидрофобным и находится в конце так называемой серии Гофмейстера [390]. Это означает, что он сильно снижает поверхностное натяжение растворителя и, следовательно, способствует прочному связыванию растворенных субстратов с развернутыми белками [391]. Эффекты сольватации йодид-анионов в различных растворителях были исследованы с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии [392]. Было установлено, что йодистый водород может быть связан с десятью молекулами воды. Степень диссоциации органических иодидов, например, таких как соли замещенного пиридиния, варьируется при смене растворителя. Измерение эффекта поглощения для этих солей позволяет

использовать значение λ_{\max} в качестве Z-индекса полярности растворителя [393] по Косоверу [394].

Первое систематическое наблюдение совместного присутствия в кристаллическом состоянии как йодид-аниона, так и связанного йода было сделано Йоргенсенем в 1839 году при исследовании солей алкалоидов. Первым полийодидом, расшифрованным методом рентгеноструктурного анализа стал трийодид аммония [395] в 1933 г. Трийодид-анионы обычно образуют изолированные структуры, но могут соединяться между собой в цепочки. Классификация полийодидов (I_n^{x-}) на основе их структурных особенностей удобна и наиболее распространена. Так, в фундаментальном обзоре [396], предлагается классификация всех известных полийодидов на основе особенностей композиции и соотношения входящих в состав трех субъединиц: молекулярного йода I_2 , йодид-аниона Γ и трийодид-аниона I_3^- :

I_{2n+1}^-	I_{2n+2}^{2-}
$[I-I-I]^-$	$\Gamma \dots I-I \dots \Gamma$
$[I-I \dots I \dots I-I]^-$	$I_3^- \dots I-I \dots I_3^-$

Таким образом, трийодид-анион I_3^- может взаимодействовать с несколькими молекулами I_2 с образованием I_5^- и других более крупных структур олиго- и полийодидов; с Γ он может образовывать структуры I_4^{2-} [389]. Трийодид-анион I_3^- образует соли с катионными поверхностно-активными веществами, называемыми иодофоры, которые обладают дезинфицирующими свойствами. Окислительно-восстановительная пара Γ/I_3^- является носителем заряда в солнечных батареях [397].

Электронная и орбитальная структура трийодид-аниона подробно проанализирована в работе *Р. Хоффмана* [398]. Результаты расчетов в рамках теории функционала плотности подтверждают, что трийодид-анион I_3^- содержит единую систему $[I-I-I]^-$, включающую одну связывающую, одну несвязывающую и одну антисвязывающую МО. Первые две из этих орбиталей заняты. Этот анализ, однако, исключает участие в связывании вакантных d-орбиталей на центральном атоме йода. Процедура декомпозиции энергии переходного состояния показывает, что в тригалогенид-анионе невозможно отдать приоритет, отвечающий за связывание, какому-либо отдельному энергетическому вкладу, однако анализ орбитальной энергии указывает на приобладание электростатического вклада.

Полийодид-анионы, как правило, представляют собой системы $[m\Gamma \cdot nI_2]$. С ростом n, структура полийодидов становится чрезвычайно разнообразной и уже строение пентайодид-аниона подразумевает несколько вариантов: L- или V-образная форма, формирующая сетки из зигзагообразных цепочек. Полийодид-анион самого высокого стехиометрического состава из известных на сегодняшний день включает 29 атомов йода: $[(I_5^-) \cdot (I_{12}^{2-})_{0.5} \cdot 3I_2]$ [399, 400]. По мере

увеличения содержания йода, термическая стабильность таких соединений также уменьшается из-за испарения I_2 .

В качестве функциональных материалов, довольно широко используются такие богатые йодом соединения, как полийодиды [401]. Как полезные материалы они стали использоваться без точного представления о структуре или происхождении их свойств, в частности, к таковым относятся два показательных примера. Это индикатор на основе крахмала, используемый в йодометрическом титровании и *герпанатит*, который стал использоваться в качестве поляризатора света более 150 лет назад, задолго до того, как его структура была установлена. Как известно, во внутренней гидрофобной части молекулы крахмала формируются линейные полийодид-анионы [402, 403]. Образование цепочек из трийодид-ионов также обеспечивает формирование пространственной структуры *герпанатита*, способствующей анизотропному оптическому поведению [404]. Молекулярные катион-радикальные соли тетратиофульваленов формируют как правило, обобщенную 2D электронную структуру, в которых трийодид-анион способствует уникальной укладке основных кирпичиков для построения проводящих слоев органических металлов и сверхпроводников [341, 405].

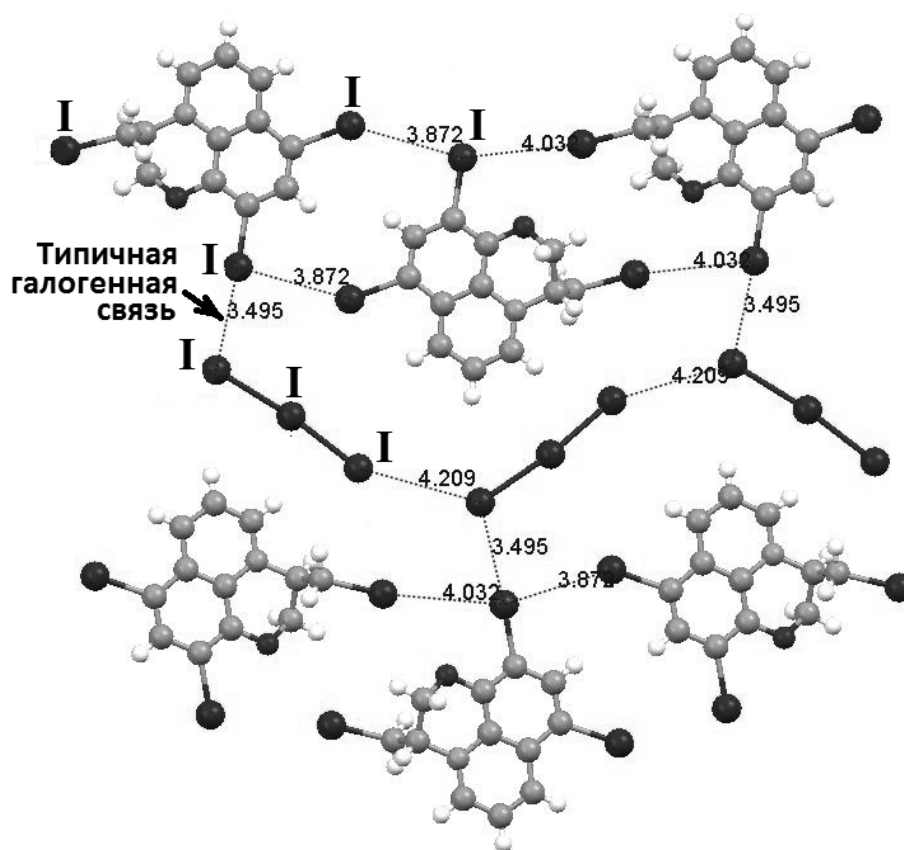


Рисунок 75 – Фрагмент кристаллической упаковки трийодида производного дигидрооксаинохолиния [283], богатого нековалентными взаимодействиями йода, среди которых встречаются типичные галогенные связи

На рисунке 75 в качестве примера изображен фрагмент кристаллической упаковки 8,10-дийод-3-(йодметил)-2,3-дигидро-[1,4]оксазино[2,3,4-ij]хинолиния трийодида, $[C_{12}H_9I_3NO] \cdot I_3$, [283], который является одним из характерных объектов нашего исследования. Это соединение богато содержанием йода, для которого характерно формировать избыток нековалентных $I \cdots I$ взаимодействий. Не смотря на то, что трийодид-анионы объединены в одну зигзагообразную цепочку, типичность взаимодействия с межъядерным расстоянием 4.209 Å, как галогенной связи, можно поставить под сомнение – слишком велико это расстояние и отсутствует четкая ориентация σ -дырки одного аниона на область концентрации ЭП другого. К таким же выводам приходит группа *Дезираджу*, анализируя $Bg \cdots Bg$ контакты в своих объектах исследований [406, 36]. Авторы склоняются к существованию «промежуточного типа» взаимодействий, демонстрирующих лишь типичные признаки галогенных связей. В это же время, контакт $I \cdots I-C$ с межъядерным расстоянием 3.495 Å, является типичной галогенной связью, которая сформировалась между атомом йода в составе гетероциклического катиона и терминальным йодом в составе трийодид-аниона. Такие галогенные связи будем называть «усиленными зарядами», поскольку они образованы между частицами, формально относящимися к катиону и аниону.

Галогенные связи, формируемые атомами йода, входящими в состав трийодид-анионов, безусловно, относятся к интереснейшим объектам исследований [407, 382]. Отметим, что их активными исследованиями как в растворах, так и в твердых телах с применением экспериментальных аналитических методов и основ квантово-химического моделирования и топологического исследования свойств ЭП в этих системах посвящены работы *Эстерхайзен* и *Груинволда* [408, 409]

Для идентификации основных субъединиц в составе полийодид-анионов давно и широко используются методы Рамановской спектроскопии [410, 411]. Огромный опыт идентификации полийодидных фрагментов накоплен в работах *Деплано* [412, 413, 414]. С помощью данного метода возможна не только идентификация субъединиц, но и получение некоторой информации о геометрических характеристиках и межмолекулярных взаимодействиях в полийодидах сложного состава. Известны современные обзоры, посвященные особенностям аналитических методов идентификации полийодидов органических гетероциклов в растворах и в конденсированном состоянии, которые включают электрофоретические и спектрофотометрические методы анализа, разрабатываемые группой *Черновьянц* [327, 415, 416, 417, 418].

Несмотря на тщательно разработанную в литературе классификацию полийодидов на основе их структурных и спектральных, нековалентные взаимодействия йода в анионах сложного строения остаются в фокусе современных исследований [419]. Моделирование

структур полийодидов в конденсированном состоянии требует постоянного контроля неразрывности взаимосвязи между экспериментально наблюдаемыми свойствами и особенностями их геометрического и электронного строения

Поэтому особого внимания заслуживают, направленные на изучение свойств электронной плотности в кристаллах йодсодержащих соединений, извлекаемые из низкотемпературных прецизионных дифракционных данных работы [196, 197, 263]. Актуальной остается задача сопоставления данных, полученных разными методами, для формирования комплексной информации о взаимодействиях атомов йода входящих в состав аниона и взаимодействиях между полийодид-анионом и катионом в кристаллах и конденсированных состояниях.

7.1.1 Галогенные связи йода в кристаллах халькогеназино(оло)хинолиниевых моно-, три- и полийодидов

Кристаллические соли 1-йодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния могут быть получены в виде моноиодида (CCDC 1055418), трииодида (CCDC 815955) и олигойодида с анионом комплексного состава (CCDC 815956) [420, 325]. В базе данных CSD 5.35 (2014) [165, 421] не существует аналогов данной тройке соединений, когда в двух кристаллах с одинаковым гетероциклическим катионом, содержащим только атомы С, N, S, H без растворителя или других малых молекул, наблюдаются несколько различных упаковок с различным стехиометрическим составом олигойодид-аниона. В CSD встречаются, например, пары и тройки соединений производных аденина [422], но в таких кристаллах присутствуют молекулы воды или дополнительно внедряются хлорид-анионы. Пар кристаллических структур олигойодидов с одинаковым катионом, содержащим только атомы С, N, H или С, S, H, зафиксировано намного больше в CSD. Например, известны как трийодид N,N'-диэтил-4,4'-бипиридилия, так и комбинация трийодида и пентайодида [423], однако из-за различий в упаковке в одном кристалле катион бипиридилия плоский, в другом – нет. Отметим, что значительные вариации структур полийодид-анионов наблюдаются также для класса тиофульваленов [424, 425, 426], катион-радикальные соли которых проявляют низкотемпературную электрическую проводимость [341]. Это определяет повышенный интерес к таким соединениям [424, 425, 426].

Опыт [281, 282, 283, 323, 324, 325] в области синтеза и кристаллизации моно- и олигойодидов, получаемых в ходе реакции йодциклизации алкенилтио(оксо)хинолиновых эфиров [324, 427], свидетельствует о том, что йодсодержащие халькогеназино(оло)хинолиниевые катионы, как правило, формируют два вида

кристаллических упаковок. Они различаются важным структурообразующим принципом: способностью гетероциклического катиона, содержащего ковалентную связь C–I, быть связанным (или нет) с триодид-анионом посредством усиленной зарядом C–I...I₃[–] галогенной связи [428]. Если в качестве противоионов в кристаллах выступают триодид-анионы, то галогенные связи между гетероциклическим катионом и анионом C–I...I₃[–] формируются только в тех случаях, когда атом углерода в халькогеназино(оло)хинолиниевом катионе пребывает в состоянии sp²-гибридизации (см. рисунок 77а). В тех случаях, когда гетероциклический катион содержит связи C(sp³)–I, атомы йода в катионе не формируют галогенных связей (см. рисунок 77б), а основные взаимодействия с триодид-анионом реализуются за счет множественных контактов I...H–C. Таким образом, налицо проявление способности атома йода во фрагменте C(sp²)–I выступать активным акцептором электронной плотности.

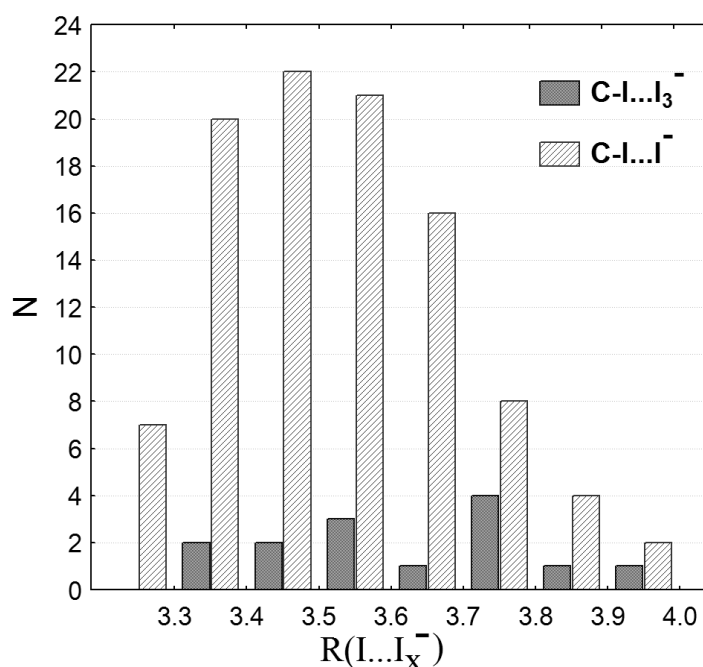


Рисунок 76 – Распределение расстояний между атомом ковалентно связанного йода в катионе и атомом йода в анионе в кристаллах с C–I...I_x[–] (x = 1, 3) фрагментами в CSD 5.35

Анализ CSD 5.35 [165] показал, что гетероциклических соединений с C–I...I contacts зафиксировано значительно больше, чем C–I...I₃[–] контактов, при этом рассматривались контакты, которые меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов [313]. Гистограмма на рисунке 76 показывает, что расстояния I...I имеют общую область значений. Тем не менее, максимальное количество C–I...I контактов приходится на диапазон 3.4 ÷ 3.5 Å, а максимум для C–I...I₃[–] контактов на диапазон 3.7 ÷ 3.8 Å. Все контакты C–I...I относятся к «Типу II» [32, 36], и являются типичными галогенными связями [15]. В свою очередь, формирование C–I...I₃[–] контактов характерно для соединений с C(sp²) фрагментом.

Необходимо отметить, что в кристаллических структурах с фрагментом $C(sp^2)-I$ [282] галогенная связь с трийодид-анионом $C(sp^2)-I \cdots I_3^-$ способна формироваться, даже если заряд трийодида распределен за счет его участия в цепочках комплексного строения $I_3^- \cdots I-I \cdots I_3^-$. Этот эффект распределения заряда подробно описан нами в работе [428]. При этом в кристаллах моноидодов, катионы способны формировать прочные галогенные связи $C(sp^3)-I \cdots \Gamma$ с моноидод-анионом, как более сильным донором электронов.

В данной части работы мы рассмотрим особенности строения кристаллов халькогеназино(оло)хинолиниевых ряда: моно-, три- и олигоидиды 1-йодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния $C_{12}H_{11}INS^+\Gamma$ (CCDC 1055418), $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ (CCDC 815955), $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ (CCDC 815956), (E)-3-(йодметил)-2,3-дигидро-[1,4]оксазино-[2,3,4-*ij*]хинолиний трийодид ком-плексного состава $C_{12}H_9INO^+I_3^- \cdot I_2$ (CCDC 1005549), 3-йодометил-3-метил-2,3-дигидро[1,4]тиазино-[2,3,4-*ij*]хинолиния иодид (CCDC 940589) [323], (E)-3-(1-йодэтилиден)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния трийодид (CCDC 1003503), 8,10-дийод-3-(йодметил)-2,3-дигидро-[1,4]оксазино[2,3,4-*ij*]хинолиния трийодид, $C_{12}H_9I_3NO \cdot I_3$, (CCDC 1005550) [283], которые богаты разнообразными по силе и характеру взаимодействиями с участием атомов йода. Последние можно разделить на четыре группы:

- 1) ковалентная связь в молекуле йода, взаимодействующей с окружением $I-I$;
- 2) прочные внутримолекулярные связи в трийодид-анионе $I-I-\Gamma$;
- 3) галогенные связи, усиленные зарядами $\Gamma \cdots I-C$, $I_3^- \cdots I-C$;
- 4) слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия $I \cdots I$.

Для анализа впервые использован комплексный подход, комбинирующий квантово-топологические характеристики электронной плотности, функцию Грина для электронной плотности (функцию влияния), распределение приведенного градиента плотности и электростатический и квантовый потенциалы.

7.2 Расчетная часть

Оптимизация геометрии структур катионов и их молекулярных комплексов с трийодид-анионами проводилась методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/6-311G(d,p) до локализации стационарного состояния, заданного условием градиента энергии не более $0.9 \cdot 10^{-5}$ ат. ед. Использовалась программа Firefly 8.0.1 [13]. Во всех случаях производился контроль отсутствия мнимых частот. Полученные волновые функции использовались для квантово-топологического анализа ЭП и вычисления ее характеристик в критических точках связей. Поиск критических точек ЭП, выделение границ атомных бассейнов, расчеты индексов локализации $\lambda(I)$ и делокализации ЭП $\delta(C,I)$, определение внешних изоповерхностей ЭП для

халькогеназино(оло)хинолиниевых катионов в целом и атомов йода в частности, $S_{\Omega}(I)$, межатомных поверхностей $(C|I)$, а также вычисление интегральных характеристик энергий связи $P_S(C|I)$ и локальных энергий $P(\mathbf{r}_b)$ в критических точках ЭП проводили с использованием программы AIMAll 13.10.19 Professional [98].

Периодические 3D расчеты кристаллических трийодида $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ и олигойодидов комплексного строения $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ были проведены методом Кона-Шэма в приближении B3LYP [429, 430], базисом аналогом DZVP для атомов йода [431] и базисным набором, разработанным Гатти для C, H, N, O, S атомов [432] с использованием программы CRYSTAL09/14 [433]. В качестве отправной точки при оптимизации структур была использована кристаллическая геометрия, непосредственно полученная из рентгеноструктурного эксперимента [280, 281, 282, 283]. Оптимизация атомных позиций проводилась для всех атомов независимой части ячейки при её фиксированных параметрах, причем разрешенными были только такие изменения координат атомов, которые бы не приводили к изменению пространственной группы кристалла.

Точность параметров расчета, регулирующих вычисление двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов, была определена 5 параметрами, значения которых превышали стандартные. Были заданы критерии, разграничивающие области точного и приближенного вычисления интегралов: предел точности для отбрасывания кулоновских и одноэлектронных интегралов, мультипольного разложения кулоновских интегралов и критерий одноэлектронного перекрытия для отбрасывания обменных интегралов составил 10^{-8} ат. ед. Первый критерий для отбрасывания обменных интегралов двухэлектронного перекрытия 10^{-8} ат. ед., второй критерий 10^{-16} ат. ед. Шкалирующий фактор в схеме Монкхорста-Пэка [434] задавался равным 8, и был одинаков во всех направлениях векторов обратной решетки. При задании сетки Гилэта [435, 436] для вычисления матрицы плотности кристалла задавалось удвоенное количество узлов по отношению к числу специальных точек в сетке Монкхорста-Пэка. Окончание процедуры оптимизации определялось одновременным выполнением 4 предусмотренных программой условий: максимальное значение проекции градиента < 0.00045 ат. ед., среднеквадратичное значение проекции градиента < 0.00030 ат. ед., максимальное значение проекции смещения < 0.00180 ат. ед., среднеквадратичное значение проекции смещения атомов < 0.00120 ат. ед.

Вычисленные структурные факторы для плоскостей отражения $[2\sin(\theta)/\lambda] \leq 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ использовались для последующего расширенного мультипольного уточнения расчетной ЭП с помощью модели Хансена-Коппенса [69] в программе MOLLY [70]. Оптимизируемыми параметрами модели были электронные заселенности валентных оболочек P_v и мультиполей P_{lm} ($l_{\max} = 4$) и параметры расширения-сжатия электронной плотности атомов

k' и k'' . На первой стадии уточнения по всему массиву отражений оптимизировались P_v и k' , атомные координаты были зафиксированы. Затем было проведено уточнение k'' и P_{lm} , при этом параметры P_v и k' не варьировались. Мультипольное уточнение было доведено до показателей: $R^2 = 0.0012$, $wR^2 = 0.0019$.

Топологический анализ ЭП, вычисление локальных характеристик ЭП в критических точках связей и нековалентных взаимодействий, процедуры уточнения границ атомных бассейнов, интегрирование ЭП по атомным бассейнам проводились в программе WinXPRO 3.0.13 [72, 73, 74]. Точность определения границ атомных бассейнов контролировалась вычислением интегралов лапласиана ЭП. Сетка интегрирования подбиралась таким образом, чтобы интегральное значение $\int_{\Omega} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) dV$ для каждого атомного бассейна по его объему V не превышало 10^{-3} ат. ед. по абсолютной величине. Визуализация градиентных полей электростатического потенциала и электронной плотности производилась в программе TrajPlot [72, 73, 75]. Построение 3D графических изображений для иллюстраций цветных карт ЭСП на изоповерхности частиц кристалла производилась в программе 3DPlot [72, 73, 75].

7.3 Обсуждение результатов

7.3.1 Иодозамещенные халькогеназино(оло)хинолиниевые катионы как акцепторы галогенной связи

Локальные характеристики плотностей полной, кинетической и потенциальной энергий в критических точках связей $C(sp^2)-I$ и $C(sp^3)-I$ сравниваются в таблице 19. Видно, что большие по модулю значения $\rho(\mathbf{r}_b)$, $g(\mathbf{r}_b)$, $v(\mathbf{r}_b)$ и $h(\mathbf{r}_b)$, где плотность полной электронной энергии выражается как $h(\mathbf{r}_b) = g(\mathbf{r}_b) + v(\mathbf{r}_b)$, характеризуют более прочную связь $C-I$. Именно в этих случаях катионы обнаруживают потенциальную способность выступать донором галогенной связи с трийодид-анионом.



Рисунок 77 – Схема, иллюстрирующая predisposition катионов с sp^2 -гибридизацией атомов углерода формировать галогенные связи $C(sp^2)-I \cdots I_3^-$ и отсутствие таковой у катионов с sp^3 -гибридизацией

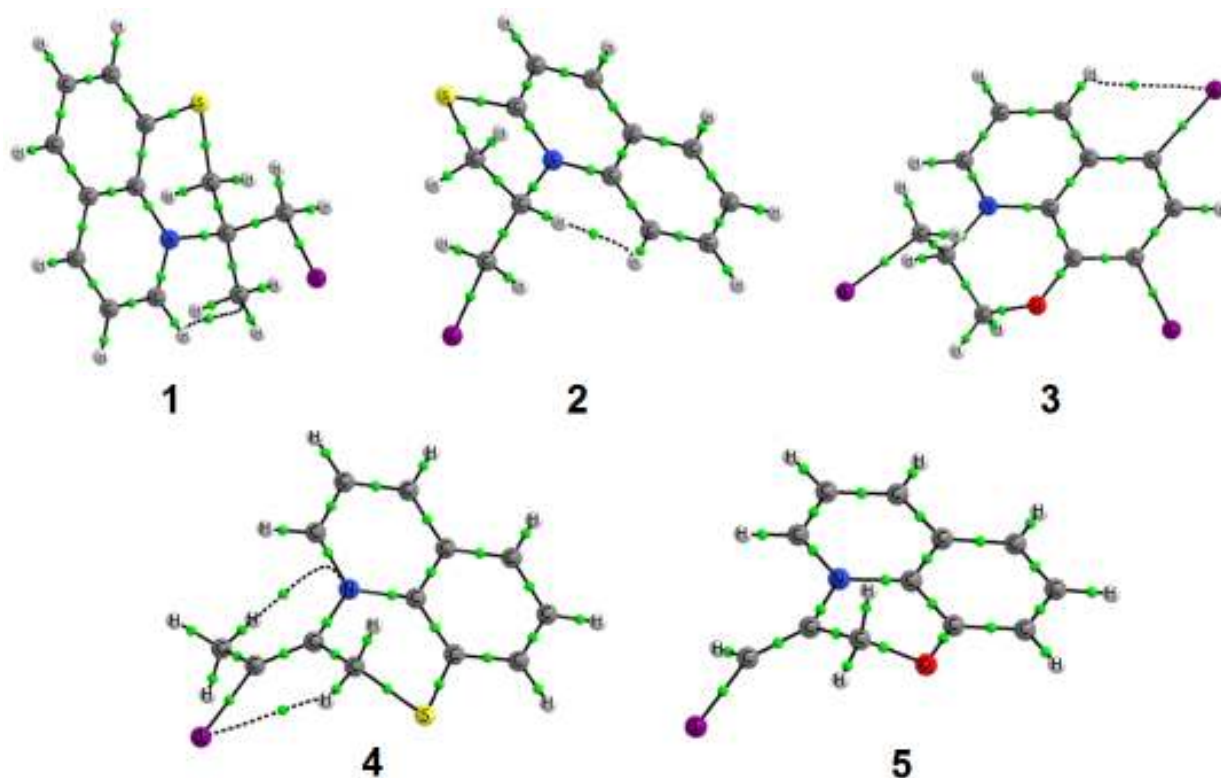


Рисунок 78 – Критические точки ЭП (3, -1) и связевые пути в структурах йодзамещенных катионов халькогеназино(оло)хинолиниевых ряда

Таблица 19 – Индексы локализации и делокализации электронов и локальные характеристики ЭП в критических точках связей C–I (ат. ед.) йодсодержащих халькогеназино(оло)хинолиниевых катионов

Катион		R(C–I), Å	$\rho(r_b)$	$h(r_b)$	$g(r_b)$	$v(r_b)$	$\delta(C,I)$	$\lambda(I)$
1 Csp ³ –I	Атом I не образует ХВ	2.186	0.107	–0.046	0.042	–0.087	1.091	52.1
2 Csp ³ –I		2.180	0.108	–0.047	0.044	–0.091	1.097	52.2
3 Csp ³ –I		2.179	0.108	–0.047	0.044	–0.092	1.098	52.2
3 Csp ² –I	Атом I образует ХВ	2.120	0.119	–0.056	0.061	–0.116	1.146	52.0
3 Csp ² –I		2.102	0.122	–0.058	0.067	–0.125	1.168	51.9
4 Csp ² –I		2.131	0.117	–0.054	0.057	–0.111	1.139	52.0
5 Csp ² –I		2.090	0.124	–0.059	0.069	–0.129	1.211	51.9
	Среднее	2.141	0.115	–0.052	0.055	–0.107	1.136	52.0

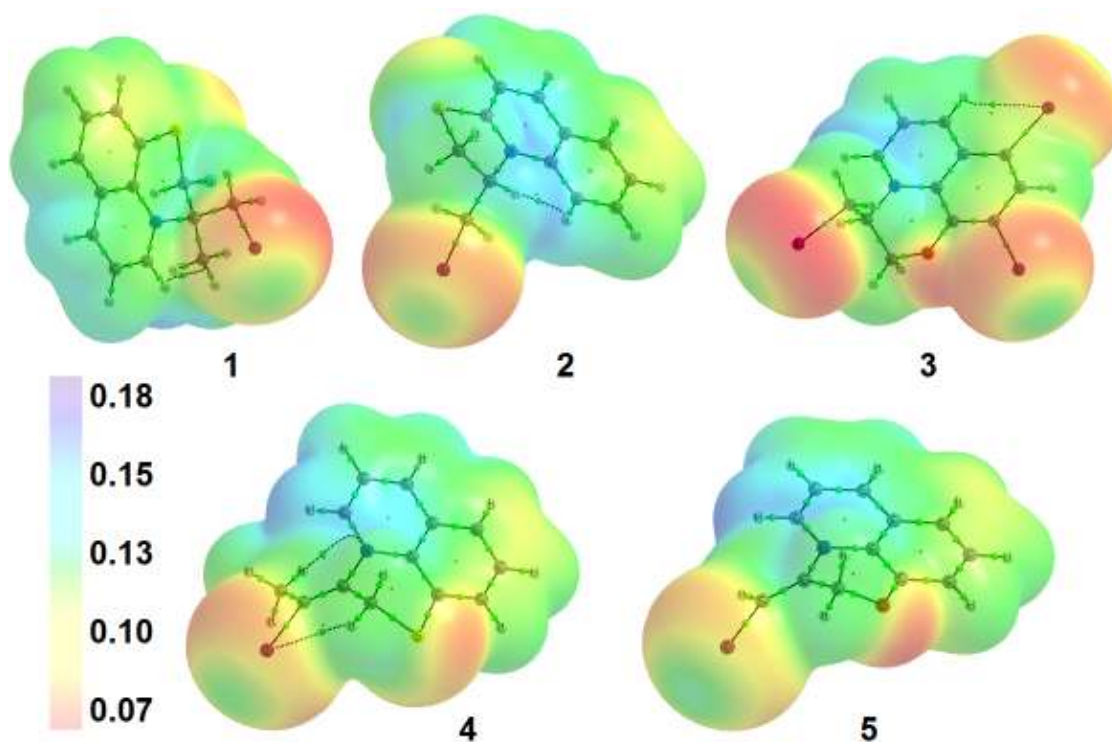


Рисунок 79 – Молекулярный электростатический потенциал на изоповерхности ЭП для йодзамещенных катионов халькогеназино(оло)хинолинииевого ряда

С внешней стороны поверхность молекулы или иона принято ограничивать контуром $\rho(\mathbf{r}) = 0.001$ ат. ед. [95]. Проанализируем характеристики ЭСП, рассчитанные в точках сетки на изоповерхности ЭП, принадлежащей только атому йода, $S_{\Omega}(\text{I})$, которая является частью общей внешней молекулярной поверхности всего катиона. Площадь изоповерхности электронной плотности $S_{\Omega}(\text{I})$ для атомов йода в рассматриваемых катионах лежит в диапазоне от 174.2 до 189.5 \AA^2 . Значения ЭСП в точках изоповерхности ЭП катионов положительны и варьируют от 0.075 до 0.180 ат. ед.

В то же время, атом йода, находящийся на периферии катиона, связан одной ковалентной связью с атомом углерода и делит с ним общую межатомную поверхность $S(\text{C}|\text{I})$, определяемую условием нулевого потока вектора градиента ЭП (рисунок 80). Если межатомную поверхность для атомов йода и углерода с внешней стороны молекулы ограничить контуром ЭП $\rho(\mathbf{r}) = 0.001$ ат. ед., то оказывается, что в нашем ряду катионов площадь межатомной поверхности $S(\text{C}|\text{I})$ лежит в диапазоне от 60.1 до 76.1 \AA^2 .

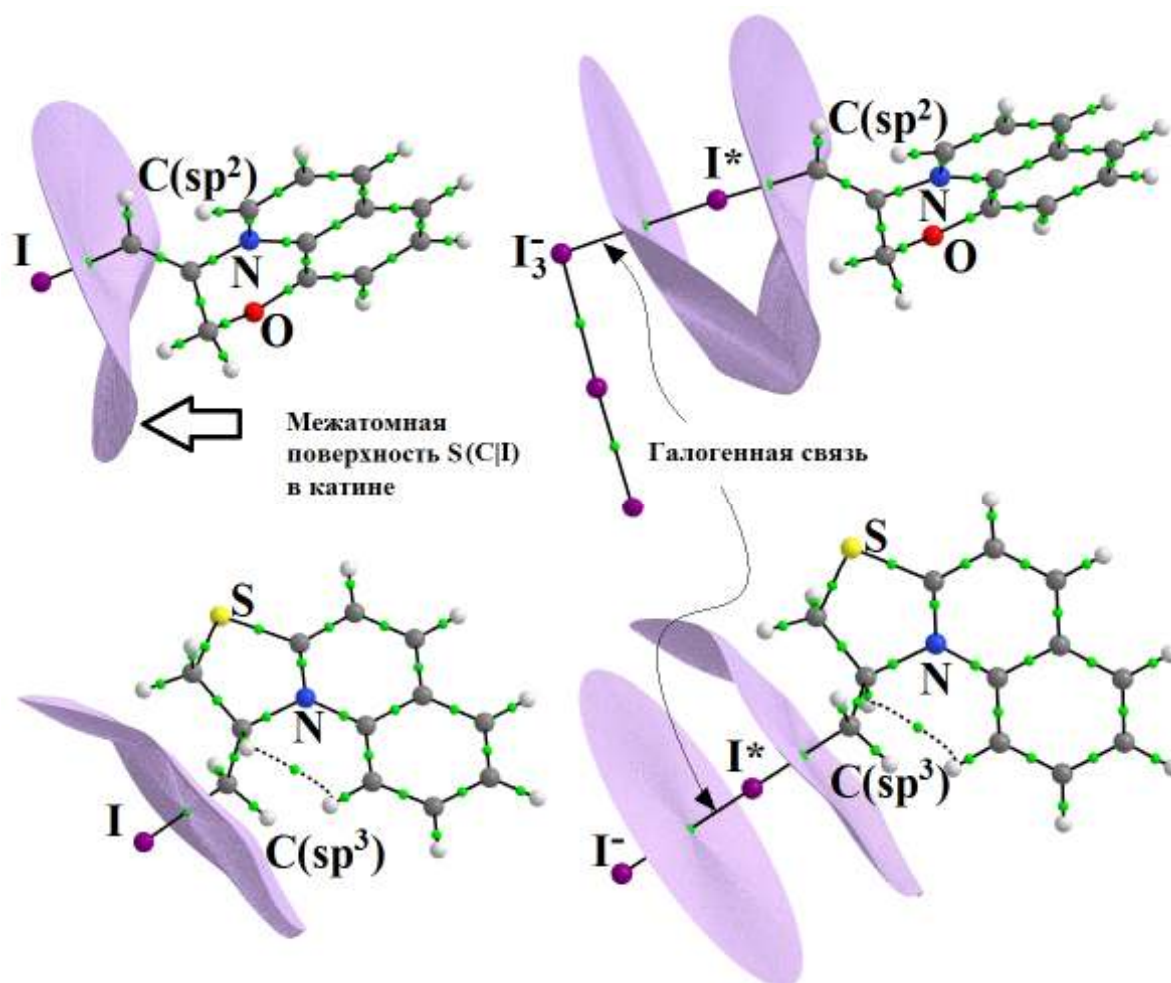


Рисунок 80 – Межатомные поверхности $S(C|I)$ и $S(I|\Gamma)$ в йодсодержащих халькогеназино(оло)хинолиниевых катионах и их комплексах с моноиодиданионами

Таблица 20 – Площадь поверхности атома йода (\AA^2) и экстремумы электростатического потенциала на ней (ат. ед.), значения плотностей энергий, полученные интегрированием по межатомной поверхности $S(C|I)$ в халькогеназино(оло)хинолиниевых катионах

Катион		$S_{\Omega}(I)$	$\varphi^{\max}(I)$	$\varphi^{\min}(I)$	$S(C I)$	$h_s(C I)$	$g_s(C I)$	$v_s(C I)$
1 Csp^3-I	Атом I не образует ХВ	174.2	0.138	0.077	76.1	-0.081	0.547	-0.628
2 Csp^3-I		189.5	0.148	0.075	63.4	-0.093	0.507	-0.600
3 Csp^3-I		188.5	0.146	0.075	63.3	-0.093	0.509	-0.602
3 Csp^2-I	Атом I образует ХВ	181.4	0.133	0.083	50.7	-0.130	0.523	-0.653
3 Csp^2-I		183.7	0.130	0.079	62.6	-0.130	0.583	-0.713
4 Csp^2-I		177.1	0.129	0.083	53.2	-0.122	0.525	-0.647
5 Csp^2-I		188.3	0.140	0.087	60.1	-0.137	0.564	-0.701
Среднее значение		183.2	0.138	0.080	61.3	-0.112	0.537	-0.649

Все рассматриваемые катионы имеют σ -дырку в ЭСП на продолжении связи C–I, (рисунок 78). Для катионов **4-5**, выступающих донорами галогенных связей в кристаллах (связь C(sp²)–I), область σ -дырки, за которую мы условно примем диапазон, обозначенный зелено-голубым цветом, оказывается несколько шире, чем для катионов **1-3** (связь C(sp³)–I). Тем не менее, для связи C(sp³)–I максимальные значения ЭСП на изоповерхности атома йода $\varphi^{\max}(\text{I}) = 0.138 - 0.148$ ат. ед. в целом несколько выше, чем для связи C(sp²)–I (таблица 20). Также минимальные значения ЭСП на изоповерхности атома йода, соответственно, ниже для связи C(sp³)–I: $\varphi^{\min}(\text{I}) = 0.129 - 0.140$ ат. ед. Это наблюдение противоречит априорным ожиданиям, поскольку структуры с йодом, связанным с sp²-гибридизованным атомом углерода, являются более сильными акцепторами электронов, формирующими галогенные связи, для которых можно ожидать наличие σ -дырок с более высокими экстремальными значениями ЭСП. Таким образом, максимальные значения ЭСП на изоповерхности атома йода, отвечающие σ -дыркам, не подходят для предсказания способности атома выступать донором галогенной связи.

Рассмотрим теперь значения потенциальной, кинетической и полной электронной энергий, проинтегрированные по площади межатомной поверхности S(C|I), разделяющей атомы C и I:

$$h_s(\text{C|I}) = \int_{S(\text{C|I})} dS(\mathbf{r})h(\mathbf{r}) \quad (85),$$

$$g_s(\text{C|I}) = \int_{S(\text{C|I})} dS(\mathbf{r})g(\mathbf{r}) \quad (86),$$

$$v_s(\text{C|I}) = \int_{S(\text{C|I})} dS(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (87).$$

Мы обнаружили, что для связей C(sp²)–I величины $h_s(\text{C|I})$ значимо отличаются от таковых для C(sp³)–I связей (таблица 21). Например, интегральные значения $h_s(\text{C|I})$ для связей C(sp³)–I лежат в диапазоне от 0.081 до 0.093 ат. ед., а для связей C(sp²)–I лежат в диапазоне от 0.122 до 0.137 ат. ед. Это приводит к выводу, что более прочное ковалентное связывание C–I сопровождается более высокими значениями $h_s(\text{C|I})$. Для значений интегральной кинетической $g_s(\text{C|I})$ и потенциальной $v_s(\text{C|I})$ энергий, таких классифицирующих свойств C(sp²)–I и C(sp³)–I выявлено не было.

Тот факт, что более прочная ковалентная связь галогена C–I является залогом того, что атом йода в катионе сможет выступать донором галогенной связи с трийодид-анионом, наглядно подтверждают величины индексов делокализации ковалентных связей йода $\delta(\text{C,I})$ (таблица 19). Важно отметить, что индексы делокализации $\delta(\text{C|I})$ для связей C(sp²)–I также в среднем выше, чем для связей C(sp³)–I и демонстрируют хорошую количественную взаимосвязь со значениями интегральной энергии $h_s(\text{C|I})$ в рассматриваемом ряду

характеристик связей катиона: чем больше индекс делокализации, тем выше значение $h_S(C|I)$. При этом индексы локализации электронов йода $\lambda(I)$ обнаруживают обратную тенденцию: чем выше локализация электронов в атомном бассейне йода, тем менее сильным донором потенциальной галогенной связи он является.

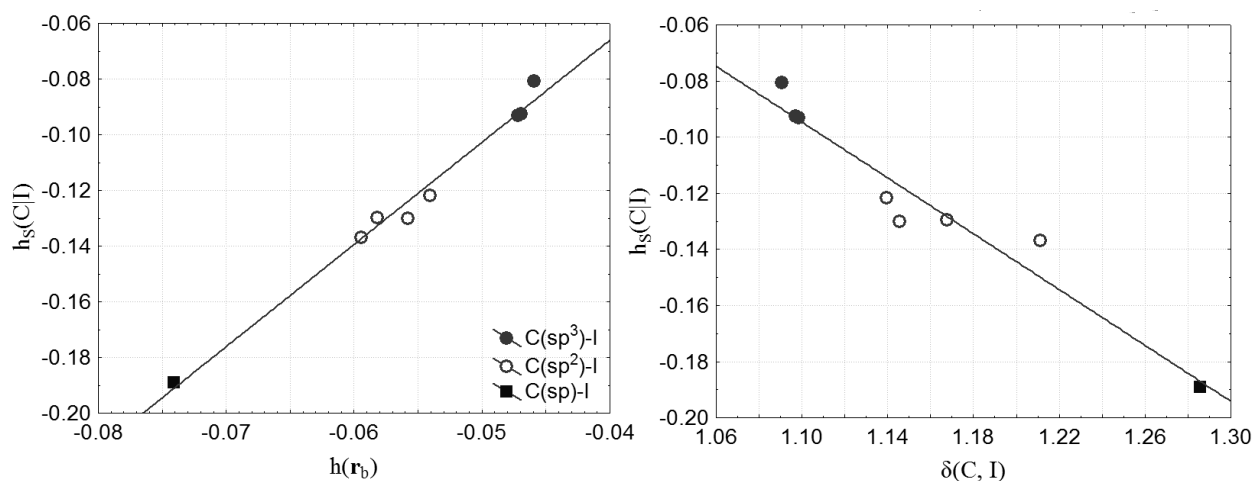


Рисунок 81 – Взаимосвязь характеристик электронной энергии, полученной интегрированием по межатомной поверхности $h_S(C|I)$ с а) локальными значениями $h(r_b)$ в КТ связей С–I и б) индексами делокализации

Наибольшие значения величин $h_S(C|I)$ и $\delta(C|I)$ наблюдаются для связей С–I в дийодацетилене $I-C\equiv C-I$, которые добавлены на рисунке 81 для сравнения. Отметим, что молекулы C_2I_2 формируют между собой в кристалле типичные галогенные связи, при этом донорами выступают облака π -электронов тройной связи между $C(sp)$ атомами углерода. Отметим, что согласно таблицам 19–20 величины $h_S(C|I)$ хорошо коррелируют с локальными характеристиками соответствующих ВСП $h(r_b)$ (рисунок 81а).

Полученные результаты приводят к заключению, что связи $C(sp^2)-I$ и $C(sp^3)-I$ значительно различаются значениями локальных величин $h(r_b)$, $g(r_b)$ и $v(r_b)$. Более прочная ковалентная связь галогена С–I в халькогеназино(оло)хинолиниевых катионов формируется в случае, если углерод находится в состоянии $C(sp^2)$ -гибридизации. При этом ковалентно-связанный атом I выступает донором галогенной связи в кристаллах трийодидов. Индексы делокализации ковалентных связей йода $\delta(C, I)$ и значения энергий $h_S(C|I)$, полученные интегрированием по межатомной поверхности $C|I$, могут использоваться как критерии способности формировать катионами галогенные связи $C-I \cdots I_3^-$.

Выясним, как отражаются взаимодействия катионов с моно- или трийодид-анионами, заключающиеся в образовании усиленных зарядами галогенных связей $I_3^- \cdots I^*-C(sp^2)$ и $\Gamma \cdots I^*-C(sp^3)$, на характеристиках ковалентных связей $I^*-C(sp^2)$ и $I^*-C(sp^3)$. Для этого проанализируем изменения характеристик атомов йода $\Delta P_\Omega(I^*)$ или связей С–I*: $\Delta P(C|I^*)$ или $\Delta P(r_b)$.

Катионы **4-5** формируют галогенные связи с терминальным атомом йода в трийодид-аноне. Трийодиды **1-2** не содержат галогенных связей между катионом и анионом, но эти соединения также могут кристаллизоваться в виде монойодидов. Поэтому для **1-2** мы рассмотрели комплексы катионов с монойодид-анионами. Для катиона **3** наблюдаются взаимодействия с участием атомов йода в хинолиниевом кольце, поэтому мы рассматривали соответствующий комплекс с $C_{Ar}-I^* \dots I_3^-$.

В рассмотренных комплексах площадь поверхности атомов йода, образовавших галогенную связь, уменьшается, в среднем, на $\Delta S_{\Omega}(I)=45.8 \text{ \AA}^2$ без особых различий для случаев моно- и трийодидов. Отметим, что площадь поверхности положительных значений потенциала ЭСП остается совсем незначительной. Она сильнее сокращается в случае монойодид-анионов и лежит в диапазоне от 0.5 до 35.5 \AA^2 . При этом значения максимумов положительных значений ЭСП на изоповерхности ЭП связанного атома йода падают до $\varphi^{\max}(I^*) = 0.004 - 0.028 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

Анализ изменений интегральных $\Delta h_S(C|I)$, $\Delta v_S(C|I)$ и $\Delta g_S(C|I)$ и локальных $\Delta h(\mathbf{r}_b)$, $\Delta g(\mathbf{r}_b)$ и $\Delta v(\mathbf{r}_b)$ величин для связей C–I (таблица 21) показывает, что формирование галогенной связи ведет к ослаблению ковалентной связи во фрагменте $C-I^* \dots I_x^-$, $x = 1, 3$. Отметим, что формирование галогенной связи с монойодид-анионом для катионов **1** и **2** приводит к ярко выраженному изменению величины электронной энергии $h_S(C|I^*)$. При образовании структурных фрагментов $C(sp^3)-I^* \dots I^-$ понижение $\Delta h_S(C|I^*)$ составляет 44% относительно среднего значения $h_S(C|I)$, вычисленного для изолированных катионов. При образовании фрагментов $C(sp^2)-I^* \dots I_3^-$ понижение абсолютного значения $h_S(C|I^*)$ несколько ниже и составляет 23% относительно среднего значения интегральной величины электронной энергии.

Таблица 21 – Изменения локальных и интегральных характеристик полной электронной, кинетической и потенциальной энергий (ат. ед.) для связей C–I в халькогеназино(оло)-хинолиниевых катионах при образовании галогенных связей $C(sp^3)-I^* \dots I^-$, $C(sp^2)-I^* \dots I_3^-$

	$\Delta h_S(C I^*)$	$\Delta g_S(C I^*)$	$\Delta v_S(C I^*)$	$\Delta h(\mathbf{r}_b)$	$\Delta g(\mathbf{r}_b)$	$\Delta v(\mathbf{r}_b)$	$\Delta \delta(C, I^*)$	$\Delta \lambda(I^*)$
1 Γ^-	-0.046	0.086	-0.132	-0.019	0.008	-0.027	0.254	0.12
2 Γ^-	-0.051	0.074	-0.125	-0.020	0.010	-0.030	0.262	0.11
3 I_3^-	-0.024	0.029	-0.053	-0.011	0.001	-0.013	0.103	0.22
4 I_3^-	-0.025	0.034	-0.058	-0.011	0.002	-0.014	0.135	0.18
5 I_3^-	-0.028	0.032	-0.061	-0.013	0.004	-0.016	0.121	0.18

Изменения как локальных, так и интегральных характеристик кинетической и потенциальной энергий для связей C–I, представленные в таблице 21, оказываются существенно менее выраженными, чем для полной электронной энергии. В то же время, для

всех случаев наибольшие изменения возникают под воздействием новой галогенной связи с монойодид-анионом (рисунок 82).

Таким образом, величина $\Delta h_s(C|I^*)$ выступает наиболее перспективным критерием, который пригоден для априорного суждения о потенциальной способности фрагмента C–I выступать донором галогенной связи.

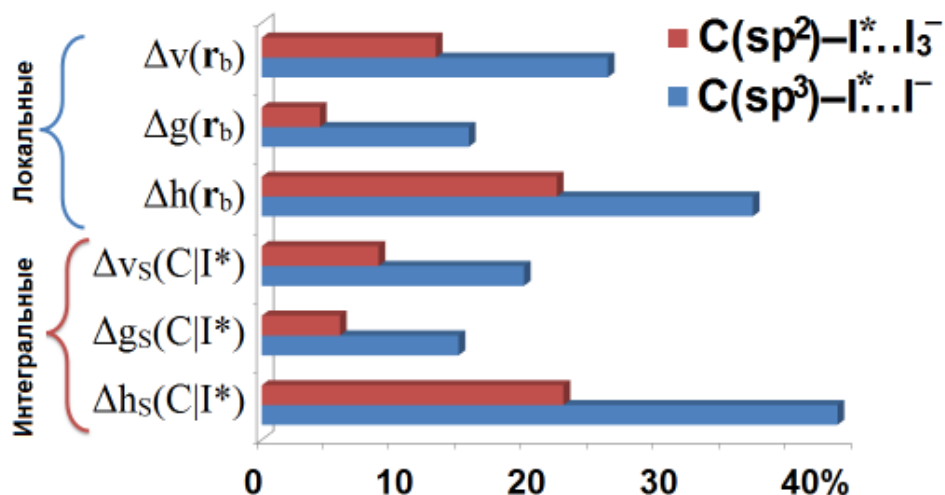


Рисунок 82 – Изменения локальных и интегральных характеристик потенциальной, кинетической и полной электронной энергий связей C–I при взаимодействии с анионом

Интересно, что понижение индекса делокализации $\delta(C,I)$ при образовании галогенной связи с монойодидом составляет 23% относительно среднего значения этой величины в исследованных катионах, тогда как соответствующее снижение индекса делокализации при образовании галогенной связи с трийодидом составляет 11%. Таким образом, изменение индекса делокализации ковалентной связи при образовании галогенной существенно зависит как от свойств связи C–I, так и от свойств донора электронов I_x^- . Очевидно, что монойодид-анион является существенно более сильным донором и образует существенно более сильную галогенную связь, чем атомы йода трийодид-аниона. Относительное понижение индексов локализации электронов на атоме йода $\lambda(I^*)$, участнике связей C–I*...I_x⁻, x = 1, 3, невелико. Но оно заметно выше в случае менее сильной галогенной связи. Это, видимо, вызвано с тем, что выступая акцептором электронов, атом I* пополняет свой электронный бассейн за счет обменных свойств, и это пополнение будет значительнее в случае галогенной связи с монойодид-анионом.

7.3.2 Структурообразующая анизотропия электростатических взаимодействий во фрагментах олигойодидов с галогенными связями

На рисунках 83–85 представлены фрагменты рассматриваемых кристаллических структур в виде кластеров, для которых выполнен топологический анализ ЭП. Критические точки электронной плотности $(3, -1)$ нековалентных взаимодействий здесь и далее охарактеризованы эллипсоидами связывания, главные оси которых выражены через собственные числа гессиана ЭП.

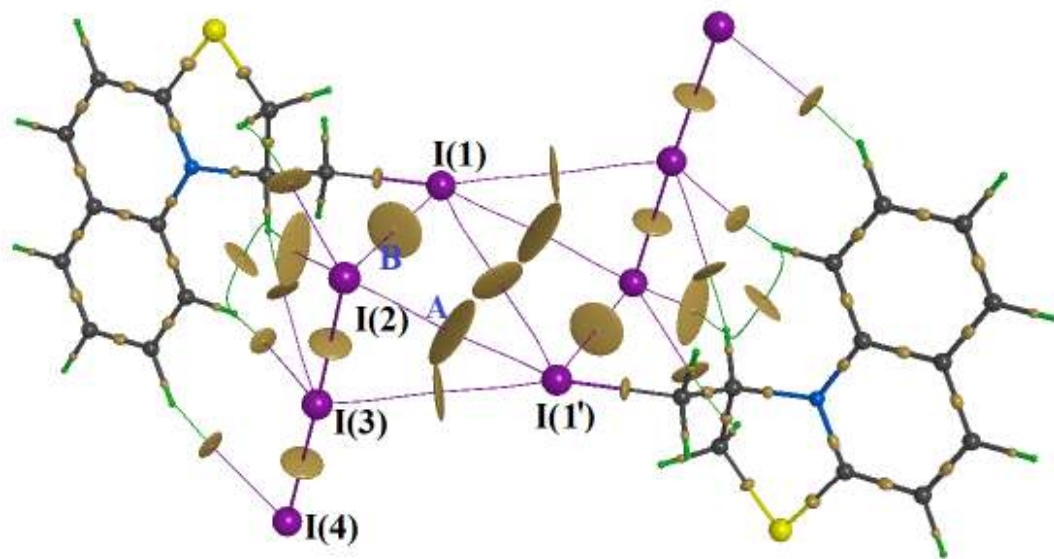


Рисунок 83 – Кластер в кристалле $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ **2a** с линиями связей, формируемыми трийодид-анионами

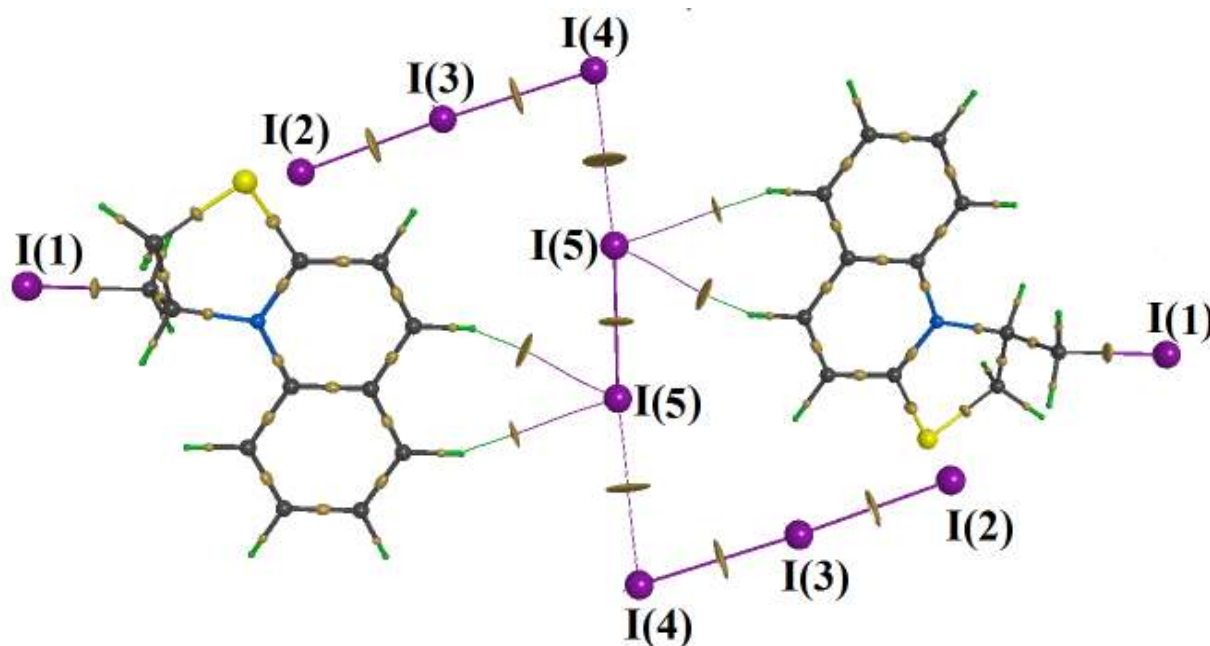


Рисунок 84 – Кластер дигидротиазолохинолина $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ **2b** со связевыми путями, формируемыми трийодид-анионами комплексного строения

кристалле **2a**. Находясь в составе комплексной структуры $[I_3^- \cdots I_2]$ в **2b** или **3a**, триодид-анион делит часть своих электронов с молекулярным йодом, образуя с ним типичные галогенные связи типа $\Gamma \cdots I$. При этом атомы молекулярного йода приобретают больший отрицательный заряд, чем центральный атом триодид-аниона (таблица 22). Таким образом, у атомов йода в цепи зигзага $[I-I-\Gamma \cdots I-I \cdots I-I-\Gamma]$ наблюдаются небольшие вариации (альтернирования) величин отрицательного заряда.

Параметры критических точек электронной плотности $(3, -1)$ визуальны представлены на рисунках 83–85 с помощью эллипсоидов связывания, главные полуоси которых a_1, a_2, a_3 пропорциональны собственным числам гессиана ЭП $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ [437, 438, 97]. Такие эллипсоиды полезны при графическом сравнении взаимодействий разных типов. Например, для типичных ковалентных связей $\lambda_3 < |\lambda_1|, |\lambda_2|$ и $a_3 > a_1, a_2$, эллипсоиды будут вытянуты вдоль линии связи. Для нековалентных взаимодействий, которые характеризуются $\lambda_3 \gg |\lambda_1|, |\lambda_2|$ и $a_3 \ll a_1, a_2$, эллипсоиды превращаются в диски, перпендикулярные линиям связей. Так, для галогенных связей йода мы наблюдаем дискообразные эллипсоиды. В меньшей степени это характерно для связей I–I в молекуле и триодид-анионе, которые относятся к классу связей со смещенным (к ядрам) зарядом [439, 440]. Для ван-дер-ваальсовых взаимодействий йода характерна наибольшая анизотропия главных осей связевых эллипсоидов. Такие дискообразные эллипсоиды остаются перпендикулярными линиям связей, но дополнительно вытягиваются вдоль «боковых» взаимодействий атомов.

Условие нулевого потока векторов градиента электронной плотности $\nabla\rho(\mathbf{r})$ [367] и градиента электростатического потенциала $\nabla\phi(\mathbf{r})$ [368] через замкнутые поверхности, охватывающие ядра, позволяет выделить границы атомных ρ -бассейнов и ϕ -бассейнов. Первые из них определяют химически связанные атомы, вторые – электронейтральные атомopodobные фрагменты единой электронно-ядерной системы. Анализ суперпозиции этих градиентных полей дает информацию об особенностях атомных взаимодействий вдоль межатомных линий связи [214, 441]. Выше было показано, что анализ суперпозиции границ ρ - и ϕ -бассейнов служит надежным критерием идентификации галогенных связей в молекулярных комплексах. Применим этот подход и проверим его работоспособность в периодических системах, какими являются модели кристаллических структур рассматриваемых полийодидов. Так, рисунок 86 показывает, что граница ϕ -бассейна атома I(5) (синие линии) проникает в область ρ -бассейна атома I(4) (оранжевые линии). Это свидетельствует о том, что некоторая доля электронов, принадлежащих атомному бассейну йода в триодид-анионе I_3^- притягивается к ядру атома йода в молекуле I_2 . Согласно [15], этого и следует ожидать в случае типичной галогенной связи.

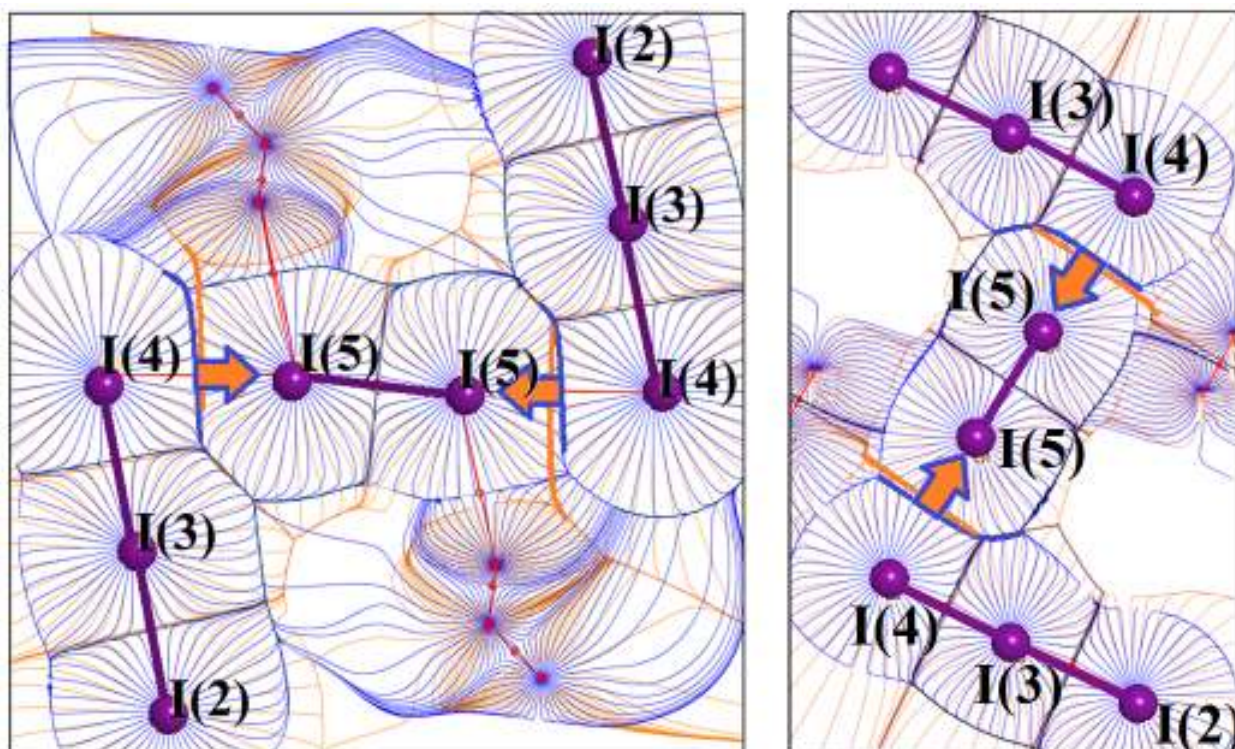


Рисунок 86 – Суперпозиция градиентных полей электростатического потенциала (синие градиентные линии) и электронной плотности (оранжевые градиентные линии). Плоскость зигзага олигойодидной цепи $[I_3^- \cdots I-I \cdots I_3^-]$ в комплексных олигоиодидах а) $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ (2a); б) $C_{12}H_9INO^+I_3^- \cdot I_2$ (3a)

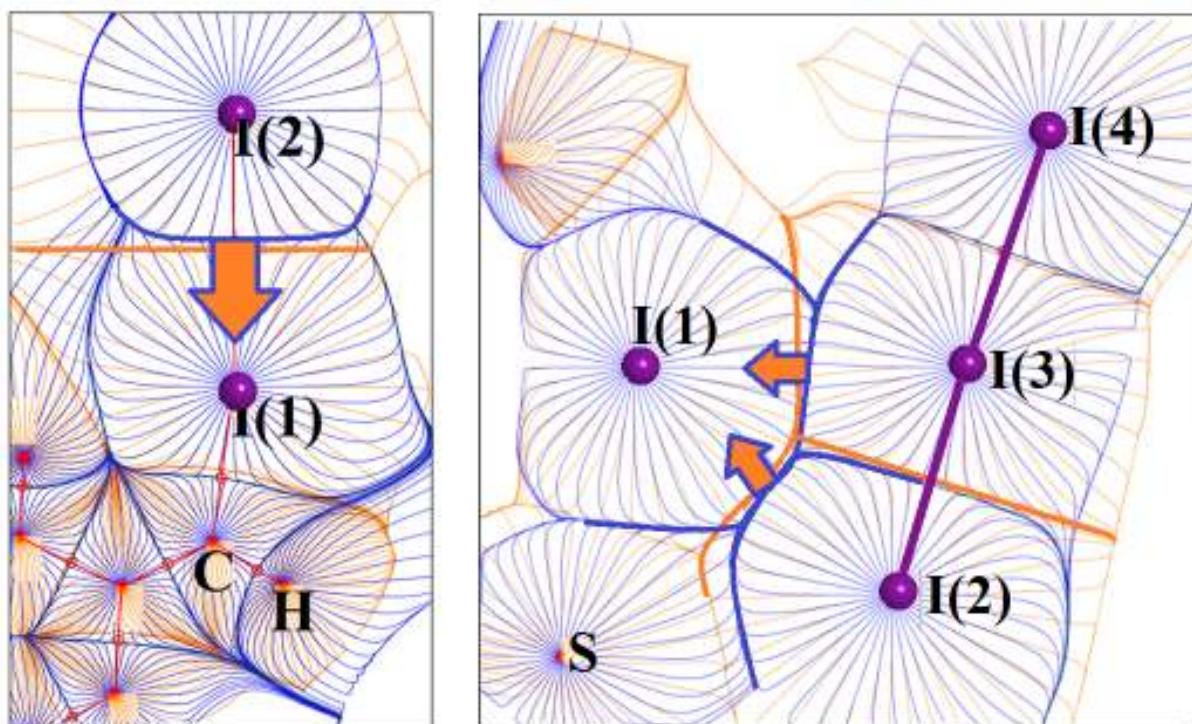


Рисунок 87 – Суперпозиция градиентных полей электростатического потенциала и электронной плотности а) между атомами йода, связанными типичной галогенной связью и принадлежащими катиону I(1) и аниону I(2) в структуре $C_{12}H_9INO^+I_3^- \cdot I_2$ (3a); б) между атомом йода в катионе I(1) и атомами трийодид-аниона в структуре $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ (2a)

Однако, границы ρ - и ϕ -бассейнов атомов йода вдоль линий рассматриваемых галогенных связей расположены очень близко друг к другу. Это хорошо согласуется со слабыми вариациями величин одноименных зарядов связанных атомов йода в рассматриваемых олигойодидных цепях. В тоже время, в направлении, перпендикулярном ковалентной связи I(5)–I(5), границы ρ - и ϕ -бассейнов как молекулярного йода, так и трийодид-аниона довольно сильно разнесены. Полученная картина выявляет *структурообразующую анизотропию* электростатических взаимодействий в исследуемых кристаллах органических олигойодидов, а именно: электростатическое взаимодействие между катионом и анионом в направлениях, ортогональных связям I–I, выражено сильнее. Это хорошо согласуется с основными принципами кристаллической упаковки структур **2a** и **2b**, рассмотренными нами ранее на основании геометрических соображений [325]. Укладка трийодид-анионов в **2a** реализуется вдоль самой длинной оси гетероциклического катиона. И в тех случаях, когда I_3^- оказывается в плоскости хинолиниевых цикла, между анионом и катионом реализуются взаимодействия, в основном, за счет контактов I \cdots N. В кристалле **2b** фрагмент Z – зигзагообразного комплексного аниона $[I_3^- \cdots I-I \cdots I_3^-]$ также стремится располагаться почти в плоскости хинолиниевых циклов и образует связевые пути I \cdots N с гетероциклическим катионом.

Отметим, что в структуре **3a** один из фрагментов олигойодидной цепи замыкается на катионе (связевый путь I(2) \cdots I(1) на рисунке 86). В результате, образуется типичная галогенная связь $[C-I \cdots I_3^-]$, идентифицируемая уже по геометрическим характеристикам: связи C–I и I–I–I расположены под прямым углом, а область σ -дырки [12, 13] в электростатическом потенциале ЭСП атома йода, входящего в состав органического катиона, ориентирована строго на экваториальный пояс пониженных значений МЭП, охватывающий концевые атомы в трийодид-анионе. Это одна из наиболее сильных галогенных связей, если судить по величинам электронной плотности в КТС: $\rho(\mathbf{r}_b) = 0.014$ ат. ед. (таблица 23). Заряды этих атомов йода, находящихся в составе аниона и катиона, значимо разнятся; суперпозиция ρ - и ϕ -бассейнов для этого взаимодействия (рисунок 87) обнаруживает, соответственно, разные размеры ρ - и ϕ -бассейнов. В результате электроны атома I(2) аниона притягиваются к ядру йода I(1) вдоль направления его наименьшего экранирования.

Сравнивая величины электронной плотности в КТС, можно установить, что самое сильное нековалентное взаимодействие приходится на галогенную связь $I_3^- \cdots I_2$ в кристалле в **3a**, которая характеризуется величиной $\rho(\mathbf{r}_b) = 0.017$ ат. ед. Такая картина наблюдается, несмотря на то, что разница зарядов атомных бассейнов йода для взаимодействия $[I_3^- \cdots I_2]$ составляет всего 0.16 э; для случая $[C-I \cdots I_3^-]$ она вдвое больше: 0.35 э. Это еще раз подтверждает выводы работы [128]: разность зарядов атомов не является прямым количественным выражением силы галогенной связи в молекулярных комплексах и кристаллах.

Таблица 23 – Расчетные межатомные расстояния, R, (Å) и характеристики в критических точках ЭП: локальные значения электронной плотности, $\rho(\mathbf{r}_b)$, плотность кинетической $g(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $v(\mathbf{r}_b)$ в кристаллах **2a**, **b**, **3a**, (ат. ед.)

Кристалл	Связь или взаимодействие	Иодная субъединица	R	$\rho(\mathbf{r}_b)$	$g(\mathbf{r}_b)$	$v(\mathbf{r}_b)$
$C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ (2a)	I(2)–I(3)	I–I– Γ	2.988	0.040	0.024	–0.032
	I(3)–I(4)	I–I– Γ	3.045	0.036	0.022	–0.028
	I(3)⋯I(1)	Γ ⋯I	4.128	0.007	0.003	–0.003
	I(3)⋯I(1)	I⋯I	4.164	0.006	0.003	–0.003
	I(3)⋯I(1)	I⋯I	4.306	0.005	0.003	–0.002
	I(3)⋯I(1)	I⋯I	4.412	0.004	0.002	–0.002
	I(1)⋯I(1)	I⋯I	4.433	0.004	0.002	–0.001
$2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ (2b)	I(5)–I(5)	I–I	2.863	0.048	0.030	–0.042
	I(2)–I(3)	I–I– Γ	2.926	0.044	0.027	–0.037
	I(3)–I(4)	I–I– Γ	3.048	0.036	0.021	–0.028
	I(4)⋯I(5)	Γ ⋯I	3.431	0.020	0.011	–0.011
	I(2)⋯I(4)	I⋯I	3.850	0.010	0.005	–0.005
	I(2)⋯I(1)	I⋯I	3.976	0.009	0.004	–0.004
	I(3)⋯I(1)	I⋯I	4.614	0.003	0.002	–0.001
	I(4)⋯I(1)	I⋯I	4.624	0.003	0.001	–0.001
$C_{12}H_9INO^+I_3^- \cdot I_2$ (3a)	I(5)–I(5)	I–I	2.836	0.050	0.032	–0.046
	I(3)–I(2)	I–I– Γ	2.954	0.042	0.026	–0.034
	I(3)–I(4)	I–I– Γ	3.044	0.036	0.022	–0.028
	I(4)⋯I(5)	Γ ⋯I	3.534	0.017	0.009	–0.009
	I(1)⋯I(2)	Γ ⋯I	3.671	0.014	0.007	–0.007
	I(1)⋯I(2)	I⋯I	4.020	0.008	0.004	–0.004
	I(1)⋯I(5)	I⋯I	4.112	0.007	0.004	–0.003
	I(1)⋯I(5)	I⋯I	4.255	0.006	0.003	–0.002
	I(3)⋯I(3)	I⋯I	4.449	0.004	0.002	–0.002
	I(2)⋯I(5)	I⋯I	4.464	0.004	0.002	–0.001
	I(3)⋯I(5)	I⋯I	4.522	0.004	0.002	–0.001
	I(3)⋯I(4)	I⋯I	4.729	0.003	0.001	–0.001

Суммарные величины атомных зарядов фрагментов, приведенные в таблице 23, также подтверждают, что формальный перенос электронного заряда с аниона на катион в рассмотренных кристаллах олигойодидов сравнительно мал и составляет 0.03 – 0.08 э. Поэтому важно установить, какова в этих кристаллах роль галогенных связей с участием йода. С одной стороны, галогенные связи $I \cdots I$, сформировавшиеся в цепи олигойодида, способствуют делокализации электронов по фрагменту, размер которого соизмерим с размером гетероциклического катиона. При этом возрастает значимость «боковых» электростатических взаимодействий йодных субъединиц с гетероциклическим катионом. С другой стороны, формируется относительно прочное локальное связывание, когда, например, образуются галогенные связи между атомами йода, принадлежащими катиону и аниону.

Пример сравнительно слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий $I \cdots I$, в которые вовлечен трийодид-анион, дает кристалл **2a** (рисунок 87). Связевые пути в электронной плотности в **2a** обнаруживаются между двумя эквивалентными атомами йода $I(1) \cdots I(1')$ (**A**), входящими в состав катиона; $\rho(\mathbf{r}_b) = 0.004$ ат. ед. Также в общей с ними плоскости реализуются две пары взаимодействий катион-анион $I(1) \cdots I(2)$ (**B**: $\rho(\mathbf{r}_b) = 0.005$ ат. ед.) и $I(2) \cdots I(1')$ (**A**: $\rho(\mathbf{r}_b) = 0.006$ ат. ед.).

В случае взаимодействия **B** оба атома йода ориентированы друг на друга тороидальными областями поясов локализации электронных пар. В случае **A** ориентация области локализации электронных пар в трийодид-анионе на область σ -дырки в ЭСП йода в катионе подобна таковой, которую можно было бы отнести к взаимодействиям «НЭП \rightarrow σ -дырка» [11] и, соответственно, к галогенным связям. Однако, угол между связями трийодид-аниона и ковалентной связью C–I(1) слегка отличается от прямого, т.е. геометрический критерий такой связи не удовлетворяется точно. Суперпозиция ρ - и ϕ -бассейнов (рисунок 87б) показывает, что эффект несовпадения границ указанных бассейнов вдоль связевых путей $I(1) \cdots I(2)$ во-первых, очень мал, во-вторых, сопровождается еще одним взаимодействием $I(1) \cdots I(3)$, где I(3) – центральный атом в трийодид-анионе. Относительно слабый перенос заряда вдоль этих направлений, связанный с электростатическим взаимодействием катиона и аниона, иллюстрируемый суперпозицией градиентных полей, достаточно большие межъядерные расстояния и сложная конфигурация многоатомных взаимодействий позволяют усомниться в возможности отнесения взаимодействий $I(2) \cdots I(1)$ (**B**) и $I(3) \cdots I(1')$ к типичным галогенным связям. Таким образом, вопреки мнению авторов работ [442, 36], что диапазоны геометрических характеристик галогенных связей могут быть значительно расширены, наши результаты показывают, что строгость геометрического определения играет существенную роль в идентификации типичных галогенных связей. Такая позиция находится в согласии с тезисом

Метранголо и Реснати [34]: не каждое «галоген–галоген» взаимодействие в кристаллах следует относить к галогенным связям.

Особенности одноэлектронного потенциала галогенных связей. Для иллюстрации способности молекулярных структур к формированию галогенных связей используются такие дескрипторы как лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ [Ошибка! Закладка не определена., 56] и функция локализации электронов (ELF) [87, 88]. Однако установлено, что области концентрации электронов внешних электронных оболочек, отвечающие $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, при атомных номерах $Z \geq 29$ не проявляются [105]. Это происходит потому, что плотность электронного заряда, вносимая d орбиталями предпоследней оболочки подавляется концентрацией зарядовой плотности, вносимой валентными s- и p-орбиталями. Поэтому для атомов Вг и I при локализации неподеленных электронных пар требуются другие дескрипторы. Для тяжелых атомов указанную проблему решает потенциальная энергия системы, приходящаяся на электрон – одноэлектронный потенциал $P(\mathbf{r})$ [96, 443, 106, 107], (уравнение (4) в 1-й главе). Второй член этой функции всегда отрицателен, тогда как первый – знакопеременный. Отрицательные области $P(\mathbf{r})$ отвечают положительным значениям локальной кинетической энергии электронов и приблизительно соответствуют областям отрицательного лапласиана ЭП, т.е. указывают области концентрации ЭП. Положительные области $P(\mathbf{r})$ определяют потенциальные барьеры между ними; в их пределах проявляется квантовое поведение электрона. Чередование областей отрицательных и положительных значений функции $P(\mathbf{r})$ по мере удаления от ядра отражает атомную оболочечную структуру, что иллюстрирует рисунок 88.

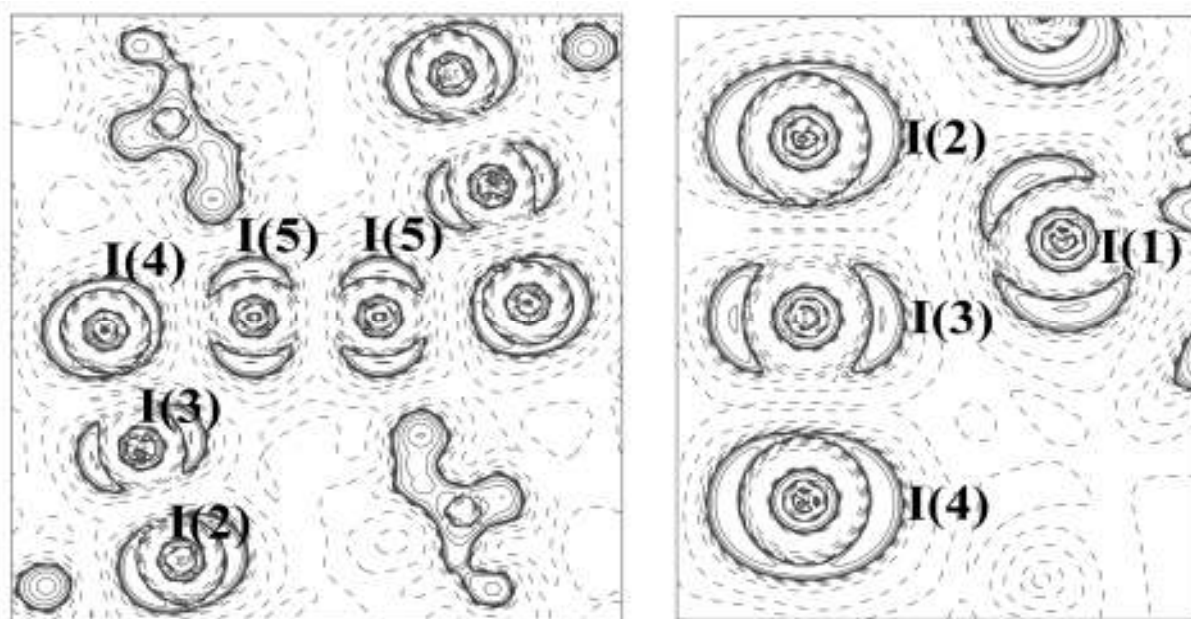


Рисунок 88 – Одноэлектронный потенциал $P(\mathbf{r})$: а) плоскость зигзага цепи олигойодида $[I_3^- \cdots I-I \cdots I_3^-]$, в кристалле $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2(2)$; б) плоскость трийодид-аниона и C–I связи в

катионе в структуре $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ (1). Сплошные линии – отрицательные, пунктир – положительные значения $P(\mathbf{r})$, интервал $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n$ ат. ед. ($-2 \leq n \leq 2$)

Сравним поведение одноэлектронного потенциала для всех четырех групп рассматриваемых взаимодействий атомов йода $I-I \cdots I$ (см. рисунок 89).

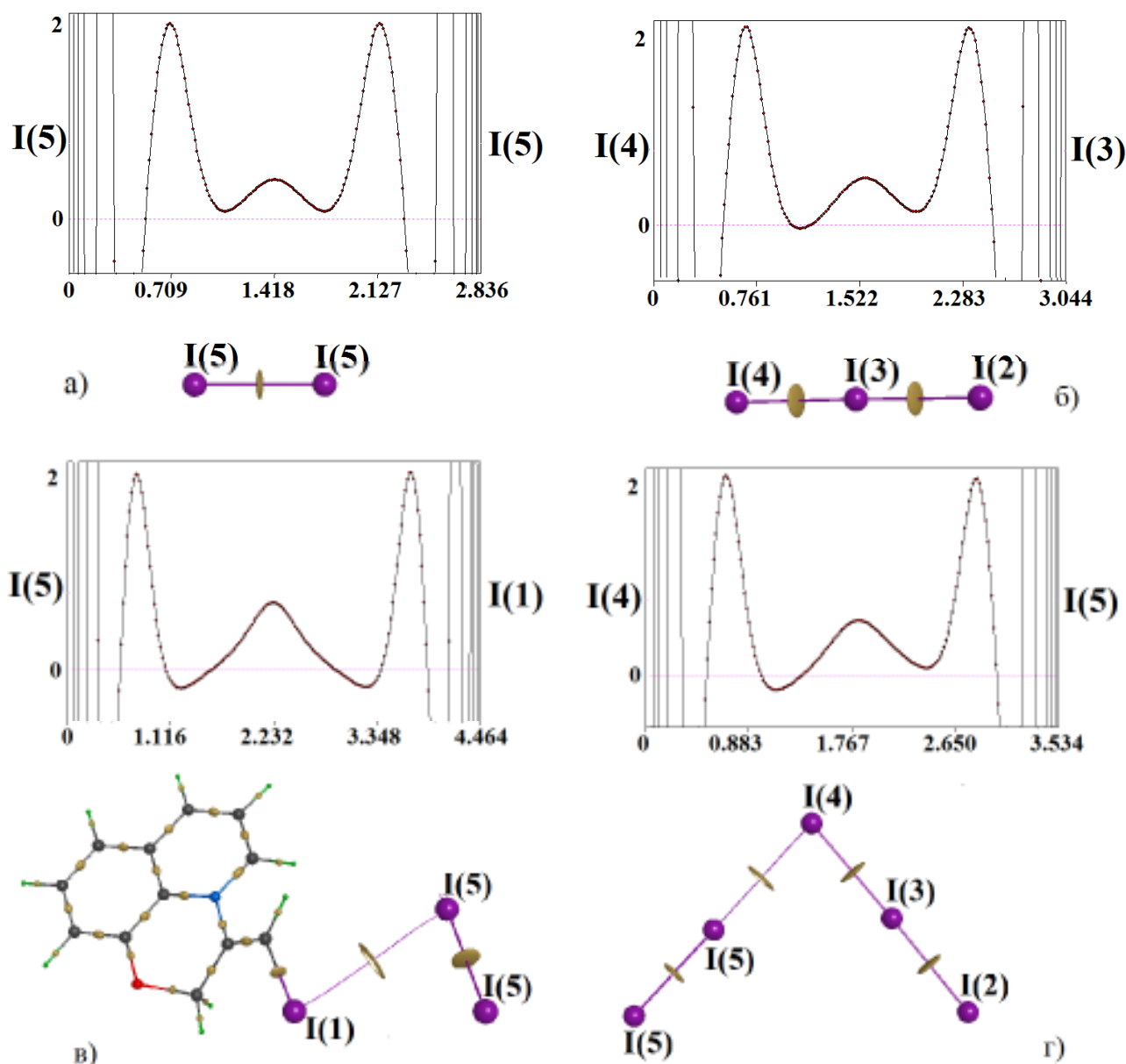


Рисунок 89 – Поведение функции одноэлектронного потенциала $P(\mathbf{r})$ вдоль межатомных линий для представителей четырех групп наблюдаемых взаимодействий $I-I \cdots I$: а) ковалентная связь молекулы йода $I-I$; б) внутримолекулярные связи в трийодид-анионе $I-I-I$; в) ван-дер-ваальсовы взаимодействия $I \cdots I$; г) галогенные связи $I \cdots I$

На линии связи, соединяющей атомы йода, независимо от типа межатомного взаимодействия, вблизи критической точки ЭП $(3, -1)$ проявляется локальный максимум $P(\mathbf{r})$. Этот максимум характеризует барьер, который приходится преодолевать электронам, при их обобществлении парой взаимодействующих атомов. Для связей $I-I$ (рисунок 89а) он ниже, тогда как для связей $I \cdots I$ – несколько выше; для связи в трийодид-анионе (рисунок 89б),

максимум, в свою очередь, ниже максимума на галогенной связи и ван-дер-ваальсовом взаимодействии I...I. Функция $P(\mathbf{r})$ имеет по одному минимуму со стороны каждого атома на линии между внешними валентными оболочками атомов. Эти минимумы $P(\mathbf{r})$ лежат в области положительных значений только для ковалентной связи I–I.

Обратим внимание на тот факт, что глубина минимумов $P(\mathbf{r})$, а, следовательно, и перепад одноэлектронного потенциала около границ атомных бассейнов, показывают ясную дифференциацию между связями, имеющими разную степень полярности. Для ковалентной связи молекулы йода I–I (рисунок 89а) и ван-дер-ваальсовых взаимодействий I...I (рисунок 89в) глубина двух соседних минимумов со стороны обоих атомов практически одинаковая. Для связи в трийодид-анионе I–I–I⁻ (рисунок 89б) и типичной галогенной связи I...I (рисунок 89г) минимум со стороны атома-донора электронов, имеющего более низкий отрицательный заряд, значимо глубже, чем минимум со стороны атома-акцептора ЭП. Большой перепад потенциала со стороны атома-донора электронов показывает большую способность к концентрации электронов в области, близкой к границе атомного бассейна.

Таким образом, одноэлектронный потенциал обнаруживает значимые различия для всех четырех групп рассматриваемых взаимодействий атомов йода I–I/I...I и служит удобным инструментом идентификации взаимодействий с разной степенью полярности.

Функция Грина для электронной плотности (функция влияния). Зададимся вопросом, как влияют удаленные атомы на образование связей между конкретными атомными парами? Электронная плотность, формально отражая локальное распределение электронов, при этом зависит от среднего пространственного распределения электронов во всех точках 3D пространства многоэлектронной многоядерной системы. Практическим инструментом для раскрытия «нелокального» характера ЭП является функция влияния [93, 315, 444].

Рассмотрим вклады функции SF в критическую точку электронной плотности \mathbf{r}_b ковалентной связи I(5)–I(5), $\rho(\mathbf{r}_b)=0.050$ ат. ед., в молекуле йода в кристалле **3а**, «зажатой» между двумя трийодид-анионами. Относительные вклады каждого атома I(5) в $\rho(\mathbf{r}_b)$ составляют 45% каждый. Атомы трийодид-аниона I(4), вовлеченные в галогенные связи [I₃⁻...I–I...I₃⁻], вкладывают в $\rho(\mathbf{r}_b)$ ковалентной связи молекулярного йода всего лишь до 0.5% плотности. Атомы йода I(1), входящие в состав катиона, связанные «боковыми» ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с атомами молекулярного йода, выступают как слабые стоки для критической точки ковалентной связи: SF%(I1) = –0.6%. Можно предположить, что «боковые» взаимодействия способствуют ослаблению ковалентной связи I–I в кристалле.

В парах органических гетероциклов, для которых молекулярный йод выступает «прослойкой в сэндвиче», атомы кислорода являются слабыми источниками влияния SF%(O1) = 1.2%, а атомы углерода в положении 2, 3 хинолининового цикла – слабыми стоками: SF%(C2)

= -1.8%. Подчеркнем, что бассейны атомов C(2) и C(1) имеют связевые пути с атомами молекулярного йода.

Сравним влияние атомов-участников на ЭП в КТС для двух разных *галогенных связей*, рассчитав атомные вклады функции SF. Сначала рассмотрим галогенную связь между анионом и молекулярным йодом I(4)⋯I(5) [I₃⁻⋯I-I], ρ(r_b) = 0.017 ат. ед. в кристалле **3a**, см. рисунок 85. Атом йода в составе аниона I(4) влияет на ЭП в r_b несколько слабее SF%(I4) = 36.5%, чем атом-акцептор ЭП SF%(I5) = 38.7%. Вклады SF в КТС галогенной связи между анионом и йодом в катионе [I₃⁻⋯I-C], ρ(r_b) = 0.014 ат. ед. подчиняются другой закономерности. Атом I(2) в составе аниона дает больший вклад SF%(I2) = 32.6%, чем йод-акцептор I(1) в катионе SF%(I1) = 28.0%. Отметим, что такая картина, иллюстрирующая неравноценное влияние двух атомов йода, образующих общую галогенную связь, хорошо коррелирует с наблюдением о степени несовпадении границ ρ- и φ-бассейнов вдоль линии этого взаимодействия.

Влияние атомов, непосредственно вовлеченных в ван-дер-ваальсовы взаимодействия C-I(1)⋯I(5), ρ(r_b) = 0.007 ат. ед., на КТС между ними сравнительно невелико. При этом вклад в ρ(r_b) атома йода в катионе I(1) существенно меньше SF%(I1) = 3.2%, чем вклад атома молекулярного йода SF%(I5) = 14.7%. Примечательно, что углерод в катионе, с которым ковалентно связан йод, выступает фактически компенсирующим стоком SF%(C) = -14.8% по отношению к опорной точке – КТС ван-дер-ваальсового взаимодействия. Это ведет к выводу, что, согласно функции влияния SF, смещение электронов от аниона I₃⁻ на катион C₁₂H₉INO⁺ в кристалле **3a** происходит через посредника – молекулу йода I₂. Это смещение заряда при образовании кристалла идет как через галогенные связи [C-I⋯I₃⁻], так и через ван-дер-ваальсовы взаимодействия катиона с молекулой йода [C-I⋯I₂], атомы которой имеют в кристалле отрицательный заряд.

Таким образом, результаты наблюдений за поведение вкладов функции влияния для атомных бассейнов йода, участвующих в галогенных связях находятся в полном соответствии с картиной взаимодействий в кристаллах, восстановленной на основе анализа величин зарядов атомов и суперпозицией градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала. Исследования свойств функции влияния для органических олигойодидов подтверждают возможность её успешного использования в оценке относительных вкладов атомных бассейнов в кристаллах.

7.3.3 Электростатический потенциал вокруг иодид-анионов в кристаллическом окружении как индикатор галогенных связей

Анализ распределения электростатического потенциала (ЭСП) на ван-дер-ваальсовой изоповерхности ЭП $\rho(\mathbf{r}) \sim 0.001$ ат. ед, окружающей свободные молекулы, широко используется при описании способности галогенов формировать галогенные связи [85, 11, 86]. Такая картина для свободного трийод-аниона (см. рисунок 90) показывает σ -дырки – области повышенных значений ЭСП на продолжении линии связей I–I–I «позади» концевых атомов. Также хорошо видны «красные пояса» пониженных значений ЭСП вокруг каждого атома йода, отвечающие неподеленным электронным парам атомов йода, локализованным в плоскостях, перпендикулярных оси молекулы. Такое распределение ЭП и ЭСП в трийодид-анионе способствует его участию в галогенных связях как донора электронной плотности, а также указывает на его потенциальную способность образовывать комплексные и цепные структуры в кристаллах [408].

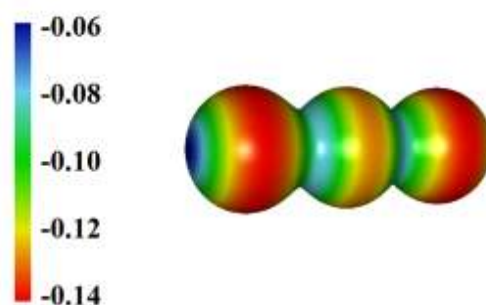


Рисунок 90 – ЭСП на поверхности $\rho(\mathbf{r}) = 0.012$ ат. ед. (B3LYP/6-311G(d, p)) свободного трийодид-аниона

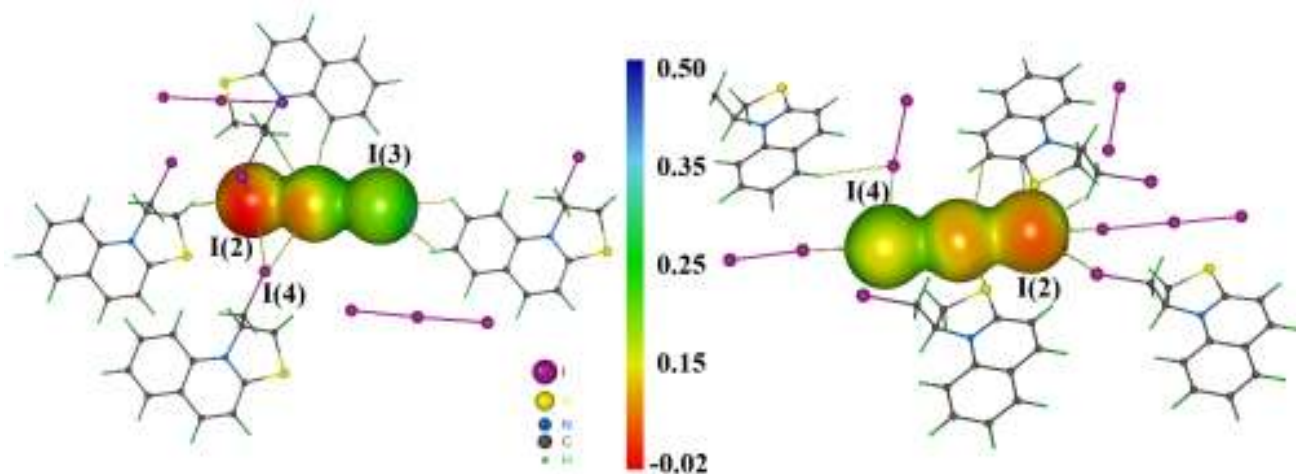


Рисунок 91 – ЭСП на поверхности $\rho(\mathbf{r}) = 0.012$ ат. ед. вокруг трийодид-аниона в кристаллах **2a**, (a) и **2b**, (b). Выборочно показаны частицы, окружающие трийодид-анион, и связевые пути (желтым цветом), образуемые этой молекулой с соседями

Аналогичный подход практикуется при описании взаимодействий в кристаллах различных полиморфных модификаций [445, 446]. Поверхность ЭП связанной частицы –

молекулы или иона в кристалле, как правило, определяется по Хиршфельду [447, 448, 449]; распределение ЭСП на этой поверхности несет следы всех взаимодействий в кристалле. Мы несколько модифицировали этот подход, выбирая в кристалле поверхность ЭП, отвечающую $\rho(\mathbf{r}_b)$ в КТС галогенной связи с участием атомов йода или близкую к ней. В кристаллах триодид-анионов этому условию отвечает контур $\rho(\mathbf{r}) = 0.012$ ат. ед. ($0.08 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$): это значение ЭП близко к средней величине $\rho(\mathbf{r}_b)$ галогенных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий атомов йода в наших кристаллах. Распределение ЭСП на такой поверхности ЭП показывает (см. рисунок 91), что вокруг связанного триодид-аниона в кристалле сохраняются лишь отдельные следы σ -дырок и относительно пониженных значений ЭСП вокруг атомов йода, порождаемых неподеленными электронными парами («красных поясов»).

В этом контексте полезно сравнить распределения ЭСП вокруг триодид-анионов в кристаллах **2a** и **2b**, содержащих один и тот же набор атомов и отличающихся только наличием молекулярного йода в структуре **2b**. ЭСП внутри молекулы или кристалла зависит от размера кластера, выбираемого для расчета [63]. Поэтому в кристаллах **2a** и **2b** для расчета ЭСП были выбраны максимально симметричные электронейтральные кластеры, в которых на 8 катионов приходилось 8 анионов, и в которых рассматриваемый триодид-анион был окружен соседними частицами на расстоянии не менее 10 Å.

Полученные карты ЭСП на изоповерхности $\rho(\mathbf{r}) = 0.012$ ат. ед. для триодид-анионов в **2a** и **2b** (рисунок 91 а и б) показывают, что анионы, находясь в разном окружении в кристаллах, имеют сходные диапазоны изменения значений ЭСП на изоповерхности ЭП: от -0.02 до $+0.50$ ат. ед. Однако, под влиянием кристаллического окружения и вследствие нековалентных взаимодействий, характерные для отдельной молекулы четко выделенные «пояса» пониженных значений ЭСП вокруг триодид-анионов и σ -дырки в кристалле пропадают. Влияние соседних частиц проявляется на изоповерхности каждого связанного триодид-аниона индивидуально. Большой перепад значений ЭСП на поверхности между концевыми атомами I_3^- наблюдается в структуре **2a**. Рисунок 92 показывает, что область пониженных значений ЭСП формируется под влиянием «боковых» контактов и взаимодействий с атомами S и I, которые могут сопровождаться связевыми путями с атомом I(4) в триодид-анионе. Такое распределение ЭСП также подтверждает высказанные выше сомнения относительно возможности отнесения связи $\text{I}(2) \cdots \text{I}(4)$ к типичным галогенным связям. На рисунке 91a видно, что ожидаемый эффект влияния σ -дырки атома I(4) в катионе на атомы триодид-аниона очень слаб: выраженного повышения значений ЭСП на изоповерхности атомов I(2) и I(1) не наблюдается. В противовес этому, в кристалле **2b** повышенные значения ЭСП приходятся именно на атом I(4), который участвует в галогенной связи $\text{I}_3^- \cdots \text{I}_2$ как донор электронов. Область пониженных значений ЭСП

на изоповерхности триодид-аниона в кристалле (**2**) также формируется под влиянием связей и «боковых» ван-дер-ваальсовых контактов с атомами S и I соседних частиц.

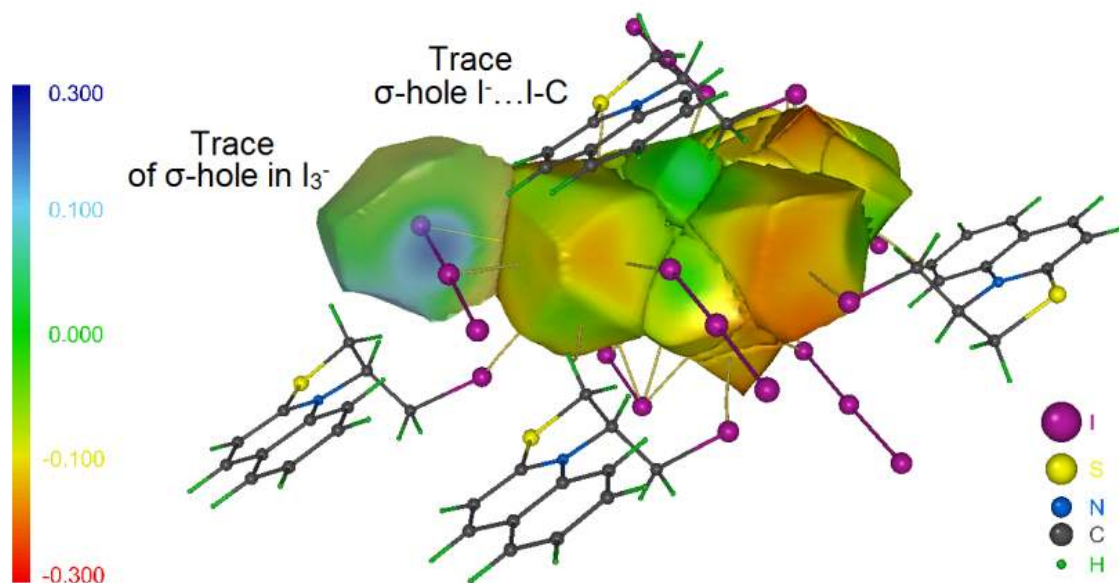


Рисунок 92 – ЭСП на межатомной поверхности, определяемой нулевым потоком $\nabla\rho(\mathbf{r})$, вокруг тиазинохинолина и триодид-аниона в кристалле **2a**

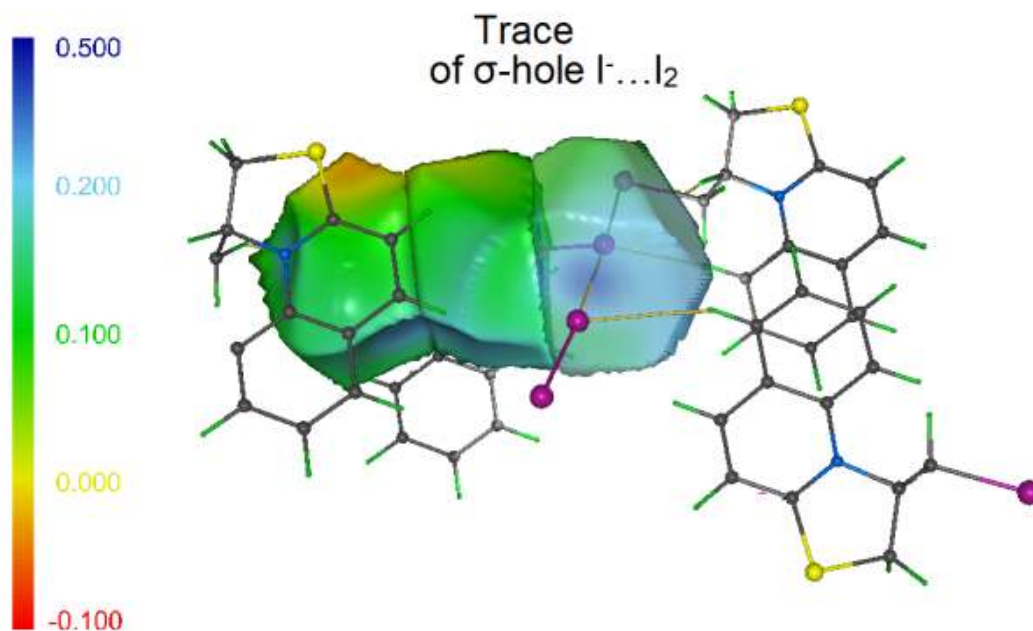


Рисунок 93 – ЭСП на поверхности, определяемой нулевым потоком $\nabla\rho(\mathbf{r})$, вокруг триодид-аниона в кристалле **2b**. Выборочно показаны частицы, окружающие катион и триодид-анионы, и связевые пути с соседними атомными бассейнами

Анализ 3D распределений ЭСП на изоповерхностях ЭП вокруг триодид-анионов, полученных как с учетом кристаллического окружения, так и в свободном триодид-анионе, позволяет установить следующее. Во-первых, в структуре **2a** триодид-анион несет большой отрицательный заряд и имеет более низкие значения ЭСП на изоповерхности ЭП. В структуре

2b при образовании галогенной связи с молекулярным йодом, отрицательный заряд всего трийодид-аниона компенсируется, и его пониженный ЭСП нивелируется. Во-вторых, как в структуре **2a**, так и в структуре **2b**, проявляется зарядовая неэквивалентность двух концевых атомов йода в трийодид-анионе. Такая неэквивалентность есть отражение того, что концевые атомы йода вовлечены в разные нековалентные взаимодействия в кристаллах **2a** и **2b** и образуют неодинаковое количество связевых путей.

Таким образом, учет кристаллического окружения и вносимых им вкладов в зарядовую плотность на поверхности ЭП трийодид-анионов позволяют выявить регионы пониженных значений ЭСП в кристаллах, которые формируются в тех областях, где локализованы ван-дер-ваальсовы взаимодействия с атомами серы и другими атомами йода.

Итак, распределение электростатического потенциала на изоповерхности ЭП вокруг молекулы полезно и информативно в отношении проявлений эффектов ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Тем не менее, такой подход не может отразить особенностей распределения ЭСП непосредственно в области связевых путей. Чтобы изучить этот эффект, мы использовали другой прием: распределение ЭСП было нанесено на граничные поверхности атомов, определяемые условием нулевого потока вектора градиента ЭП. Это позволяет проанализировать градиент ЭСП в «разрезе», перпендикулярном связевому пути, и сравнить перепады ЭСП по мере движения от ван-дер-ваальсовой поверхности к линии связи для разных видов взаимодействий атомов йода.

Сравним распределение ЭСП на атомных поверхностях связанных атомов в трийодид-анионе I–I–I (рисунок 92, 93) и таковое для галогенных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий йода. Важной особенностью ЭСП на поверхности, разделяющей соседние атомные бассейны в трийодид-анионе, является сильный перепад значений по мере движения по поверхности от периферии к точке, лежащей на связевом пути.

Связевые пути в трийодид-анионе проходят через повышенные значения ЭСП (эта область показана на рисунке 92a синим цветом), а градиент потенциала, характеризующий общий перепад значений ЭСП на этой части атомного бассейна оказывается не менее 0.6 ат. ед. По сравнению этим, перепад значений ЭСП на соседней межатомной поверхности, разделяющей атом йода в катионе и атом йода, совсем мал: он не превышает 0.1 ат. ед. Здесь мы наблюдаем очень слабые следы σ -дырки вдоль связевого пути. Отметим, что рассматриваемое здесь взаимодействие $[C-I \cdots I_3^-]$ можно лишь условно отнести к галогенным связям из-за слабого переноса заряда, что обсуждалось нами выше.

Для атомов I(4) \cdots I(1) в кристалле **2b**, связанных типичной галогенной связью $[I \cdots I_2]$ (см. рисунок 93), перепад ЭСП снова выражен явно и составляет не менее 0.4 ат. ед. В данном случае мы наблюдаем перепад на поверхности, разделяющей атомные бассейны йода в

трийодид-анионе и в молекуле йода и след σ -дырки, оставляемый атомом молекулярного йода на продолжении его ковалентной связи.

Полученная картина распределения ЭСП находится в полном соответствии с описанными выше представлениями, об относительной силе и характере связывания между атомами йода. В трийодид-анионе I–I–I и для типичных галогенных связей I \cdots I наблюдается глубокий перепад значений потенциала по мере движения к центру поверхности и связевому пути от периферии атомного бассейна. Для слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий перепад ЭСП оказывается слишком слаб или не наблюдается вообще. Отметим, что такой перепад ЭСП не характеризует величину доли электростатического вклада во взаимодействия – для соседних атомов в трийодид-анионе альтернирование зарядов слишком мало, и в связанной молекуле йода заряды атомных бассейнов одинаковы.

Таким образом, получены следующие основные результаты, описанные в этой главе. Для кристаллических структур трийодида C₁₂H₁₁INS⁺I₃⁻ и трийодидов комплексного строения 2(C₁₂H₁₁INS⁺I₃⁻)·I₂ и C₁₂H₉INO⁺I₃⁻·I₂ проведен сравнительный анализ особенностей структурной организации электронной плотности. Установлены электронные и энергетические критерии, ответственные за формирование четырех основных групп взаимодействий атомов йода I–I/I \cdots I в данных кристаллах: ковалентных связей I–I; внутримолекулярных связей в трийодид-анионах I–I–I; галогенных связей, усиленных зарядами I \cdots I; ван-дер-ваальсовых взаимодействий I \cdots I. Комбинированный подход, опирающийся на использование зарядовых и квантово-топологических характеристик электронной плотности в кристаллах, функцию Грина для электронной плотности, электростатический потенциал на атомных поверхностях и одноэлектронный потенциал, позволил достоверно охарактеризовать основные особенности межатомных взаимодействий йода в каждой из групп.

Сравнение зарядов атомных бассейнов йодных субъединиц в разных кристаллах показало, что полный заряд I₃⁻ в кристалле остается сравнительно высоким, только если трийодид-анион не участвует в формировании галогенных связей с молекулярным йодом. В последнем случае зарядовая плотность понижается вследствие распределения по всей комплексной структуре олигомерной цепочки [I₃⁻ \cdots I₂ \cdots I₃⁻]. Анализ суперпозиции границ р- и ф-бассейнов для йодсодержащих фрагментов в кристаллах позволил выявить *структурообразующую анизотропию* электростатических взаимодействий. Галогенные связи I \cdots I в анионах комплексного строения способствуют делокализации электронов по цепи олигоиодида, и, как следствие, усиливают значимость «боковых» электростатических взаимодействий йодных субъединиц с гетероциклическим катионом. Анализ функции влияния SF, получаемой на основе функции Грина в кристалле, определяемой интегральным вкладом от лапласиана ЭП атомных бассейнов в критическую точку связей I–I/I \cdots I, позволил подтвердить,

что смещение электронов от аниона I_3^- на катион происходит через посредника – молекулу йода I_2 .

Распределение ЭСП на изоповерхности, задаваемой контуром ЭП вокруг трийодид-анионов в кристаллах $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$ (1) и $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$ (2) наглядно иллюстрирует эффекты «боковых» электростатических взаимодействий, а также зарядовую неэквивалентность концевых атомов трийодид-анионов в обоих кристаллах. Мы предлагаем также альтернативный способ, подходящий для наблюдения принципиальных различий в связывании йодных субъединиц в кристаллах: анализ распределения ЭСП на поверхностях атомных бассейнов йода, определяемых условием нулевого потока вектора градиента ЭП. Этот метод обнаруживает экспозицию следа σ -дырок, наблюдаемых в ЭСП свободной молекулы I–I–Г, для относительно сильных взаимодействий: в трийодид-анионе I–I–Г и для типичных галогенных связей $I \cdots Г$ обнаруживаются значимо повышенные значения потенциала в области связевого пути, а для слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий $I \cdots I$ след σ -дырок на поверхности атомного бассейна может не проявляться совсем.

Показано, что глубина минимумов одноэлектронного потенциала $P(\mathbf{r})$, располагающихся около границ атомных бассейнов йода в кристаллах, показывают дифференциацию между связями, имеющими разную степень полярности. Таким образом, $P(\mathbf{r})$ может быть предложен как эффективный инструмент, позволяющий установить значимые различия между галогенными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями йода в кристаллах.

В итоге, использованный нами комплексный подход позволяет углубить существующие представления об особенностях межатомных взаимодействий йода в ряду от ковалентных связей до ван-дер-ваальсовых взаимодействий I–I/ $I \cdots I$. Предложенные инструменты для идентификации галогенных связей йода позволяют выделить их специфические признаки на общем фоне нековалентных взаимодействий атомов йода в кристаллах.

Общие выводы по ГЛАВЕ 7

1. Показано, что галогенные связи йода выступают как доминирующие структурообразующие взаимодействия в кристаллах халькогеназино(оло)-хинолинииевого ряда с варьирующимся стехиометрическим составом олигоиодид-аниона. Для ряда этих соединений выявлены следующие особенности.

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.

2) Между гетероциклическим катионом и трийодид-анионом наблюдается типичная галогенная связь $I_3^- \cdots I-C(sp^2)$ только в том случае, если атом йода в катионе связан с углеродом

sp^2 -гибридизации. Если йод в катионе связан с углеродом sp^3 -гибридизации, то непосредственным донором электронов для него может выступать только моноиодид-анион $\Gamma \cdots I-C(sp^3)$.

2. Впервые принципы структурной организации йодных фрагментов с галогенными связями в органических кристаллах олигоиодидов сформулированы и обоснованы на субатомном уровне, в терминах электронной плотности и ее свойств.

Обнаружено, что молекула йода, входящая в состав олигоиодид-аниона и связанная с трииодид-анионом посредством галогенных связей, способствует существенной делокализации электронного заряда по цепи йодных фрагментов аниона в кристалле. За счет этого снижается вклад электростатических взаимодействий между анионом и гетероциклическим катионом и возрастает роль более слабых взаимодействий ван-дер-ваальсового характера.

Впервые обоснована способность йодсодержащего гетероциклического катиона выступать донором галогенной связи в кристаллах трийодидов. Показано, что способность к галогенным связям обнаруживают только атомы йода, которые сравнительно прочно связаны ковалентными связями с углеродом C-I, что характерно для фрагментов, где углерод находится в sp^2 -гибридизации. Для йодсодержащих гетероциклов установлен новый информативный критерий их способности формировать галогенные связи, разработанный на основе локальных и интегральных величин полной электронной энергии C-I ковалентных связей.

3. Разработаны качественные критерии, пригодные для наглядной идентификации типичных галогенных связей йода в кристаллах, которые позволяют их отличить от взаимодействий промежуточного типа или чисто ван-дер-ваальсового характера в системах, где геометрические критерии остаются малоинформативными. Среди таких критериев мы выделяем: суперпозицию градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала; одноэлектронный потенциал, карты электростатического потенциала на межатомных поверхностях галогенов.

- Показано, что галогенные связи йода, усиленные зарядами $\Gamma \cdots I$, надежно идентифицируются с помощью суперпозиции градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала.

- Установлено, что одноэлектронный потенциал и функция влияния ЭП позволяют ранжировать прочность галогенных связей йода в кристаллических структурах органических полийодидов.

- Найдено, что типичные галогенные связи йода в кристаллах отличаются от остальных ван-дер-ваальсовых взаимодействий галогенов наличием ярко выраженных локальных областей повышенного электростатического потенциала (следов σ -дырки) на межатомной поверхности, определяемой условием нулевого потока вектора градиента электронной плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе получены следующие основные результаты и в итоге сделаны следующие 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_2 .

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: $FC(NO_2)_3$, $ClC(NO_2)_3$, $IC(NO_2)_3$. 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: $NH_3 \cdots Hal$, $H_2S \cdots Hal$, $H_2O \cdots Hal$, $HCN \cdots Hal$, $C_2H_4 \cdots Hal$, $CO \cdots Hal$, где $Hal = Cl, Br, I$, 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 тιο(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_{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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КТ – критическая точка

КТС – критическая точка связи

НКВ – нековалентные взаимодействия

НЭП – неподеленная электронная пара

ЭП – электронная плотность

ЭСП – электростатический потенциал

CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) – Кембриджский банк структурных данных

DFT (Density Functional Theory) – теория функционала плотности

DORI (Regions of Density Overlap) – регионы перекрывания электронной плотности

DHB – водород-водородная связь

ECP (Effective Core Potential) – эффективный остовный псевдопотенциал

ELF (Electron Localization Function) – функция локализации электронов

hB – гидридная связь

HF (Hartree–Fock) – метод Хартри-Фока

HB – водородная связь

IQA (Interacting Quantum Atoms) – метод взаимодействующих атомов

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – международный союз теоретической и прикладной химии

KM (Kitaura-Morokuma) – метод Китауры-Морокумы

MP2 (Møller–Plesset Perturbation Theory) – теория возмущений второго порядка

MPD (Maximum Probability Domains) – метод наиболее вероятных доменов электронных пар

NBO (Natural Bond Orbital) – метод анализа естественных орбиталей

NCI (Non-Covalent Interactions) метод нековалентных взаимодействий

NEPA – N-этилпропанамид

PDB (Protein Data Bank) – банк данных структур белков

PB – пниктогенная связь

QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) – квантовая теория атомов в молекулах

QTAIMC (Quantum Theory of Atoms In Molecules and Crystals) – квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах

RMSD (Root-mean-square deviation) – среднеквадратичное отклонение

SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) – адаптированная по симметрии теория возмущений

XB – галогенная связь

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Legon, A.C. The Interaction of Dihalogens and Hydrogen Halides with Lewis Bases in the Gas Phase: An Experimental Comparison of the Halogen Bond and the Hydrogen Bond. In *Halogen Bonding: Fundamentals and Applications*. (Eds. Metrangolo P. and Resnati G.) / A.C. Legon // Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, – 2008. – V. 126. – P. 17–64.
- 2 Legon, A.C. The halogen bond: an interim perspective / A.C. Legon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 28. – P. 7736–7747.
- 3 Sarma, J.A.R.P. The role of Cl...Cl and C-H...O interactions in the crystal engineering of 4-A-axis structures / J.A.R.P. Sarma, G.R. Desiraju // *Acc. Chem. Res.* – 1986. – V. 19, №.7. – P. 222–228.
- 4 Desiraju, G.R. The nature of halogen-halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of Nonspherical atoms? / G.R. Desiraju, R. Parthasarathy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111, №. 23. – P. 8725–8726.
- 5 Desiraju, G.R. Solid state dimerisation of β -nitrostyrene: a disordered photoreactive crystal / G.R. Desiraju, V.R. Pedireddi // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1989. – P. 1112–1113.
- 6 Metrangolo, P. Halogen Bonding: A Paradigm in Supramolecular Chemistry / P. Metrangolo, G. Resnati // *Chem. Eur.J.* – 2001. – V. 7, №. 12. – P. 2511–2519.
- 7 Metrangolo, P. Engineering functional materials by halogen bonding. *Polym. Sci. Part A: / P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, R. Liantonio, F. Meyer // Polym. Chem.* – 2007. – V. 45. – P. 1–15.
- 8 Metrangolo, P. Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding / P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati // *Acc.Chem.Res.* – 2005. – V. 38, №. 5. – P. 386–395.
- 9 Metrangolo, P. Halogen bonding and other Noncovalent interactions involving halogens: a terminology issue / P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati // *Cryst.Eng.Comm.* – 2006. – V. 8. – P. 946–947.
- 10 Metrangolo, P. Halogen Versus Hydrogen / P. Metrangolo, G. Resnati // *Science.* – 2008. – V. 321. – P. 918–919.
- 11 Politzer, P. Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional Noncovalent interaction / P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 7748–7757.
- 12 Clark, T. Halogen bonding: the sigma-hole. Proceedings of "Modeling interactions in biomolecules II", Prague, September 5th-9th, 2005 / T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer // *J. Mol. Model.* – 2007. – V. 13, №. 2. – P. 291–296.
- 13 Politzer, P. An overview of halogen bonding / P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, Y.G. Ma, J.S. Murray // *J. Mol. Model.* – 2007. – V. 13. – P. 305–311. DOI: 10.1007/s00894-006-0154-7.
- 14 Desiraju, G.R. Definition of the halogen bond. Categorizing Halogen Bonding and Other Noncovalent Interactions Involving Halogen Atoms / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, P. Metrangolo, P.A. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen // *IUPAC Provisional Recommendation (2009-032-1-100)*.
- 15 Desiraju, G.R. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendation 2013) / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P.A. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – V. 85, №. 8. – P. 1711–1713.
- 16 Resnati, G. Halogen Bonding after 200 Years. In *Book of Abstract of the First International Symposium on Halogen Bonding (ISXB-1)* / G. Resnati, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Terraneo, G. Cavallo // Porto Cesareo, Italy. – 2014.

- 17 Hassel, O. The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate / O. Hassel, J. Hvoslef, E.H. Vihovde, N.A. Sørensen // *Acta. Chem. Scand.* – 1954. – V. 8. – P. 873.
- 18 Hassel, O. Structural Aspects of Interatomic Charge-Transfer Bonding / O. Hassel // *Science.* – 1970. – V. 170, №. 3957. – P. 497–502.
- 19 Nyburg, S.C. The effective shape of the covalently bound fluorine atom / S.C. Nyburg, J.T. Szymanski // *Chem. Commun. (London).* – 1968. – P. 669–671.
- 20 Nyburg, S.C. Polar flattening: Non-spherical effective shapes of atoms in crystals / S.C. Nyburg // *Acta Crystallogr. A.* – 1979. – V. 35. – P. 641–645.
- 21 Nyburg, S.C. A revision of van der Waals atomic radii for molecular crystals: N, O, F, S, Cl, Se, Br and I bonded to carbon / S.C. Nyburg, C.H. Faerman // *Acta Crystallogr. B.* – 1985. – V. 41, №. 4. – P. 274–279.
- 22 Price, S.L. The Nature of -Cl...Cl- Intermolecular Interactions / S.L. Price, A.J. Stone, J. Lucas, R.S. Rowland, A.E. Thornley // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116, №.11. – P. 4910–4918.
- 23 Lommerse, J.P.M. The Nature and Geometry of Intermolecular Interactions between Halogens and Oxygen or Nitrogen / J.P.M. Lommerse, A. Stone, R. Taylor, F.H. Allen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, №.13. – P. 3108–3116.
- 24 Fourmigue, M. Activation of Hydrogen- and Halogen-Bonding Interactions in Tetrathiafulvalene-Based Crystalline Molecular Conductors / M. Fourmigue, P. Betail // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104, №. 11. – P. 5379–5418.
- 25 Awwadi, F.F. The Nature of Halogen...Halogen Synthons: Crystallographic and Theoretical Studies / F.F. Awwadi, R. Willet, K.A. Peterson, B. Twamley // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 8952–8960.
- 26 Kitaigorodskii, A.I. Characteristic features of various intermolecular contacts $x...x$ in crystals / A.I. Kitaigorodskii, T. L. Khotsyanova, Yu.T. Struchkov // *Zh. Fiz. Khim.* – 1953.
- 27 Зефи́ров, Ю.В. Ван-дер-Ваальсовы радиусы атомов / Ю.В. Зефи́ров, П.М. Зоркий // *Журн. структур. химии.* – 1976. – Вып. 17, № 6. – С. 994–998.
- 28 Каплан, И.Г. Химия. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы // И.Г. Каплан. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 394 с.
- 29 Израелашвили, Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы / Дж. Израелашвили. М.: Научный мир, 2011. – 456 с.
- 30 Межмолекулярные взаимодействия // *Химическая энциклопедия.* Т. 3. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – С. 12–15.
- 31 Межмолекулярные взаимодействия; от двухатомных молекул до биополимеров, пер. с англ., М., 1981.
- 32 Sakurai, T. A nuclear quadrupole resonance and X-ray study of the crystal structure of 2,5-dichloroaniline / T. Sakurai, M. Sundaralingam, G.A. Jeffrey // *Acta Crystallogr.* – 1963. – V. 16. – P. 354–363.
- 33 Desiraju, G.R. In *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids.* Elsevier, Amsterdam, 1989 / G.R. Desiraju // *J. Appl. Cryst.* – 1991. – V. 24. – P. 265.
- 34 Metrangolo, P. Type II halogen...halogen contacts are halogen bonds / P. Metrangolo, G. Resnati // *IUCrJ.* – 2014. – V. 1. – P. 5–7.
- 35 Mukherjee, A. Halogen bonds in some dihalogenated phenols: applications to crystal engineering / A. Mukherjee, G.R. Desiraju // *IUCrJ.* – 2014. – V. 1. – P. 49–60.

- 36 Tothadi, S. Synthron Modularity in Cocystals of 4-Bromobenzamide with n-Alkanedicarboxylic Acids: Type I and Type II Halogen...Halogen Interactions / S. Tothadi, S. Joseph, G.R. Desiraju // *Cryst.Growth Des.* – 2013. – V. 6. – P. 3242–3254.
- 37 Foster, J.P. Natural hybrid orbitals / J.P. Foster, F. Weinhold // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102, №. 24. – P. 7211–7218.
- 38 Weinhold, F. Introduction to Natural Bond Orbitals, NBO 5.0 Program, and Recent Extensions of Localized Bonding Concepts / F. Weinhold, C.R. Landis // *Chem. Ed.: Res. & Pract. (CERP; special «Structural Concepts» issue).* – 2001. – V. 2. – P. 91–104.
- 39 Reed, A.E. Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer / A.E. Reed, F. Weinhold // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 78. – P. 4066–4073.
- 40 Reed, A.E. Natural localized molecular orbitals / A.E. Reed, F. Weinhold // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83. – P. 1736.
- 41 Laurence, C. The Diiodine Basicity Scale: Toward a General Halogen-Bond Basicity Scale / C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M.J. El Ghomari // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 10431–10444.
- 42 Jeziorski, B. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes / B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz // *Chem. Rev.* – 1994. – V. 94. – P. 1887–1930.
- 43 Moszynski, R. Symmetry-adapted perturbation theory for the calculation of Hartree-Fock interaction energies / R. Moszynski, T.G.A. Heijmen, B. Jeziorski // *Mol. Phys.* – 1996. – V. 88. – P. 741–758.
- 44 Szalewicz, K. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces / K. Szalewicz // *Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – P. 254–272.
- 45 Hesselmann, A. First-order intermolecular interaction energies from Kohn-Sham orbitals / A. Hesselmann, G. Jansen // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 357. – P. 464–470.
- 46 Misquitta, A.J. Intermolecular forces from asymptotically corrected density functional description of monomers / A.J. Misquitta, K. Szalewicz // *Chem Phys Lett.* – 2002. – V. 357. – P. 301–306.
- 47 Hennemann, M. Polarization-induced σ -holes and hydrogen bonding / M. Hennemann, J.S. Murray, K.E. Riley, P. Politzer, T. Clark // *J. Mol. Model.* – 2012. – V. 18. – P. 2461–2469.
- 48 Бейдер, П. АТОМЫ В МОЛЕКУЛАХ. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ / П. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
- 49 Bader, R.F.W. A Quantum Theory of Molecular Structure and its Applications / R.F.W. Bader // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – P. 893–928.
- 50 Johnson, E.R. Revealing Noncovalent Interactions / E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, Y. Weitao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 6498–6506.
- 51 Causà, M. Atoms and bonds in molecules and chemical explanations / M. Causà, A. Savin, B. Silvi // *Foundation of Chemistry.* – 2014. – V. 16, №. 1. – P. 3–26.
- 52 de Silva, P. Simultaneous Visualization of Covalent and Noncovalent Interactions Using Regions of Density Overlap / P. de Silva, C. Corminboeuf // *J. Chem. Theory Comput.* – 2014. – V. 10, №. 9. – P. 3745–3756.
- 53 Ayers, P.L. Six Question on Topology in Theoretical Chemistry. In Special Issue: Understanding structure and reactivity from topology and beyond / P.L. Ayers, R.J. Boyd, P. Bultinck, M. Caffarel, R. Carbó-Dorca, M. Causà, J. Cioslowski, J. Contreras-Garcia, D.L. Cooper, P. Coppens, C. Gatti, S. Grabowsky, P. Lazzeretti, P. Macchi, Á.M. Pendás, P.L.A. Popelier, K. Ruedenber, H. Rzepa, A. Savin, A. Sax, W.H.E. Schwarz, S. Shahbazian, B. Silvih, M. Solàe, V. Tsirelson. // *Comput. Theor. Chem.* – 2015. – V. 1053. – P. 2–16.

- 54 Blatov, V.A. TOPOS3.2: a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis / V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, V.N. Serezhkin // *J. Appl. Cryst.* – 2000. – V.33. – P. 1193.
- 55 Weinhold, F. Introduction to Natural Bond Orbitals, NBO 5.0 Program, and Recent Extensions of Localized Bonding Concepts / F. Weinhold, C.R. Landis // *Chem. Ed.: Res. & Pract.* – 2001. – V. 2. – P. 91–104.
- 56 Duarte, D.J.R. Nature of halogen bonding. A study based on the topological analysis of the Laplacian of the electron charge density and an energy decomposition analysis / D.J.R. Duarte, G.L. Sosa, N.M. Peruchena // *J. Mol. Model.* – 2013. – V. 19. – P. 2035–2041.
- 57 Cohen, A.J. Insights into Current Limitations of Density Functional Theory / A.J. Cohen, P. Mori-Sanchez, W. Yang // *Science.* – 2008. – V. 321. – P. 792–794.
- 58 Perdew, J.P. Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry / J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, L.A. Constantin, J. Sun // *Phys. Rev. Letts.* – 2009. – V. 103. – P. 026403.
- 59 Contreras-Garcia, J. NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions / J. Contreras-Garcia, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D.N. Beratan, W. Yang // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – V. 7. – P. 625–632.
- 60 Otero-de-la-Roza, A. Revealing Non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited / A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, J. Contreras-Garcia // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 12165–12172.
- 61 Johnson, E.R. Adsorption of Organic Molecules on Kaolinite from the Exchange-Hole Dipole Moment Dispersion Model / E.R. Johnson, A. Otero-de-la-Roza // *J. Chem. Theory Comput.* – 2012. – V. 8. – P. 5124–5131.
- 62 Hirshfeld, F.L. Electrostatic binding in the first-row AH and A2 diatomic molecules / F.L. Hirshfeld, S. Rzotkiewicz // *Mol. Phys.* – 1974. – V. 27. – P. 1319–1343.
- 63 Tsirelson, V.G. Principles, theory and X-ray diffraction experiments in solid state physics and chemistry / V.G. Tsirelson, R.P. Ozerov – Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1996. – 532p.
- 64 Saleh, G. Revealing Non-covalent Interactions in Molecular Crystals through Their Experimental Electron Densities / G. Saleh, C. Gatti, L.L. Presti, J. Contreras-Garcia // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 15523–15536.
- 65 Saleh, G. Non-covalent interaction via the reduced density gradient: Independent atom model vs experimental multipolar electron densities. / G. Saleh, C. Gatti, L.L. Presti // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 998. – P. 148–163.
- 66 Johansson, M.P. Intramolecular halogen-halogen bonds? / M.P. Johansson, M. Swart // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 11543–11553.
- 67 Saleh, G. NCImilano: an electron-density-based code for the study of Noncovalent interactions / G. Saleh, L. LoPresti, C. Gatti, D. Ceresoli // *J. Appl. Cryst.* – 2013. – V. 46. – P. 1513–1517.
- 68 R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph.D'Arco, M. Llunell, *Crystal06 User's Manual*, University of Torino, Italy, – 2006.
- 69 Hansen, N.K. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. / N.K. Hansen, Ph. Coppens // *Acta Cryst. A.* – 1978. – V. 34. – P. 909–921.
- 70 Protas, J. *MOLDOS97/MOLLY IBM PC-DOS*. University of Nancy, Nancy, 1997.
- 71 A. Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, XD2006. <http://xd.chem.buffalo.edu/> – 2006.

- 72 Stash, A. WinXPRO: a program for calculating crystal and molecular properties using multipole parameters of the electron density / A. Stash, V. Tsirelson // *J. Appl. Cryst.* – 2002. – V. 35. – P. 371–373.
- 73 Stash, A.I. Modern possibilities for calculating some properties of molecules and crystals from the experimental electron density / A.I. Stash, V.G. Tsirelson // *Cryst. Reports.* – 2005. – V. 50, №.2. – P. 177–184.
- 74 Stash, A. WinXPRO: Developing Computer Software for the Accurate Charge Density Studies. Methods and Applications of Computational Chemistry / A. Stash, V. Tsirelson // 5th International Symposium. Kharkiv, Ukraine, 1 – 5 July 2013. – P. 57.
- 75 Stash, A. Developing WinXPRO: a software for determination of the multipole-model-based properties of crystals / A.I. Stash, V.G. Tsirelson. // *J. Appl. Cryst.* – 2014. – V. 47. – P. 2086–2089.
- 76 Cortés-Guzmán, F. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes / F. Cortés-Guzmán, R.F.W. Bader // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – P. 633–662.
- 77 Boyd, R.J. A bond-length-bond-order relationship for intermolecular interactions based on the topological properties of molecular charge distributions / R.J. Boyd, S. C. Choi // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – V. 120, №.1. – P. 80–85.
- 78 Espinosa, E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 285. – P. 170–173.
- 79 Saleh, G. Energetics of Non-covalent interactions from electron and energy density distributions / G. Saleh, C. Gatti, L.L. Presti // *Comput. Theor. Chem.* – 2014. – V. 1053. – P. 53–59.
- 80 Blanco, M.A. Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules / M.A. Blanco, A.M. Pendas, E.J. Francisco // *Theory Comput.* – 2005. – V. 1. – P. 1096–1109.
- 81 Pendas, A.M. A Molecular Energy Decomposition Scheme for Atoms in Molecules / A.M. Pendas, M.A. Blanco, E.J. Francisco // *J. Chem. Theory Comput.* – 2006. – V. 2. – P. 90–102.
- 82 Garcia-Revilla, M. Performance of the Density Matrix Functional Theory in the Quantum Theory of Atoms in Molecules / M. Garcia-Revilla, E. Francisco, A. Costales, A.M. Pendas // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 116. – P. 1237–1250.
- 83 Pendas, A.M. Two-electron integrations in the quantum theory of atoms in molecules / A.M. Pendas, M.A. Blanco, E.J. Francisco // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – P. 4581–4592.
- 84 Pendas, A.M. Two-electron integrations in the quantum theory of atoms in molecules with correlated wave functions / A.M. Pendas, E.J. Francisco, M.A. Blanco // *J. Comput. Chem.* – 2005. – V. 26. – P. 344–351.
- 85 Shields, Z. Directional tendencies of halogen and hydrogen bonds / Z. Shields, J.S. Murray, P. Politzer // *Int. J. Quant. Chem.* – 2010. – V. 110, №. 15. – P. 2823–2832.
- 86 Politzer, P. Perspectives on halogen bonding and other σ -hole interactions: Lex parsimoniae (Occam's Razor) / P. Politzer, K.E. Riley, F.A. Bulat, J.S. Murray // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 998. – P. 2.
- 87 Silvi, B. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions / B. Silvi, A. Savin // *Nature.* – 1994. – V. 371. – P. 683–686.
- 88 Tsirelson, V.G. Determination of the electron localization function from electron density / V.G. Tsirelson, A.I. Stash // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 351. – P. 142–148.

- 89 Bader, R.F.W. Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules / R.F.W. Bader, M.E. Stephens // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97, №. 26. – P. 7391–7399.
- 90 Salvador, P. One- and two-center energy components in the atoms in molecules theory / P. Salvador, M. Duran, I. Mayer // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 1153.
- 91 Popelier, P.L.A. Atom-atom partitioning of intramolecular and intermolecular Coulomb energy / P. L. A. Popelier, D. S. Kosov // *J Chem Phys.* – 2001. – V. 114. – P. 6539–6547.
- 92 Bultinck, P. Electron Delocalization and Aromaticity in linear Polyacenes: Atoms in Molecules multicenter Delocalization Index / P. Bultinck, M. Rafat, R. Ponec, B. van Gheluwe, R. Carbó-Dorca, P. Popelier // *J.Phys.Chem. A.* – 2006. V. 110. – P. 7642–7648.
- 93 Bader, R.F.W. A Green's function for the density / R.F.W. Bader, C. Gatti // *Chem. Phys. Letters.* – 1998. – V. 287. – P. 233–238.
- 94 Bader, R.F.W. Properties of atoms in crystals: dielectric polarization International / R.F.W. Bader, C.F. Matta // *Int. J. Quantum. Chem: Quantum Chem. Symp.* – 2001. – V. 85. – P. 592–607.
- 95 Bader, R.F.W. Properties of atoms in molecules: atomic volumes / R.F.W. Bader, M.T. Carroll, J.R. Cheeseman, C. Chang // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 7968–7979.
- 96 Bertolotti, F. Ab initio modeling in Solid State Chemistry / F. Bertolotti, G. Gervasio, D. Marabello, A.V. Shishkina, A.I. Stash, V.G. Tsirelson // *MSSC 2011. Turin (Italy). September, 2011.* – P. 2.
- 97 Сташ, А.И. Электронная плотность, электростатический потенциал и пространственная организация гетеромолекулярного кристалла гидрооксалата аммония щавелевой кислоты дигидрата по данным прецизионного синхротронного дифракционного эксперимента при 15 К и теоретического расчета / А.И. Сташ, Yu-Sheng Chen, О.В. Ковальчукова, В.Г. Цирельсон // *ИзвАН. Сер. «Химия».* 2013. – № 8. – С. 1752–1763.
- 98 Keith, T.A. AIMALL, Version 12.06.03, 2012. Professional. – <http://aim.tkgristmill.com>.
- 99 Solimannejad, M. Competition and interplay between σ -hole and π -hole interactions: a computational study of 1:1 and 1:2 complexes of nitryl halides (O_2NX) with ammonia / M. Solimannejad, V. Ramezani, C. Trujillo, I. Alkorta, G. Sanchez-Sanz, J. Elguero // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 116. – P. 5199–5206.
- 100 Bauzá, A. Directionality of π -holes in nitro compounds / A. Bauzá, Tiddo J. Mooibroek, A. Frontera // *Chem.Comm.* – 2015. – V. 51, №. 8. – P. 1491–1493.
- 101 Murray, J.S. σ -Holes, π -holes and electrostatically driven interactions / J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, K.E. Riley, P. Politzer // *J. Mol. Mod.* – 2012. – V. 18. – P. 541–548.
- 102 Riley, K.E. Halogen bond tunability II: the varying roles of electrostatic and dispersion contributions to attraction in halogen bonds / K.E. Riley, J.S. Murray, J. Fanfrik, J. Rezac, R.J. Sola, M.C. Concha, F.M. Ramos, P. Politzer // *J. Mol. Model.* – 2013. – V. 19. – P. 4651–4659.
- 103 Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / В.Г. Цирельсон. – М.: Бином, 2010. – 496 с.
- 104 Tsirelson, V.G. Topological definition of crystal structure: determination of the bonded interactions in solid molecular chlorine/ V.G. Tsirelson, P.-F. Zou, T.-H. Tang, R.F.W.Bader // *Acta Crystallogr. A.* – 1995. – V. 51. – P. 143–153.
- 105 Kohout, M. Contribution to the electron distribution analysis. I. Shell structure of atoms / M. Kohout, A. Savin, H. Preuss // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95, №.3. – P. 1928–1942.
- 106 Шишкина, А.В. Характеристика нековалентных взаимодействий в молекулярных кристаллах по данным прецизионного рентгеноструктурного анализа и расчетов методом Кона-Шэма с периодическими граничными условиями: дис. кфнд.хим.наук, РХТУ им.Д.И.Менделеева / А.В. Шишкина. – М., 2013. – 146 с.

- 107 Hunter, G. Conditional probability amplitudes in wave mechanics / G.Hunter // *Int.J.Quant.Chem.* – 1975. – V. 9. – P. 237–242.
- 108 Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *J. Comput. Chem.* – 2012. – V. 33. – P. 580–592.
- 109 Mulliken, R.S. Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents / R.S. Mulliken // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72, №. 1. – P. 600–608.
- 110 Mulliken, R.S. Molecular Compounds and their Spectra. II. / R.S. Mulliken // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74, №. 3. – P. 811–824.
- 111 Mulliken, R.S. Molecular Compounds and their Spectra. III. The Interaction of Electron Donors and Acceptors / R.S. Mulliken // *J. Phys. Chem. Soc.* – 1952. – V. 56, №. 7. – P. 801–822.
- 112 Frei, H. Selective vibrational excitation of the ethylene–fluorine reaction in a nitrogen matrix. I. / H. Frei, G.C. Pimentel // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 78. – P. 3698–3712.
- 113 Legon, A.C. Rotational spectrum of (CH₃)₃PHCl and a comparison of properties within the series of axially symmetric dimers R₃Y...HCl, where Y = N or P and R = H or CH₃ / A.C. Legon, C. A. Rego // *J. Chem. Soc. FaradayTrans.* – 1990. – V. 86. – P. 1915–1921.
- 114 Legon, A.C. Halogen Bonding between Anions and Iodoperfluoroorganics: Solution-Phase Thermodynamics and Multidentate-Receptor Design / A.C. Legon // *Angew. Chem.* – 1999. – V. 111. – P. 2850–2880.
- 115 Legon, A.C. Prereactive Complexes of Dihalogens XY with Lewis Bases B in the Gas Phase: A Systematic Case for the Halogen Analogue B...XY of the Hydrogen Bond B...HX. / A.C. Legon // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – P. 2686–2714.
- 116 Legon, A.C. The Interaction of Water and Dibromine in the Gas Phase: An Investigation of the Complex H₂O...Br₂ by Rotational Spectroscopy and Ab Initio Calculations / A.C. Legon, J.M.A. Thumwood, E.R. Waclawik // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V. 8. – P. 940–950.
- 117 Legon, A.C. π -Electron “Donor–Acceptor” Complexes B...ClF and the Existence of the “Chlorine Bond” / A.C. Legon // *Chem. Eur. J.* – 1998. – V. 4. – P. 1890–1897.
- 118 Cooke, S.A. Pre-reactive Complexes in Mixtures of Water Vapour with Halogens: Characterisation of H₂O...ClF and H₂O...F₂ by a Combination of Rotational Spectroscopy and Ab initio Calculations / S.A. Cooke, G. Cotti, C.M. Evans, J.H. Holloway, Z. Kisiel, A.C. Legon, J.M.A. Thumwood // *Chem. - A. Eur. J.* – 2001. – V. 7, №. 11. – P. 2295–2305.
- 119 Springer, S.D. CMM-RS Potential for Characterization of the Properties of the Halogen-Bonded OC–Cl₂ Complex, and a Comparison with Hydrogen-Bonded OC–HCl / S.D. Springer, L.A. Rivera-Rivera, B.A. McElmurry, Z. Wang, I.I. Leonov, R.R. Lucchese, A.C. Legon, J.W. Bevan // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 116. – P. 1213–1223.
- 120 Millen, D.J. Determination of stretching force constants of weakly bound dimers from centrifugal distortion constants / D.J. Millen // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63. – P. 1477.
- 121 Waclawik, E.R. Halogen nuclear quadrupole coupling in the rotational spectrum of H₃N...ICl as a probe of inter- and intramolecular charge transfer / E.R. Waclawik, A.C. Legon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 4695–4700.
- 122 Townes, C.H. Microwave spectroscopy / C.H. Townes, A.L. Schawlow // McGraw-Hill, New York, – 1955. – P. 225.
- 123 Turner, D.W. Molecular Photoelectron Spectroscopy / D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle // Wiley-Interscience, London, 1970. – Chapter 4. – P. 61–131.

- 124 Clark, T. Halogen bonding: the sigma-hole. Proceedings of "Modeling interactions in biomolecules II", Prague, September 5th-9th, 2005 / T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer // *J. Mol. Model.* – 2006. – V. 13. – P. 291–296.
- 125 Alkorta, I. Charge-Transfer Complexes between Dihalogen Compounds and Electron Donors / I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 9278–9285.
- 126 Ananthavel, S.P. A theoretical study on electron donor-acceptor complexes of Et₂O, Et₂S and Me₃N with interhalogens, I-X (X = Cl and Br) / S.P. Ananthavel, M. Manoharan // *Chem. Phys.* – 2001. – V. 269, №. 1. – P. 49–57.
- 127 Karpfen, A. Theoretical Characterization of the Trends in Halogen Bonding. In *Halogen Bonding: Fundamentals and Applications*, ed. P. Metrangolo and G. Resnati / A. Karpfen // Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2008. – P. 1–16.
- 128 Bartashevich, E.V. Atomic dipole polarization in charge-transfer complexes with halogen bonding / E.V. Bartashevich, V.G. Tcirelson // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 2530–2538.
- 129 Zhang, Y. Charge Redistribution Effect on the Properties of Charge Transfer Complexes H_nR×XY and H_nR×X₂ (X,Y= F, Cl, Br, I; R= O, S, N, P) / Y.Zhang, X.-Z. You // *J. Comput. Chem.* – 2001. – V. 22, №. 3. – P. 327–338.
- 130 Zhang, Y. Systematic Study On Structures and Bondings of the Charge-Transfer Complexes of Ammonia With HX, XY and X₂ (X and Y Are Halogens) / Y. Zhang, C.-Y. Zhao, X.-Z. You // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – V. 101. – P. 2879–2885.
- 131 Zou, J.-W. Ab initio study of the complexes of halogen-containing molecules RX (X=CL, BR, and I) and NH₃: Towards Understanding the Nature of Halogen Bonding and the Electron-Accepting Propensities of Covalently Bonded Halogen Atoms / J.-W. Zou, Y.-J. Jiang, M. Guo, G.-X. Hu, B. Zhang, H.-C. Liuand, Q.-S. Yu // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11, №. 2. – P. 740–751.
- 132 Breneman, C.M. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis / C.M. Breneman, K.B. Wiberg // *J. Comp. Chem.* – 1990. – V. 11, №. 3. – P. 361–373.
- 133 Wang, Y.-H. Theoretical investigation on charge-assisted halogen bonding interactions in the complexes of bromocarbons with some anions / Y.-H. Wang, Y.-X. Lu, J.-W. Zou, Q.-S. Yu // *Int. J. Quantum. Chem.* – 2008. – V. 108. – P. 90–99.
- 134 Барташевич, Е.В. Взаимное влияние нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах с галогенными связями / Е.В. Барташевич, В.Г. Цирельсон // *Успехи химии.* – 2014. – Т. 83, № 12. – С. 1181–1203.
- 135 Alkorta, I. Cooperativity in multiple unusual weak bonds / I. Alkorta, F. Blanco, P.M. Deya, J. Elguero, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quinonero // *Theor.Chem. Acc.* – 2010. – V. 126. – P. 1–2.
- 136 Li, Q. Competition between hydrogen bond and halogen bond in complexes of formaldehyde with hypohalous acids / Q. Li, X. Xu, T. Liu, B. Jing, W. Li, J. Cheng, B. Gong, J. Sun // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 6837–6843.
- 137 Alkorta, I. Interplay of F–H...F Hydrogen Bonds and P...N Pnicogen Bonds / I. Alkorta, G. Sanchez-Sanz, J. Elguero // *J. Phys. Chem. A.*, 2012. – V. 116, №. 36. – P. 9205–9213.
- 138 Li, Q. S...X halogen bonds and H...X hydrogen bonds in H₂CS-XY (XY = FF, ClF, ClCl, BrF, BrCl, and BrBr) complexes: cooperativity and solvent effect / Q. Li, R. Li, Z. Zhou, W. Li., J. Cheng // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – P. 014302.
- 139 Alkorta, I. Competition of Hydrogen Bonds and Halogen Bonds in Complexes of Hypohalous Acids with Nitrogenated Bases / I. Alkorta, F. Blanco, M. Solimannejad, J. Elguero // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 10856–10863.

- 140 Li, Q. Some measures for making halogen bonds stronger than hydrogen bonds in H₂CS-HOX (X = F, Cl, and Br) complexes / Q. Li, B. Jing, R. Li, Z. Liu, W. Li, F. Luan, J. Cheng, B. Gong, J. Sun // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13, №. 6. – P. 2266–2271.
- 141 Parra, R.D. Dimers and trimers of formamidine and its mono-halogenated analogues HNC...HNHX, (X = H, Cl, Br, or I): A comparative study of resonance-assisted hydrogen and halogen bonds / R.D. Parra // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 998. – P. 183–192.
- 142 In Hypervalent Iodine Chemistry. Modern Developments in Organic Synthesis. Series: Topics in Current Chemistry, 224. /Eds. Wirth T.– Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2003. – P. 265.
- 143 Jablonski, M. New Insights into the Early Stages of Nanoparticle Electrodeposition / M. Jablonski, M. Palusiak // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 116. – P. 2322–2329.
- 144 Mohajeri, A. Halogen-hydride interaction between Z-X (Z = CN, NC; X = F, Cl, Br) and H-Mg-Y (Y = H, F, Cl, Br, CH₃) / A. Mohajeri, M. Alipour, M. Mousae // *J. Phys Chem A.* – 2011. – V. 115, №.17. – P. 4457–4466.
- 145 Li, Q. Cooperativity between the halogen bond and the hydrogen bond in H₃N...XY...HF complexes (X, Y=F, Cl, Br) / Q. Li, Q. Lin, W. Li, J. Cheng, B. Gong, J. Sun // *Chem. Phys. Chem.* – 2008. – V. 9, №.15. – P. 2265–2269.
- 146 Grabowski, S.J. Cooperativity halogen bonding effect – Ab initio calculations on H₂CO... (ClF)_n complexes / S.J. Grabowski, E. Bilewicz // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 427. – P. 51–55.
- 147 Li, Q. Cooperative and substitution effects in enhancing strengths of halogen bonds in FCl...CNX complexes / Q. Li, Sh. Ma, X. Liu, W. Li, J.Cheng // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137, №. 8. – P. 084314.
- 148 Zhou, P.-P. Halogen as halogen-bonding donor and hydrogen-bonding acceptor simultaneously in ring-shaped HN...X(Y)...HF (X = Cl, Br and Y = F, Cl, Br) / P.-P. Zhou, W.Y. Qiu, S. Liu, N.Z. Jin // *Complexes. Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 7408–7418.
- 149 Li, Q. Concerted interaction between pnictogen and halogen bonds in XCl-FH₂P-NH₃ (X=F, OH, CN, NC, and FCC) / Q. Li, R. Li, X. Liu, Z. Zhou, W. Li, J. Cheng // *Chem.Phys. Chem.* – 2012. – V. 13, №. 5. – P. 1205–1212.
- 150 DelBene, J.E. Phosphorus As a Simultaneous Electron-Pair Acceptor in Intermolecular P...N Pnictogen Bonds and Electron-Pair Donor to Lewis Acids / J.E. DelBene, I. Alkorta, G. Sanchez-Sanz, J. Elguero // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117, №.14. – P. 3133–3141.
- 151 Zhao, Q. The cooperativity between hydrogen and halogen bond in the XY...HNC...XY (X, Y = F, Cl, Br) complexes / Q. Zhao, D. Feng, J. Hao // *J. Mol. Model.* – 2011. – V. 17, №.11. – P. 2817–2823.
- 152 Bernstein, F.C. The Protein Data Bank: a computer-based archival file for macromolecular structures / F.C. Bernstein, T.F. Koetzle, G.J. Williams, E.E. Meyer Jr., M.D. Brice, J.R. Rodgers, O. Kennard, T. Shimanouchi, M. Tasumi // *J. Mol. Biol.* – 1977. – V. 112, №.3. – P. 535–542.
- 153 Auffinger, P. Halogen bonds in biological molecules / P. Auffinger, F.A. Hays, E. Westhof, P.S. Ho // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* – 2004. – V. 101. – P. 16789–16794.
- 154 Voth, A.R. Halogen bonds as orthogonal molecular interactions to hydrogen bonds / A.R. Voth, P. Khuu, K. Oishi, P.S. Ho // *Nat. Chem.* – 2009. – V. 1. – P. 74–79.
- 155 Voth, A.R. The role of halogen bonding in inhibitor recognition and binding by protein kinases / A.R. Voth, P.S. Ho // *Curr Top Med Chem.* – 2007. – V. 7, №.14. – P. 1336–1348.
- 156 Ouvrard, C. Halogen-bond geometry: a crystallographic database investigation of dihalogen complexes / C. Ouvrard, J.Y. Le Questel, M. Berthelot, C. Laurence // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 2003. – V. 59. – P. 512–526.

- 157 El-Sheshtawy, H.S. Halogen Bonding inside a Molecular Container / H.S. El-Sheshtawy, B.S. Bassil, K.I. Assaf, U. Kortz, W.M. Nau // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. V. 134, №. 48. – P. 19935–19941.
- 158 Lu, Y. Halogen Bonding—A Novel Interaction for Rational Drug Design? / Y. Lu, T. Shi, Y. Wang, H. Yang, X. Yan, X. Luo, H. Jiang, W. Zhu // *J. Med. Chem.* – 2009. – V. 52, №. 9. – P. 2854–2862.
- 159 Lu, Y. Halogen bonding for rational drug design and new drug discovery / Y.Lu, Y.Liu, Z.Xu, H.Li, H.Liu, W.Zhu // *Expert Opin Drug Discov.* – 2012. – V. 7, №. 5. – P. 375–383.
- 160 Lu, Y. Energetic effects between halogen bonds and anion- π or lone pair- π interactions: a theoretical study / Y. Lu, Y. Liu, H. Li, X. Zhu, H. Liu, W. Zhu // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 116. – №. 10. – P. 2591–2597.
- 161 Estarellas, C. Theoretical study on cooperativity effects between anion- π and halogen-bonding interactions / C. Estarellas, A. Frontera, D. Quinero, P.M. Deya // *Chem. Phys. Chem.* – 2011. – V. 12, №. 15. – P. 2742–2750.
- 162 Li, H. Interplay between halogen bonds and π - π stacking interactions: CSD search and theoretical study / H.Li, Y.Lu, Y.Liu, X.Zhu, H.Liu, W.Zhu // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14, №. 28. – P. 9948–9955.
- 163 Lu, Y. Mutual influence between halogen bonds and cation- π interactions: a theoretical study / Y.Lu, Y.Liu, H.Li, X.Zhu, H.Liu, W.Zhu // *Chem. Phys. Chem.* – 2012. – V. 13, №. 8. – P. 2154–2161.
- 164 Gálvez, O. Variation with the intermolecular distance of properties dependent on the electron density in cyclic dimers with two hydrogen bonds / O. Gálvez, P.C. Gómez, L.F. Pacios // *Journal of Chemical Physics.* – 2003. – V. 118. – P. 4878–4895.
- 165 Allen, F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising / F.H. Allen // *Acta Cryst. B.* – 2002. – V. 58. – P. 380–388.
- 166 Allen, F.H. Molecular recognition via lodo nitro and lodo cyano interactions: crystal structures of the 1 : 1 complexes of 1,4-diiodobenzene with 1,4-dinitrobenzene and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) / F.H. Allen, B.S. Goud, V.J. Hoy, J.A.K. Howard, G.R. Desiraju // *Chem. Commun.* – 1994. – V. 23. – P. 2729–2730.
- 167 Lu, Y.-X. A quantitative insight into the ‘amphiphilicity’ of covalently-bonded halogens from ab initio calculations / Y.-X. Lu, J.-W. Zou, Y.-H. Wang, Q.-S. Yu // *J. Mol. Struct.* – 2006. – V. 766. – P. 119–124.
- 168 Ramana, C.V. Click synthesis of isomeric compounds for assessing the efficiency of the bifurcated BrNO₂ synthon / C.V. Ramana, S. Chatterjee, K.A. Durugkar, R.G. Gonnade // *Cryst. Eng. Comm.* – 2009. – V. 11. – P. 143.
- 169 Cristiani, F. Charge-Transfer Complexes between Some S-Methylated Derivatives of 5,5-Dimethyl-2,4-dithiohydantoin and Molecular Diiodine. A UV-Visible, IR, FT-Raman and ¹³C-NMR Study / F. Cristiani, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani // *Heteroat. Chem.* – 1994. – V. 5. – P. 421–430.
- 170 Laurence, C. Structure and molecular interactions of anti-thyroid drugs. Part 3. Methimazole: a diiodine sponge / C. Laurence, M.J. El Ghomari, J.-Y. LeQuestel, M. Berthelot, R. Mokhlisse // *J. Chem. Soc., PerkinTrans.* – 1998. – V. 2. – P. 1545–1552.
- 171 Laurence, C. Lewis Basicity and Affinity Scales: data and measurement / C. Laurence, J.-F. Gal // *John Wiley & Sons Ltd.* – 2010. – P. 490.

- 172 Questel, J.-Y. Le. Halogen-bond interactions: A crystallographic basicity scale towards iodoorganic compounds / J.-Y. Le Questel, C. Laurencea, J. Graton // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – V. 15. – P. 3212–3221.
- 173 Wang, Y. Halogen Bonds in Adenine-5-Bromouracil Complexes / Y. Wang, L. Li, Y. Lu, J. Zou. // *Chin.J.Chem.Phys.* – 2007. – V. 20. – P. 531.
- 174 Syssa-Magale, J.-L. The tailoring of crystal structures via the self-assembly of organic coordination compounds by NI Non-covalent halogen bonds: co-crystals of sterically hindered N-heterocycles and 1,4-diiodo-tetrafluorobenzene / J.-L. Syssa-Magale, K. Boubekeur, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schoellhorn // *Cryst. Eng. Comm.* – 2005. – V. 7. – P. 302–308.
- 175 Syssa-Magale, J.-L. First molecular self-assembly of 1, 4-diiodo-tetrafluoro-benzene and a ketone via (O...I) Non-covalent halogen bonds / J.-L. Syssa-Magale, K. Boubekeur, B. Schollhorn // *J. Mol. Struct.* – 2005. – V. 737. – P. 103–107.
- 176 Ji, B. Symmetrical Bifurcated Halogen Bond: Design and Synthesis / B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – P. 3622–3628.
- 177 Dominiak, P.M. Intermolecular Interaction Energies from Experimental Charge Density Studies. In *Modern Charge-Density Analysis* / C.Gatti and P.Macchi (eds.) – 2012. – P. 387–434.
- 178 Gavezzotti, A. Calculation of lattice energies of organic crystals: the pixel integration method in comparison with more traditional methods / A. Gavezzotti // *Z. Kristallogr.* – 2005. – V. 220. – P. 499.
- 179 Gavezzotti, A. Modeling hydrogen bonded crystals / A.Gavezzotti // *J. Mol.Struct.* – 2002. – V. 615. – P. 5.
- 180 Spackman, M.A. Energies of molecular interactions from Bragg diffraction data / M.A.Spackman, H.P. Weber, B.M. Craven // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 775–782.
- 181 Coppens, P. X-ray charge densities and chemical bonding / P.Coppens // Oxford University Press, New York. – 1997.
- 182 Moszynski, R. Symmetry-adapted perturbation theory for the calculation of Hartree-Fock interaction energies / R. Moszynski, T.G.A. Heijmen, B. Jeziorski // *Mol. Phys.* – 1996. – V. 88. – P. 741–758.
- 183 Gavezzotti, A. Computational Studies of Crystal Structure and Bonding / A. Gavezzotti // *Top. Curr.Chem.* – 2012. – V. 315. – P. 1–32.
- 184 March, N.H. The Thomas-Fermi approximation in quantum mechanics / N.H. March // *Adv. Phys.* – 1957. – V. 6. – P. 1–85.
- 185 Von Weizsacker, C. F. Zur Theorie der Kernmassen / C. F. von Weizsacker // *Z. Phys.* – 1935. – V. 96. – P. 431–458.
- 186 Kirzhnits, D.A. Quantum corrections to the Thomas-Fermi equation / D.A. Kirzhnits // *Soviet Phys. JETP.* – V. 5. – P. 64–72.
- 187 Abramov, Y.A. On the possibility of kinetic energy density evaluation from the experimental electron-density distribution / Y.A. Abramov // *Acta Crystallogr. A.* – 1997. – V. 53. – P. 264–272.
- 188 Mata, I. Effect of an external electric field on the dissociation energy and the electron density properties: The case of the hydrogen bonded dimer HF...HF. / I. Mata, E. Molins, I. Alkorta, E. Espinosa // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 044104.
- 189 Espinosa, E. From weak to strong interactions: a comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H...F-Y systems / E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 5529–5542.

- 190 Mata, I. Relationships between interaction energy, intermolecular distance and electron density properties in hydrogen bonded complexes under external electric fields. / I. Mata, I. Alkorta, E. Espinosa, E. Molins // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 507. – P. 185–189.
- 191 Mata, I. Universal Features of the Electron Density Distribution in Hydrogen-Bonding Regions: A Comprehensive Study Involving H...X (X=H, C, N, O, F, S, Cl, pi) Interactions / I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 2442–2452.
- 192 Nelyubina, Yu.V. Are Halide...Halide Contacts a Feature of Rock-Salts Only? / Yu.V. Nelyubina, M.Yu. Antipin, K.A. Lyssenko // *J. Phys. Chem.* – 2007. – V. 111, № 6. – P. 1091–1095.
- 193 Bushmarinov, I.S. Atomic energy in the 'Atoms in Molecules' theory and its use for solving chemical problems / I.S. Bushmarinov, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin // *Russ. Chem. Rev.* – 2009. – V. 78. – P. 283.
- 194 Borissova, A.O. Estimation of dissociation energy in donor-acceptor complex AuCl x PPh3 via topological analysis of the experimental electron density distribution function / A.O. Borissova, A.A. Korlyukov, M.Y. Antipin, K.A. Lyssenko // *J. Phys. Chem.A.* – 2008. – V. 112. – P. 11519–11522.
- 195 Nelyubina, Yu.V. Anion–anion interactions: their nature, energy and role in crystal formation / Yu.V. Nelyubina, M.Yu. Antipin, K.A. Lyssenko // *Usp.Khim.* – 2010. – V. 79. – P. 195–217.
- 196 Nelyubina, Yu.V. Unexpected "amphoteric" character of the halogen bond: the charge density study of the co-crystal of N-methylpyrazine iodide with I2 / Yu.V. Nelyubina, M.Yu. Antipin, D.S. Dunin, V.Yu. Kotov, K.A. Lyssenko // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 5325–5327.
- 197 Nelyubina, Yu.V. Extremely short halogen bond: the nature and energy of iodine–oxygen interactions in crystalline iodic acid / Yu.V. Nelyubina, M.Yu. Antipin, K.A. Lyssenko // *Mendeleev Commun.* – 2011. – V. 21. – P. 250–252.
- 198 Hathwar, V.R. Halogen Bonding in 2,5-Dichloro-1,4-benzoquinone: Insights from Experimental and Theoretical Charge Density Analysis / V.R. Hathwar, R.G. Gonnade, P. Munshi, M.M. Bhadbhade, T.N. Guru Row // *Cryst.Growth Des.* – 2011. – V. 11. – P. 1855–1862.
- 199 Espinosa, E. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions / E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, E. Molins // *Chem. Phys. Letts.* – 2001. – V. 336. – P. 457–461.
- 200 Vener, M.V. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions / M.V. Vener, A.N. Egorova, A.V. Churakov, V.G. Tsirelson // *J. Comp. Chem.* – 2012. – V. 33. – P. 2303–2309.
- 201 Iogansen, A.V. Direct proportionality of the hydrogen, bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(\text{XH})$ vibration in-infrared spectra / A.V. Iogansen // *Spectrochim. Acta, A.* – 1999. – V. 55. – P. 1585–1612.
- 202 Vener, M.V. Cl...Cl interactions in molecular crystals: insights from the theoretical charge density analysis / M.V. Vener, A.V. Shishkina, A.A. Rykounov, V.G. Tsirelson // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117, №35. – P. 8459–8467.
- 203 Moller, C. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / C. Moller, M.S. Plesset // *Phys. Rev.* – 1934. – V. 46. – P. 618.
- 204 Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, № 4A. – P. 1133–1138.
- 205 Remya, K. Which density functional is close to CCSD accuracy to describe geometry and interaction energy of small non-covalent dimers? A benchmark study using Gaussian09 / K. Remya, C.H. Suresh // *J. Comp. Chem.* – 2013. – V. 34. – P. 1341–1353.

- 206 Mackie, I.D. Approximations to complete basis set-extrapolated, highly correlated non-covalent interaction energies / I.D. Mackie, G.A. Dilabio // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – P. 134318.
- 207 Zhao, Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *Theor. Chem. Acc.* – 2008. – V. 120. – P. 215–241.
- 208 Zhao, Y. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – P. 157–167.
- 209 Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *J. Comput. Chem.* – 2006. – V. 27. – P. 1787–1799.
- 210 Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, Krieg, H. // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – P. 154104.
- 211 Goerigk, L. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions / L. Goerigk, S. Grimme // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 6670–6688.
- 212 Grimme, S. Supramolecular Binding Thermodynamics by Dispersion-Corrected Density Functional Theory / S. Grimme // *Chem. Europ. J.* – 2012. – V. 18, № 32. – P. 9955–9964.
- 213 Chai, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – P. 6615–6620.
- 214 Shishkina, A.V. Electron-density and electrostatic-potential features of orthorhombic chlorine trifluoride / A.V. Shishkina, A.I. Stash, B. Civalleri, A. Ellern, V.G. Tsirelson // *Mendeleev Commun.* – 2010. – V. 20. – P. 161–164.
- 215 Kozuch, S. Halogen Bonds: Benchmarks and Theoretical Analysis / S. Kozuch, J.M.L. Martin // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – P. 1918–1931.
- 216 Shishkina, A.V. Noncovalent Interactions in Crystalline Picolinic Acid N-Oxide: Insights from Experimental and Theoretical Charge Density Analysis / A.V. Shishkina, V.V. Zhurov, A.I. Stash, M.V. Vener, A.A. Pinkerton, V.G. Tsirelson // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13. – P. 816–828.
- 217 Dunning, T.H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90. – P. 1007–1023.
- 218 Peterson, K.A. On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions / K.A. Peterson, B.C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 13877–13883.
- 219 Metz, B. A Small-Core MCDHF-Adjusted Pseudopotential for Tl - Application to TlX (X = F, Cl, Br, I) / B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu // *J. Theor. Chem. Acc.* – 2000. – V. 104. – P. 22.
- 220 Metz, B. Small-core multiconfiguration-Dirac–Hartree–Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO / B. Metz, H. Stoll, M. Dolg // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – P. 2563–2569.
- 221 Peterson, K.A. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13 - 15 elements / K.A. Peterson // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 11099–11112.

- 222 Peterson, K.A. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements / K.A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 11113–11123.
- 223 Glukhovstev, M.N. Erratum: Extension of Gaussian-2 (G2) theory to bromine- and iodine-containing molecules: Use of effective core potentials / M.N. Glukhovstev, M.P. McGrath, L. Radom // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – P. 1878. DOI: 10.1063/1.469712.
- 224 Roos, B.O. Main group atoms and dimmers studied with a new relativistic ANO basisset / B.O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – P. 2851–2858.
- 225 Sadlej, A.J. Medium-size polarized basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties / A.J. Sadlej // *Theor. Chim. Acta.* – 1992. – V. 81. – P. 339–354.
- 226 Hay, P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg / P.J. Hay, W.R. Wadt // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 82. – P. 270–283.
- 227 Roy, L.E. Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials / L.E. Roy, P.J. Hay, R.L. Martin // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – V. 4. – P. 1029–1031.
- 228 Abramov, Yu.A. Chemical bond and fluctuations of the electron density induced by the atomic thermal vibrations / Yu.A. Abramov, V.G. Tsirelson, R.P. Ozerov, A.B. Tovbis // *Rus. J. Phys. Chem.* (Ж. Физич. Химии) – 1992. – V. 66. – P. 1170–1185.
- 229 Reiher, M. Douglas–Kroll–Hess Theory: a relativistic electrons-only theory for chemistry / M. Reiher // *TheorChemAcc.* – 2006. – V. 116. – P. 241–252.
- 230 Schwerdtfeger, P. Relativistic electronic structure theory. Part 2. Applications / P. Schwerdtfeger // Elsevier, Berlin. – 2004. – 804 p.
- 231 Schwerdtfeger, P. Relativistic electronic structure theory. Part 1. Fundamentals / P. Schwerdtfeger // Elsevier, Amsterdam. – 2002. – 258 p.
- 232 Thaller, B. The Dirac equation / B. Thaller // Springer, Berlin Heidelberg NewYork. – 1992.
- 233 Schwabl, F. Quantenmechanik für Fortgeschrittene, 3rd edn. / F. Schwabl // Springer, Berlin Heidelberg NewYork. – 2004. – 414 p.
- 234 van Lenthe E. Relativistic regular two-component Hamiltonians / E van Lenthe, E-J Baerends, JG Snijders // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. – P. 4597–4610.
- 235 van Lenthe E. Relativistic total energy using regular approximations / E van Lenthe, E-J Baerends, JG Snijders // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – P. 9783–9792.
- 236 Douglas, M. Quantum electrodynamical corrections to fine-structure of helium / M. Douglas, N.M. Kroll // *Ann Phys.* – 1974. – V. 82. – P. 89–155.
- 237 Hess, B.A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators / B.A. Hess // *Phys. Rev. A.* – 1986. – V. 33. – P. 3742–3748.
- 238 Wolf, A. The generalized Douglas-Kroll transformation / A. Wolf, M. Reiher, B.A. Hess // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 9215–9226.
- 239 Reiher, M. Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. i. general theory / M. Reiher, A. Wolf // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – P. 2037–2047.
- 240 Barysz, M. Nonsingular two/one-component relativistic Hamiltonians accurate through arbitrary high order in α^2 / M. Barysz, A.J. Sadlej // *Int. J. Quant. Chem.* – 1997. – V. 65. – P. 225–239.

- 241 Barysz, M. Two-component methods of relativistic quantum chemistry: from the Douglas–Kroll approximation to the exact two-component formalism / M. Barysz, A.J. Sadlej // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2001. – V. 573. – P. 181–200.
- 242 Hess, B.A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations / B.A. Hess // *Phys Rev A*. – 1985. – V. 32. – P. 756–763.
- 243 Jansen, G. Revision of the Douglas–Kroll transformation / G. Jansen, B.A. Hess // *Phys. Rev. A*. – 1989. – V. 39. – P. 6016–6017.
- 244 Nakajima, T. The higher-order Douglas–Kroll transformation / T. Nakajima, K. Hirao // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – P. 7786–7789.
- 245 Pyykko, P. Relativistic effects in structural chemistry / P. Pyykko // *Chem. Rev.* – 1988. – V. 88. – P. 563–594.
- 246 Pyykko, P. Relativity and the periodic system of elements / P. Pyykko, J.-P. Desclaux // *Acc. Chem. Res.* – 1979. – V. 12. – P. 276–281.
- 247 Sierraalta, A. The Laplacian of the electronic density at the valence-shell charge concentration (VSCC): A comparative study of effective core potential and full-electron calculations in Mo compounds. II / A. Sierraalta, F. Ruetter // *Int. J. Quant. Chem.* – 1996. – V. 60. – P. 1015–1026.
- 248 Neuhaus, A. Oxo and Nitrido Complexes of Molybdenum, Tungsten, Rhenium, and Osmium. A Theoretical Study / A. Neuhaus, V. Veldkamp, G. Frenking // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – P. 5278–5286.
- 249 Stegmann, R. Theoretical Studies of Organometallic Compounds. V. Alkyne and Vinylidene Complexes of Molybdenum and Tungsten in High-Oxydation States / R. Stegmann, A. Neuhaus, G. Frenking // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 11930–11936.
- 250 Sierraalta, A. Ab initio electronic density-adjusted pseudopotentials / A. Sierraalta, A. Herize // *J. Mol. Structure (Theochem)* – 2000. – V. 529. – P. 173–182.
- 251 Barros, C.L. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties / C.L.Barros, P.J.P.de Oliveira, F.E. Jorge, A.Canal Neto, M. Campos // *Mol. Phys.* – 2010. – V. 108, № 15. – P. 1965–1972.
- 252 Jorge, F.E. Calculations with correlated molecular wave functions: HF, MP2 and DFT calculations on second-row diatomic hydrides / F.E. Jorge, A.Canal Neto, G.G. Camiletti, S.F. Machado // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 064108.
- 253 Campos, C.T. Triple zeta quality basis sets for atoms Rb through Xe: application in CCSD(T) atomic and molecular property calculations Triple zeta quality basis sets for atoms Rb through Xe: application in CCSD(T) atomic and molecular property calculations / C.T. Campos, F.E. Jorge // *Molecular Physics*. – 2013. – V. 111. – P. 167.
- 254 Jorge, F.E. Contracted Gaussian basis sets for Douglas-Kroll-Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties / F.E. Jorge, A.Canal Neto, G.G. Camiletti, S.F. Machado // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 064108. DOI: 10.1063/1.3072360.
- 255 Granovsky, A. Firefly, version 8.1. 2014. [www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html) (accessed 2014)
- 256 A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.6 (2004) / R.A. Kendall, E. Apra, D.E. Bernholdt, E.J. Bylaska, M. Dupuis, G.I. Fann, R.J. Harrison, J. Ju, J.A. Nichols, J.Nieplocha, T.P. Straatsma, T.L. Windus, A.T. Wong // *Computer Phys. Comm.* – 2000. – V. 128. – P. 260–283.

- 257 Bloemink, H.I. Is the Gas-Phase Complex of Ammonia and Chlorine Monofluoride $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ or $[\text{H}_3\text{NCl}]^+\cdots\text{F}^-$? Evidence from Rotational Spectroscopy / H.I. Bloemink, C.M. Evans, J.H. Holoway, A.C. Legon // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 248. – P. 260–268.
- 258 Legon, A.C. Non-reactive interaction of ammonia and molecular chlorine: rotational spectrum of the ‘charge-transfer’ complex H_3NCl_2 / A.C. Legon, D.G. Lister, J.C. Thorn // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1994. – V. 90. – P. 3205–3212.
- 259 Bloemink, H.I. ‘Charge-transfer’ complexes of ammonia with halogens. Nature of the binding in H_3NBrCl from its rotational spectrum / H.I. Bloemink, A.C. Legon, J.C. Thorn // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – V. 91. – P. 781–787.
- 260 Bloemink, H.I. The complex $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{Br}_2$ characterized in the gas phase by rotational spectroscopy / H.I. Bloemink, A.C. Legon // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – P. 876–882.
- 261 Karpfen, A. Charge-Transfer Complexes between NH_3 and the Halogens F_2 , ClF , and Cl_2 : An ab Initio Study on the Intermolecular Interaction / A. Karpfen // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 6871–6879.
- 262 Garcia, A. Density functional studies of the n- σ charge-transfer complexes between NH_3 and BrX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) / A. Garcia, J.M. Elorza, J.M. Ugalde // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2000. – V. 501–502. – P. 207–214.
- 263 Bertolotti, F., The Intermolecular Bonding Features in Solid Iodine / F. Bertolotti, A. V. Shishkina, A. Forni, G. Gervasio, A.I. Stash, V.G. Tsirelson // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – P. 1–20.
- 264 Stoll, H.B. Relativistic energy-consistent pseudopotentials - Recent developments / H.B. Stoll, M. Metz, M. Dolg // *J. Comput. Chem.* – 2002. – V. 23. – P. 767–778.
- 265 Godbout, N. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation / N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer // *Can. J. Chem.* – 1992. – V. 70. – P. 560–571.
- 266 Basis sets. http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/I_basis.txt
- 267 Reiher, M. Relativistic Douglas–Kroll–Hess theory / M. Reiher // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2012. – V. 2. – P. 139–149.
- 268 Congeduti, A. Polarized Raman spectra of a single crystal of iodine / A. Congeduti, M. Nardone, P. Postorino // *Chemical Physics*. – 2000, 256. P. 117–123.
- 269 Boys, S.F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S.F. Boys, F. Bernardi // *Mol. Phys.* – 1970. – V. 19. – P. 553–566.
- 270 Karpfen, A. Charge-Transfer Complexes between the Amines $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_3-n$ ($n = 0-3$) and the ClF Molecule: An ab Initio and Density Functional Study on the Intermolecular Interaction / A. Karpfen // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 2064–2072.
- 271 Zhao, Y. Design of Density Functionals That Are Broadly Accurate for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Nonbonded Interactions / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 5656–5667.
- 272 Zhao, Y. Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use To Test Density Functional Theory / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *J. Chem. Theory. Comput.* – 2005. – V. 1. – P. 415–432.
- 273 Zhao, Y. How well can new-generation density functional methods describe stacking interactions in biological systems? / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 2701–2705.

- 274 Curtiss, L.A. Studies of molecular association in H₂O and D₂O vapors by measurement of thermal conductivity / L.A. Curtiss, D.J. Frurip, M.J. Blander // *Chem. Phys.* – 1979. – V. 71. – P. 2703.
- 275 Paul, G.J.C. Thermodynamics of the association reactions hydroxide + water = (HOHOH)- and methoxy(1-) + methanol = (CH₃OHCH₃) - in the gas phase / G.J.C. Paul, P. Kebarle // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 5184–5189.
- 276 Dalleska, N.F. Stepwise solvation enthalpies of protonated water clusters: collision-induced dissociation as an alternative to equilibrium studies / N.F. Dalleska, K. Honma, P.B. Armentrout // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 12125–12131.
- 277 Dułak, M. Interaction energies in non-covalently bound intermolecular complexes derived using the subsystem formulation of density functional theory / M. Dułak, T.A. Wesolowski // *J. Mol. Model.* – 2007. – V. 13. – P. 631–642.
- 278 D’Oria, E. Cation-Anion Hydrogen Bonds: A New Class of Hydrogen Bonds That Extends Their Strength beyond the Covalent Limit. A Theoretical Characterization / E.D’Oria, J.J. Novoa // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – P. 13114–13123.
- 279 Е.В.Барташевич, И.Д.Юшина, Б.В.Рудаков, П.А.Слепухин, В.Г.Цирельсон. Сб. тез. докл. XVI Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул СПСМ, Иваново, – 2012. – С. 31
- 280 Барташевич, Е.В. Три- и полийодиды комплексного строения продуктов иодциклизации 2-аллилтиохинолина / Е.В.Барташевич, И.Д.Юшина, Е.А.Вершинина, П.А.Слепухин, Д.Г.Ким // *Журн. Структур. Химии.* – 2015. – Вып. 55. – №1. – С. 109–116.
- 281 Batalov, V.I. Crystal structure of (E)-3-(1-iodoethylidene)-2,3-dihydro-[1,4]thiazino- [2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide, C₁₃H₁₁I₄NS / V.I. Batalov, A. Dikhtiarenko, I.D. Yushina, E.V. Bartashevich, D.G. Kim, S. García-Granda // *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures.* – 2014. – V. 229. – P. 195–196.
- 282 Batalov, V.I. Crystal structure of (E)-3-(iodomethylene)-2,3-dihydro-[1,4]oxazino-[2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide – iodine (2:1), [C₁₂H₉INO]I₃·0.5I₂, C₁₂H₉I₅NO / V.I. Batalov, G.D. Kim, A. Dikhtiarenko, Z. Amghouz, E.V. Bartashevich, S. García-Granda // *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures.* – 2014. – V. 229. – P. 211–212.
- 283 Batalov V.I. Crystal structure of 8,10-diiodo-3-(iodomethyl)-2,3-dihydro-[1,4]oxazino- [2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide, [C₁₂H₉I₃NO]·I₃, C₁₂H₉I₆NO / V.I. Batalov, A. Dikhtiarenko, I.D. Yushina, E.V. Bartashevich, D.G. Kim, S. García-Granda // *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures.* – 2014. – V. 229. – P. 213–214.
- 284 Wolters, L.P. Halogen Bonding versus Hydrogen Bonding: A Molecular Orbital Perspective / L.P. Wolters, F.M. Bickelhaupt // *Chemistry Open.* – 2012. – V. 1. – P. 96–105.
- 285 Walsh, R.B. Crystal Engineering through Halogen Bonding: Complexes of Heterocycles with Organic Iodides / R.B. Walsh, C.W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T.W. Hanks, W.T. Pennington // *Crystal Growth & Design.* – 2001. – V. 1, №2. – P. 165–175.
- 286 Darwent, De B. Bond dissociation energies in simple molecules. National Standard Reference Data system. USA. – 1970. – P. 52.
- 287 Tasker, P.W. A calculation of the electronic states of the trihalide anions / P.W. Tasker // *Mol. Phys.* – 1977. – V. 33. – P. 511–518.
- 288 Otsuka, M. Density functional theory calculations of iodine cluster anions: Structures, chemical bonding nature, and vibrational spectra / M. Otsuka, H. Mori, H. Kikuchi, K. Takano // *Comput. Theoret. Chem.* – 2011. – V. 973, № 1–3. – P. 69–75.

- 289 Scheiner, S. Detailed comparison of the pnictogen bond with chalcogen, halogen, and hydrogen bonds / S. Scheiner // *Int. J. Quantum Chem.* – 2013. – V. 113. – P. 1609–1620.
- 290 Kitaura, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation / K.Kitaura, K.Morokuma // *Int. J. Quantum Chem.* – 1976. – V. 10. – P. 325–340.
- 291 K.Morokuma, K.Kitaura, In *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*. Ed.; P. Politzer, D.G. Truhlar, Eds.; Plenum: New York, – 1981. – P. 215.
- 292 Cybulski, S.M. Comparison of Morokuma and perturbation theory approaches to decomposition of interaction energy. $(\text{NH}_4)^+ \dots \text{NH}_3$. / S.M. Cybulski, S. Scheiner // *Chem. Phys. Lett.* 1990. – V. 166, №1. – P. 57–64.
- 293 Stone, A.J. Are Halogen Bonded Structures Electrostatically Driven? / A.J. Stone // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 7005–7009.
- 294 Adhikari, U. Preferred Configurations of Peptide-Peptide Interactions / U. Adhikari, S. Scheiner // *J. Phys. Chem.* – 2013. – V. 117. – P. 489–496.
- 295 Davidson, E.R. N-representability of the electron pair density / E.R.Davidson // *Chem. Phys. Lett.* 1995. – V. 246. – P. 209–213.
- 296 Pendas, A.M. Beyond Standard Charge Density Topological Analysis / A.M. Pendas, M. Kohout, M.A. Blanco, E.J. Francisco // *Modern Charge-Density Analysis*, (Eds. C.Gatti and P.Macchi) – 2012. – P. 303–358.
- 297 Pendas, A.M. Binding Energies of First Row Diatomics in the Light of the Interacting Quantum Atoms Approach / A.M. Pendas, E.J. Francisco, M.A. Blanco // *J. Phys. Chem.A.* – 2006. – V. 110. – P. 12864–12869.
- 298 Pendas, A.M. Chemical Fragments in Real Space: Definitions, Properties, and Energetic Decompositions / A.M. Pendas, M.A. Blanco, E.J. Francisco // *J Comput Chem.* – 2007. – V. 28. – P. 161–184.
- 299 Stone, A.J. Charge-transfer in Symmetry-Adapted Perturbation Theory / A.J. Stone, A.J. Misquitta // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 473. – P. 201–205.
- 300 Madzhidov, T.I. The Nature of the Interaction of Organoselenium Molecules with Diiodine / T.I. Madzhidov, G.A. Chmutova, A.M. Pendas // *J. Phys. Chem.A.* – 2011. – V. 115. – P. 10069–10077.
- 301 Madzhidov, T.I. The nature of hydrogen bonds with divalent selenium compounds / T.I. Madzhidov, G.A. Chmutova // *Theochem.* – 2010. – V. 959. – P. 1–7.
- 302 Koch, W. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* / W. Koch, M. C. Holthausen // Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, – 2001. – P. 446
- 303 Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
- 304 Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 13244–13249.
- 305 Muller, A.M.K. Explicit Approximate Relation Between Reduced Two- and One-Particle Density Matrices, *Physics Letters.* – 1984. – 105A, – P. 446–452.
- 306 Levchenkov, D.V. Molecular structures of trinitromethane derivatives / D.V. Levchenkov, A.B. Kharitonkin, & V. A. Shlyapochnikov // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – V. 50. – P. 385–389.
- 307 Shlyapochnikov, V.A. The spectra and structures of halogen derivatives of trinitromethane / V. A. Shlyapochnikov, A. A. Fainzil'berg, S. S. Novikov // *Izv. Akad. Nauk SSSR* – 1961. – V. 3. – P. 519–520.

- 308 Dorofeeva, O. The structure of the 1,3,5-tribromo-, 1,3,5-trichloro-, and 1,3,5-trimethyl-2,4,6-trinitrobenzene molecules according to gas electron diffraction data and quantum-mechanical calculations / O.Dorofeeva, Y.Vishnevskii, I.Shishkov, L.Vilkov // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – V.79, № 11. – P. 1814–1820.
- 309 Shishkov, I.F. Electron diffraction study of meta- and para-fluoronitrobenzene using results from quantum chemical calculations. Trends in the carbon-halogen bond length found in ortho-, meta- and para-halonitrobenzenes (Halo = F, Cl, Br, I) / I. Shishkov, L. Khristenko, S. Samdal et al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2004. – V. 693, № 1–3. – P. 133–140.
- 310 Tognetti, V. On the physical role of exchange in the formation of an intramolecular bond path between two electronegative atoms / V. Tognetti, L. Joubert // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138. – P. 024102.
- 311 Shishkina, A.V. Electron-Density and Electrostatic-Potential Features of Orthorhombic Chlorine Trifluoride / A.V. Shishkina, A.I. Stash, B. Civalleri, A. Ellern, V.G. Tsirelson // *Mendeleev Commun.* – 2010. – V. 20. – P. 161–164.
- 312 Tsirelson, V.G. The experimental and theoretical QTAIMC study of the atomic and molecular interactions in dinitrogen tetroxide / V.G. Tsirelson, A.V. Shishkina, A.I. Stash, S. Parsons // *Acta Cryst.* – 2009. – V. B65. – P. 647–658.
- 313 Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii / A. Bondi // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – P. 441. Doi:10.1021/j100785a001.
- 314 Мак-Вини, Р. Квантовая механика молекул / Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф. – М.: Мир, – 1972. – 380 С.
- 315 Gatti, C. Chemical Information from the Source Function / C.Gatti, F.Cargnoni, L.Bertini // *J. Comput. Chem.* – 2003. – V. 24, №4. – P. 422–436.
- 316 Farrugia, L.J. On the Interpretation of the Source Function / L.J. Farrugia, P.Macchi // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – V. 113. – P. 10058–10067.
- 317 Cioslowski, J. Covalent Bond Orders in the Topological Theory of Atoms in Molecules / J. Cioslowski, S.T. Mixon // *J.Am. Chem. Soc.* – 1991. – V.113. – P. 4142–4148.
- 318 Fradera, X. The Lewis model and beyond / X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – V. 103. – P. 304–314.
- 319 Bader, R. F. W. Electron Delocalization and the Fermi Hole / R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K.E. Laidig, P. Speers // *J.Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 4959.
- 320 Poater, J. On the electron-pair nature of the hydrogen bond in the framework of the atoms in molecules theory / J. Poater, X. Fradera, M. Solà, M. Duran, S. Simon // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 369. – P. 248–255.
- 321 Firme, C.L. Electronic Nature of Planar Cyclobutenyl Dication Derivatives / C.L. Firme, O.A.C. Antunes, P.M. Esteves // *J. Phys. Chem. A*. – 2007. – V. 111, №46. – P. 11904–11907.
- 322 Solimannejad, M. Structural and Thermodynamic Characteristics of the Exosite Binding Pocket on the Human BACE1: A Molecular Modeling Approach / M.Solimannejad, M.Malekani, I.Alkorta // *J. Phys.Chem. A*. – 2010. – V.114. – P.10261–10269.
- 323 Batalov, V.I. Heterocyclization of 8-(2-methyl-prop-2-enylsulfanyl)quinoline using electrophilic reagents / V.I. Batalov, D.G. Kim, P.A. Slepukhin // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2013. – V. 49, № 7. – P. 1092–1096
- 324 Kim, D.G. Synthesis and halocyclization of 2-alkenylthioquinolines / Kim, D.G. // *Chem Heterocycl Compd.* – 2008. – V. 44, № 11. – P. 1355–1358.

- 325 Bartashevich, E.V. Complex structure tri- and polyiodides of iodocyclization products of 2-allylthioquinoline / E.V. Bartashevich, I.D. Yushina, E.A. Vershinina, P.A. Slepukhin, D.G. Kim // *J. Struct. Chem.* – 2014. – V. 55, №1. – P. 112–119.
- 326 Bartashevich, E.V. The N...I halogen bond in substituted pyridines as viewed by the source function and delocalization indices / E.V. Bartashevich, E.A. Troitskaya, V.G. Tsirelson // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 601. – P. 144–148.
- 327 Черновьянц, М.С. Органические комплексы иода: структурное и функциональное многообразие / М.С. Черновьянц, И.В.Бурькин. // *Изв. АН. Серия химическая.* – 2009. – V. 58, №. 9. – С. 1716–1728.
328. Ghada, J. Synthesis, Structural Characterization, and Computational Studies of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides / J.Ghada // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 44. – P. 8617–8627.
329. Annalisa, M. Structural and DFT Studies of Dibromine and Diiodine Adducts of a Sulfur-Rich Thiocarbonyl / M.Annalisa // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – P. 2373–2380.
12. Peter, J. Self-assembly of halogen adducts of ester and carboxylic acid functionalised 1,3-dithiole-2-thiones / J.Peter // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – P. 989–995.
331. Massimiliano, A. Reactions Between Chalcogen Donors and Dihalogens Interalogens: Typology of Products and Their Characterization by FT-Raman Spectroscopy / A. Massimiliano, M. Carla Aragoni // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – P. 134.
332. Constantinos, D. Synthesis and Characterization of (PTU)I₂ (PTU . 6-n-propyl-2-thiouracil) and (CMBZT)I₂ (CMBZT. 5-chloro-2 mercaptobenzothiazole) / D.Constantinos // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – P. 1635–1640.
333. Philip, D.B. Further structural motifs from the reactions of thioamides with diiodine and the interhalogens iodine monobromide / D.B.Philip // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – P. 3106–3112..
334. Vasiliki, D. Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides / D.Vasiliki, K. Sotiris // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – P. 1718–1728.
335. Lu, F.L. New Preparation of 5-(Alkylthio)-1,2-dithiole-3-thiones and a Highly Functionalized 1,3-Dithiole-2-thione / F.L. Lu., M. Keshavarz-K // *Chem. Phys. Lett.* – 1967. – V. 100. – P. 1413–1419.
336. Tamilselvi, A. Interaction of heterocyclic thiols-thiones eliminated from cephalosporins with iodine and its biological implications / A.Tamilselvi, M.Govindasamy // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – P. 3692–3697.
337. Cristiani, F. Charge Transfer Complexes of Benzoxazole- 2(3H)-Thione And Benzoxazole-2(3H)-Selone With Diiodine: X-Ray Crystal Structure Of Benzoxazole-2(3H)-ThioneBis(Diiodine) / F.Cristiani, F.A.Devillanova // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – P. 2937– 2943.
- 338 Tebbe, K.-F. Untersuchungen an Polyhalogeniden. XXVII. Über Tetra(n-propyl)ammoniumpolyiodide (n-Pr₄N)I_n mit n = 3, 5, 7: Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines Triiodids (n-Pr₄N)I₃, eines Pentaiodids (n-Pr₄N)I₅ und eines Heptaiodids (n-Pr₄N)I₇ / K.-F. Tebbe, T. Gilles // *Z.Anorg.Allg.Chem.* – 1996. – V. 622. – P. 1587–1593.
- 339 Tebbe, K.-F. Über das Dimethyl(n-propyl)phenylammoniumtriiodid n-PrMe₂PhNI₃ und die Reihe der Dimethyl(isopropyl)phenylammoniumpolyiodide i-PrMe₂PhNI_x mit x = 3, 5, 7, 8, 9 / K.-F. Tebbe, R. Loukili // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624. – P. 1175–1186.
- 340 Aragoni, M.C. Anti-Thyroid Drug Methimazole: X-ray Characterization of Two Novel Ionic Disulfides Obtained from Its Chemical Oxidation by I₂ / M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A.

- Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 4538–4539.
- 341 Shibaeva, R.P. Molecular Conductors and Superconductors Based on Trihalides of BEDT-TTF and Some of Its Analogues / R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 5347–5378.
- 342 Wu, P. Crystal structure and physical properties of (TTM-TTF)-I₂. *Bull / P. Wu, T. Mori, T. Enoki // Chem. Soc. Jpn.* – 1986. – V. 59. – P. 127–132.
- 343 Ким, Д.Г. Галогенциклизация 8-аллилтиохинолина / Д.Г. Ким // *Химия гетероцикл. соед.* – 1997. – № 8. – С. 1133–1135.
- 344 Ким, Д.Г. О механизме галогенциклизации 8-аллилтиохинолинов / Д.Г. Ким // *Известия Челябинского научного центра.* – 2001. – Вып. 3, № 12. – С. 56–59.
- 345 Jones, G. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds (Химия гетероциклических соединений) / G. Jones // Quinolines.* – 1991. – 898 p.
- 346 Kusama, H. Theoretical study of quinolines-I₂ intermolecular interaction and implications on dye-sensitized solar cell performance / H. Kusama, H. Sugihara // *J. Comput. Chem.* – 2005. – V. 26. – P. 1372–1382.
- 347 Thomas, A. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94, Halgren / A. Thomas // *J. Comp. Chem.* – 1996. – P. 490–519.
- 348 Vainio, M.J. Generating conformer ensembles using a multiobjective genetic algorithm / M.J. Vainio, M.S. Johnson // *Journal Chem. Inform. Modeling.* – 2007. – V. 47. – P. 2462 – 2474.
- 349 O'Boyle, N.M. Confab – Systematic generation of diverse low-energy conformers / N.M. O'Boyle, T. Vandermeersch, C.J. Flynn, A.R. Maguire, G.R. Hutchison // *Journal of Cheminformatics.* – 2011. – V. 3. – P. 8.
- 350 Kolossvary, I. Compare Conformer: A Program for the Rapid Comparison of Molecular Conformers Based on Interatomic Distances and Torsion Angles / I. Kolossvary, W.C. Guida // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1992. – V. 32, № 3. – P. 191–199.
- 351 Lu, Y.-X. Bifurcated halogen bonds: An ab initio study of the three-center interactions / Y.-X. Lu, J.-W. Zou, Y.-H. Wang, Q.-S. Yu // *J. Mol. Struct.* – 2006. – V. 779. – P. 139–142.
- 352 Ji, B. Symmetrical Bifurcated Halogen Bond: Design and Synthesis / B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – P. 3622–3628.
- 353 Shi, Q.-C. Understanding the magnitude and origin of bidentate charge-assisted halogen bonds of halo-perfluorocarbons and halo-hydrocarbons with halide anions / Q.-C. Shi, Y.-X. Lu, J.-C. Fan, J.-W. Zou, Y.-H. Wang // *J. Mol. Struct.* – 2008. – V. 853. – P. 39–44.
- 354 Matta, C.F. Understanding and Interpreting Molecular Electron Density Distributions / C.F. Matta, R.J. Gillespie // *J. Chem. Educ.* – 2001. – V. 79, № 9. – P. 1141–1152.
- 355 Bader, R.F.W. Properties of atoms in molecules: Magnetic susceptibilities / R.F.W. Bader, T.A. Keith // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. – P. 3683–3693.
- 356 Bader, R.F.W. Properties of atoms in molecules: Transition probabilities / R.F.W. Bader, D. Bayles, G.L. Heard // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 10095–10105.
- 357 Matta, C.F. How Dependent are Molecular and Atomic Properties on the Electronic Structure Method? Comparison of Hartree-Fock, DFT, and MP2 on a Biologically Relevant Set of Molecules / C.F. Matta // *J. Comput. Chem.* – 2010. – V. 31. – P. 1297–1303.
- 358 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.

- 359 Gobel, M. Chlorotrinitromethane and its exceptionally short carbon–chlorine bond / M.Gobel, B.H.Tchitchanov, J.S.Murray, P.Politzer, T.M.Klapotke // *Nature Chemistry*. – 2009. – V.1. – P. 229–235.
- 360 Klapotke, T.M. Halogenotrinitromethanes: A Combined Study in the Crystalline and Gaseous Phase and Using Quantum Chemical Methods / T.M. Klapotke, B.Krumm, R. Moll, S.F. Rest, Y.V.Vishnevskiy, C. Reuter, H.-G. Stammler, N.W. Mitzel // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 12962 – 12973.
- 361 Golovina, N. I. Crystal structure of iodotrinitromethane / N. I. Golovina, L. O. Atovmyan // *J. Struct. Chem.* – 1966. – V. 7. – P. 230–233.
- 362 Will, W. Hexanitroethane. Über das Hexanitro-äthan in *Chemische Berichte* / Will, W. // *Chem. Ber.* – 1914. – V. 47. – P. 961–965.
- 363 Петров, В.М. Электронографическое и квантово-химическое исследование строения молекулы 2-нитробензолсульфонилхлорида/ В.М.Петров, Н.И.Гиричева, Г.В.Гиричев, А.В.Бардина, В.Н.Петрова, С.Н. Иванов // *Журн. структур. химии*. – 2011. – Вып. 51. – №1. – С.65–73.
- 364 Туровцев, В.В. Электронное строение н-мононитроалкильных радикалов / В.В. Туровцев, Ю.Д.Орлов // *Хим. Физика*. – 2014. – Т. 33, № 1. – С. 3–9.
- 365 Gatti, C. TOPOND-98: an electron density topological program for systems periodic in N (N=0-3) dimensions / C. Gatti // *User's Manual, CNR-ISTM, Milano*. – 1999.
- 366 Otero-de-la-Roza, A. Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited / A.Otero-de-la-Roza, J. Contreras-Garcia, E.R. Johnson // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P.12165–12172.
- 367 Bader, R. F. W. Virial field relationship for molecular charge distributions and the spartial partitioning for molecular properties / R. F. W. Bader, P. Beddall // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – P. 3320–3329.
- 368 Tsirelson, V. Quantitative analysis of the electrostatic potential in rock-salt crystals using accurate electron diffraction data / V. Tsirelson, A. Avilov, G. Lepeshov, A.Kulygin, J. Stahn, U. Pietsch, J.C.H. Spence // *J. Phys. Chem.* – 2001. – V. 105. – P. 5068–5074.
- 369 Zhurova, E.A. Topological analysis of electrostatic potential in SrTiO₃ / E. A. Zhurova, J. Zuo, V.G. Tsirelson // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2001. – V. 62. – P. 2143–2146.
- 370 Bader, R. F. W. Properties of Atoms In Molecules: Magnetic Susceptibilities / R. F. W. Bader, T.A. Keith // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. – P. 3683–3693.
- 371 van Tamelen, E. The Malonic Ester Reaction with 1-Halo-nitroparaffins / E.van Tamelen, G.van Zyl // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. 71, № 3. – P. 835–837. Doi: 10.1021/ja01171a020.
- 372 Gobel, M. Energetic Materials Containing The Trinitromethyl Pseudohalide Functionality / M.Gobel // *Dissertation, Der Ludwig-Maximilians-Universität München*. – 2009.
- 373 Shidlovskaya, A.N. / A.N. Shidlovskaya, Ya.K. Syrkin, S.S. Novikov, A.A. Fainzil'berg, V.V. Sevost'yanova, V.I. Gulevskaya // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. – 1960. – V. 132. – P. 1367–1377.
- 374 T.E. Levow, Union Carbide Corporation. Novel organofunctional silicon compounds Substituted with Halogen and Process for making same. US Patent 3694480, 1972
- 375 Golovina, N.I X-ray structural study of the potassium salt of nitroform (trinitromethane) / N.I.Golovina, L.O.Atovmyan // *Zh. Strukt. Khim.* – 1966. – V. 7. – P. 235.
- 376 Dakhis, M.I. / M.I.Dakhis, A.A.Levin, V.A.Shlyapochnikov // *Zh. Strukt. Khim.* 1971. – V. 14. – P. 162.

- 377 Новиков, С.С. Химия алифатических и ациклических нитросоединений / С.С.Новиков, Г.А.Швехгеймер, В.В.Севостьянова, В.А.Шляпочников. – М.: «Химия», 1974. – 416 с.
- 378 Macbeth, A. The labile nature of the halogen atoms in substituted nitromethanes / A.Macbeth, D.Pratt // *J.Chem.Soc.* – 1921. – V. 119. – P. 1356–1361.
- 379 Jablonski, M. The halogen...oxygen interaction in 3-halogenopropenal revisited – The dimer model vs. QTAIM indications / M. Jablonski, M. Palusiak. // *Chemical Physics.* – 2013. – V. 415. – P. 207–213.
- 380 Murray, J.S. σ -Holes, π -Holes and Electrostatically-Driven Interactions / J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, K.E. Riley, P. Politzer // *J. Mol. Mod.* – 2012. – V. 18. – P. 541–548.
- 381 Tsirelson, V.G. Critical points in a crystal and procrystal / V.G. Tsirelson, Yu. A. Abramov, V.E. Zavodnik, A.I. Stash, E.L. Belokoneva, J. Stahn, U. Pietsch, D. Feil // *Structural Chem.* – 1998. – V. 9. – P. 249–254.
- 382 Kloo, L. On the Intra- and Intermolecular Bonding in Polyiodides / L. Kloo, J. Rosdahl, P.H. Svensson // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – P. 1203–1209.
- 383 Svensson, P.H. A vibrational spectroscopic, structural and quantum chemical study of the triiodide ion / P.H. Svensson, L. Kloo // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – P. 2449–2455.
- 384 Kupper, F.C. Commemorating Two Centuries of Iodine Research: An Interdisciplinary Overview of Current Research / F.C.Kupper, M.C.Feifers, B.Olofsson, T.Kaiho, S.Yanagida, M.B.Zimmermann, L.J.Carpenter, G.W.Luther III, Z.Lu, M.Jonsson, L.Kloo // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 11598–11620.
- 385 Bayse, C.A. Is Halogen Bonding the Basis for Iodothyronine Deiodinase Activity? / C.A. Bayse, E.R. Rafferty // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, №. 12. – P. 5365–5367.
- 386 Mele, A. A Halogen-Bonding-Based Heteroditopic Receptor for Alkali Metal Halides / A.Mele, P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati // *J.Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, №. 43. – P. 14972–14973.
- 387 Haynes, A. Promotion of Iridium-Catalyzed Methanol Carbonylation: Mechanistic Studies of the Cativa Process / A. Haynes, P.M. Maitlis, G.E. Morris, G.J. Sunley, H. Adams, P.W. Badger, C.M. Bowers, D.B. Cook, P.I.P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T.R. Griffin, M. Payne, J.M. Pearson, M.J. Taylor, P.W. Vickers, R.J. Watt // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 2847–2861.
- 388 Sunley, G.J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium The process for the manufacture of acetic acid / G.J. Sunley, D.J. Watson // *Catal. Today.* – 2000. – V. 58. – P. 293–307.
- 389 McIndoe, J.S. Studies of polyhalide ions in aqueous and Non-aqueous solution by electrospray mass spectrometry / J.S. McIndoe, D.G. Tuck // *Dalton Trans.* – 2003. – P. 244–248.
- 390 Collins, K.D. Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure / K.D. Collins // *Biophys. J.* – 1997. – V. 72. – P. 65–76.
- 391 Kabir, S.R. Hyper-Mobile Water Is Induced around Actin Filaments / S.R. Kabir, K.Yokoyama, K. Mihashi, T. Kodama, M. Suzuki // *Biophys. J.* – 2003. – V. 85. –P. 3154–3161.
- 392 Tanida, T. Dependence of EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) Parameters of Iodide Anions in Various Solvents upon a Solvent Parameter / T. Tanida, I. Watanabe // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. – V. 73. – P. 2747–2752.
- 393 Reichardt, C. Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität / C. Reichardt // *Angew. Chem.* – 1965. – V. 77. – P. 30 – 40.
- 394 Kosower, E.M. The Effect of Solvent on Spectra. III. The Use of ρ -Values in Connection with Kinetic Data / E.M. Kosower // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – P. 3267–3270.

- 395 Mooney, R.C.L. The Configuration of the Triiodide Group in Ammonium Triiodide Crystals / R.C.L. Mooney // *Z. Kristallogr.* – 1935. – V. 90. – P. 143–150.
- 396 Svensson, Per H. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems / Per H. Svensson, L. Kloo // *Chemical Reviews.* – 2003. – V. 103, № 5. – P. 1649–1684.
- 397 O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Gratzel // *Nature.* – 1991. – V. 353. – P. 737 – 740.
- 398 Landrum, G.A. Bonding in the trihalides (X₃⁻), mixed trihalides (X₂Y⁻) and hydrogen bivalides (X₂H). The connection between hypervalent, electron-rich three-center, donor-acceptor and strong hydrogen bonding / G.A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 3605–3613.
- 399 Tebbe, K.-F. Das bisher iodreichste Polyiodid: Herstellung und Struktur von Fc₃I₂₉ / K.-F. Tebbe, R. Buchem // *Angew. Chem.* – 1997. – V. 109. – №. 12. – P. 1403 – 1405.
- 400 Tebbe, K.-F. The Most Iodine-Rich Polyiodide Yet: Fc₃I₂₉ / K.-F. Tebbe, R. Buchem // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – V. 36. – P. 1345–1346.
- 401 Tebbe, K.-F. In Homoatomic Rings, Chains and macromolecules of main-group elements (Ed.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam. – 1977. – P. 551–606.
- 402 Immel, S. The Hydrophobic Topographies of Amylose and its Blue Iodine Complex / S. Immel, F.W. Lichtenthaler // *Starch/Staerke.* – 2000. – V. 52. – P. 1–8.
- 403 Teitelbaum, R.C. A Resonance Raman/Iodine Mossbauer Investigation of the Starch-Iodine Structure. Aqueous Solution and Iodine Vapor Preparations / R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – P. 3322–3328.
- 404 Kahr, B. Herapathite / B. Kahr, J. Freudenthal, S. Phillips, W. Kaminsky // *Science.* – 2009. – V. 324. – №. 5933. – P. 1407.
- 405 Wojciechowski, R. High-pressure Raman study of the charge ordering in α - (BEDT-TTF)₂ I₃ / R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi, A. Kawamoto // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 224105-1–224105-11.
- 406 Tothadi, S. Designing ternary cocrystals with hydrogen bonds and halogen bonds / S. Tothadi, G.R. Desiraju // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 7791–7793.
- 407 Novoa, J.J. Structure and stability of the X₃⁻ systems (X = fluoride, chloride, bromide, iodide) and their interaction with cations / J.J. Novoa, F. Mota, S. Alvarez // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1988. – V. 92, № 23. – P. 6561–6566.
- 408 Groenewald, F. Extensive theoretical investigation: Influence of the electrostatic environment on the I₃...I₃ anion-anion interaction / F. Groenewald, C. Esterhuysen, J. Dillen // *Theor. Chem. Acc.* – 2012. – V. 131. – P. 1281.
- 409 Groenewald, F. Computational study of anion-anion intermolecular interactions between ions in the gas phase, solution and solid state. Thesis for the degree MS in Chemistry at the University of Stellenbosch. – 2012. – 144 p.
- 410 Mittag, H. Raman spectroscopic investigation of N-alkylurotropinium polyiodides / H. Mittag, H. Stegemann, H. Fullbier. / *J. of Raman Spectroscopy.* – 1989. – V. 29. – P. 251–255.
- 411 Колесов, Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, – 2009. – 186 с.
- 412 Deplano, P. Structural and Raman spectroscopic studies as complementary tools in elucidating the nature of the bonding in polyiodides and in donor-I₂ adducts / P. Deplano, J.R. Ferraro, M.L. Mercuri, E.F. Trogu // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1999. – V. 188. – P. 71–95.

- 413 Deplano, P. On the Use of Raman Spectroscopy in the Characterization of Iodine in Charge-Transfer Complexes / P. Deplano, F.A. Devillanova, J.R. Ferraro, F. Isaia, V. Lippolis, M.L. Mercuri // *Applied Spectroscopy*. – 1992. – V. 46. – P. 1625–1629.
- 414 Demartin, F. Conductivity, FT-Raman spectra, and X-ray crystal structures of two Novel $[D_2I]_n$ ($n = 3$ and $D = N$ -methylbenzothiazole-2(3H)-selone; $n = 7$ and $D = N$ -methylbenzothiazole-2(3H)-thione) iodonium salts. First example of $I \cdot 3I_2$ heptaiodide / F. Demartin, P. Deplano, F.A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani // *Inorganic Chemistry*. – 1993. – V. 32. – P. 3694–3699.
- 415 Kazheva, O.N. Molecular and crystal structure and stability of triiodides of quinolinium derivatives / O.N. Kazheva, G.V. Shilov, O.A. D'yachenko, M.S. Chernov'yants, Yu.A. Kirsanova, E.O. Lykova, I.E. Tolpygin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – V. 52, №. 4. – P. 562–566.
- 416 Chernov'yants, M. S. Spectroscopic and structural investigation of interaction product of 8-mercaptoquinoline with molecular iodine / M.S. Chernov'yants, Z.A. Starikova, A.O. Karginova, T.S. Kolesnikova, A.Yu Tereznikov // *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2013. – V. 115. – P. 861–865.
- 417 Chernov'yants, M.S. Spectroscopic and structural study of novel interaction product of pyrrolidine-2-thione with molecular iodine. Presumable mechanisms of oxidation / M.S. Chernov'yants, Igor V. Burykin, Zoya A. Starikova, Alexander Yu. Tereznikov, Tatiana S. Kolesnikova // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – V. 1047. – P. 204–208.
- 418 Kirsanova, Yu. A. Electrophoretic Determination of Phenyl and p-Bromophenyl Substituted 1H,2H,3H,4H-pyrido[4,3-d]pyrimidinium Diiodobromides / Yu.A. Kirsanova, M.S. Chernov'yants, I.V. Burykin // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68, №. 11. – P. 977–980.
- 419 Abate, A. Dimensional encapsulation of $I \cdots I_2 \cdots I$ in an organic salt crystal matrix / Anton A. Abate, M. Brischetto, G. Cavallo, M. Lahtinen, P. Metrangolo, T. Pilati, S. Radice, G. Resnati, K. Rissanene, G. Terraneo // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 2724–2726.
- 420 Вершинина, Е.А. Тандемные реакции при иодировании 2-(2-бромаллил)тиохинолина / Е.А. Вершинина, Д.Г. Ким, П.А. Слепухин // *Химия Гетероцикл. Соед.* – 2010. – №11. – С.1739–1741.
- 421 Cambridge Structural Database. Version 5.35. University of Cambridge, UK <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>. The Cambridge Structural Database. 2013. www.ccdc.cam.ac.uk/webcsd (accessed 2014).
- 422 Cheng, Y-J. Novel sheet-like supramolecular architectures constructed from infinite hydrogen-bonded, protonated adenine–water–halide and polyiodide ribbons / Ya-Jun Cheng, Zhe-Ming Wang, Chun-Sheng Liao, Chun-Hua Yan. // *New J.Chem.* – 2002. – V. 26. – P. 1360–1364.
- 423 Privalov, T. A Study of the Interactions between I/I_3^- Redox Mediators and Organometallic Sensitizing Dyes in Solar Cells / T. Privalov, G. Boschloo, A. Hagfeldt, P.H. Svensson, L. Kloo // *J.Phys.Chem.C*. – 2009. – V. 113. – P. 783–790.
- 424 Leung, P.C.W. Novel structural modulation in the ambient-pressure sulfur-based organic superconductor .beta.-(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$: origin and effects on its electrical conductivity / P.C.W. Leung, T.J. Emge, M.A. Beno, H.H. Wang, J.M. Williams, V. Petricek, P. Coppens // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 6184–6191.
- 425 Kobayashi, H. Electronic band structure and superconducting transition of κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ / H. Kobayashi, K. Kawano, T. Naito, A. Kobayashi // *J. Mater. Chem.* – 1995. – V. 5. – P. 1681–1687.
- 426 Beno, M.A. Synthesis and structure of .zeta.-(BEDT-TTF) $_2$ (I $_3$)(I $_5$) and (BEDT-TTF) $_2$ (I $_3$)(TI $_4$): comparison of the electrical properties of organic conductors derived from chemical oxidation vs.

- electrocrystallization / M.A. Beno, U. Geiser, K.L. Kostka, H.H. Wang, K.S. Webb, M.A. Firestone, K.D. Cadson, L. Nuiiez, M.-H. Whangbo, J.M. Williamst // *Inorg.Chem.* – 1987. – V. 26. – P. 1912–1920.
- 427 Kim, D.G. ChemInform Abstract: Synthesis and Properties of Thiazolo- and Oxazolo[3,2-a]quinolinium Systems and Their Hydrogenated Derivatives (Review) / D.G. Kim, E.A. Vershinina // *ChemInform.* – 2015. – V. 46, № 3.
- 428 Bartashevich E.V. Halogen bonding and other iodine interactions in crystals of dihydrothiazolo(oxazino)quinolinium oligoiodides from the electron-density viewpoint / E.V. Bartashevich, I.D. Yushina, A.I. Stash, V.G. Tsirelson // *Crystal Growth & Design.* – 2014. – V. 14. – P. 5674–5684.
- 429 Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
- 430 Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev. A* – 1988. – V. 38. – №. 6. – P. 3098–3100.
- 431 Iodine Basis set. http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/I_basis.txt
- 432 Gatti, C. Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular-crystals – the case of urea / C. Gatti, V.R. Saunders, C. Roetti // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – P. 10686–10696.
- 433 Dovesi, R. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals / R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, C.M. Zicovich-Wilson // *Z. Kristallogr.* – 2005. – V. 220. – P. 571–573.
- 434 Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – P. 5188.
- 435 Gilat, G. Analysis of methods for calculating spectral properties in solids / G. Gilat // *J. Comp. Phys.* – 1972. – V. 10. – P. 432–465.
- 436 Gilat, G. Accurate numerical method for calculating frequency-distribution in solids / G. Gilat, L.J. Raubenheimer // *Phys. Rev.* – 1966. – V. 144. – P. 390.
- 437 Bohórquez, H.J. The localized electrons detector as an ab initio representation of molecular structures / H.J. Bohórquez, C.F. Matta, R.J. Boyd // *Int. J. Quantum Chem.* – 2010. – V. 110. – P. 2418–2425.
- 438 Bohórquez, H.J. Molecular Model with Quantum Mechanical Bonding Information / H.J. Bohórquez, R.J. Boyd, C.F. Matta // *J. Phys. Chem. A* – 2011. – V. 115. – P. 12991–12997.
- 439 Sason, S. Charge-shift bonding and its manifestations in chemistry / S. Sason, D. Danovich, Wu Wei, P.C. Hiberty // *Nature chemistry.* – 2009. – V. 1. – P. 443–449.
- 440 Shaik, S. Charge-shift bonding – a class of electron-pair bonds that emerges from valence bond theory and is supported by the electron localization function approach / S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. Lauvergnat, P.C. Hiberty // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11. – P. 6358–6371.
- 441 Tsirelson, V.G. The experimental and theoretical QTAIMC study of the atomic and molecular interactions in dinitrogen tetroxide / V.G. Tsirelson, A.V. Shishkina, A.I. Stash, S. Parsons // *Acta Cryst. B.* – 2009. – V. 65. – P. 647–658.
- 442 Mooibroek, T.J. Halogen bonding versus hydrogen bonding: what does the Cambridge Database reveal? / T.J. Mooibroek, P. Gamez // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – V. 15. – P. 4565–4570.
- 443 Tsirelson, V. On Functions and Quantities Derived from the Experimental Electron Density / V. Tsirelson, A. Stash // *Acta Cryst. A* – 2004. – V. 60. – P. 418–426.

-
- 444 Gatti, C. Source function description of metal–metal bonding in d-block organometallic compounds / C. Gatti, D. Lasi // *Faraday Discuss.* – 2007. – V. 135. – P. 55–78.
- 445 Spackman, M.A. Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals / M.A. Spackman, J.J. McKinnon, D. Jayatilaka // *CrystEngComm.* – 2008. – V. 10. – P. 377–388.
- 446 Rybarczyk-Pirek, A.J. Intermolecular Interactions of Trichloromethyl Group in the Crystal State, the Case of 2-Trichloromethyl-3H-4-quinazoline Polymorphs and 1-Methyl-2-trichloroacetylpyrrole – Hirshfeld Surface Analysis of Chlorine Halogen Bonding / A.J. Rybarczyk-Pirek, L. Chęćinska, M. Malecka, S. Wojtulewski // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13. – P. 3913–3924.
- 447 Hirshfeld, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities / F.L. Hirshfeld // *Theor. Chim. Acta.* – 1977. – V. 44. – P. 129–138.
- 448 McKinnon, J.J. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals / J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell // *Acta Cryst. B.* – 2004. – V. 60. – P. 627–668.
- 449 Wolff, S.K. CrystalExplorer (Version 3.1) / S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman // University of Western Australia. – 2012.