САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СУСЛОНОВ Виталий Валерьевич

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Специальность: 1.4.4. – Физическая химия

диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Бокач Надежда Арсеньевна

Санкт-Петербург

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений 3

Введение 4

1. Обзор литературы 9

1.1 Развитие представлений о нековалентных взаимодействиях 9

1.2 Общие сведения о галогенных связях 13

1.3 Строение и супрамолекулярная организация солей диарилиодония в твердой фазе 18

1.4 Галогенные связи с участием комплексов переходных металлов 25

2. Объекты и методы исследования 35

2.1 Выбор объектов исследования 35

2.2 Синтез и характеризация солей и сокристаллизата тетрахлороплатината $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ и $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$ 37

2.3 Синтез и характеризация солей тетрацианометаллатов $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt) 41

3. Обсуждение результатов 45

3.1 Исследование кристаллических структур $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB и $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ 45

3.2 Исследование кристаллических структур $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$ 49

3.3 Теоретические исследования структур $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ и $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$ 58

3.4 Исследование кристаллических структур $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ и $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$ 65

3.5 Теоретические исследования структур $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ и $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$ 70

3.6 Исследование кристаллических структур $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[M(CN)_4]$ 75

4. Экспериментальная часть 81

4.1 Физические и физико-химические методы исследования 81

4.2 Синтез комплексов и получение сокристаллизатов 82

4.3 Идентификация соединений 84

4. Основные результаты и выводы 86

5. Приложение 89

6. Список литературы 93

Список сокращений

ГС – галогенные связи

ДГС – доноры галогенных связей

ИК – инфракрасный

РСА – рентгеноструктурный анализ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

BCP – критическая точка связи

CCDC – Кембриджская кристаллографическая база данных

DFT – теория функционала плотности

ED – электронная плотность (метод, совместно с ESP)

ESP – электростатический потенциал (метод, совместно с ED)

1,4-FIB – 1,4-дииодтетрафторбензол

MEP – молекулярный электростатический потенциал (метод)

NCI – нековалентные взаимодействия (метод)

PPN^+ – бис-(трифенилфосфоранилиден)аммониевый катион

QTAIM – квантовая теория атомов в молекулах

UV/VIS – ультрафиолетовый, видимый

Введение

Актуальность темы. Супрамолекулярная химия – активно развивающаяся на сегодняшний день междисциплинарная область естественных наук, находящаяся на стыке химии, физики, кристаллографии, биологии, медицины, нанотехнологий и материаловедения. Она использует нековалентные взаимодействия в качестве инструмента создания надмолекулярных структур и на их основе – новых материалов с прогнозируемыми и управляемыми свойствами. На настоящее время известно множество видов нековалентных взаимодействий – водородная связь, π-стэкинг, галогенные, халькогенные, металлофильные и др. взаимодействия.

Галогенные связи (ГС) – один из наиболее активно изучаемых в последние годы типов нековалентных взаимодействий, которые успешно применяются для инженерии кристаллов, построении супрамолекулярных систем и в создании новых материалов. Несмотря на то, что образование ГС было отмечено еще в середине 20 века, определение ГС было дано ИЮПАК только в 2013 г. В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с этой тематикой. Выраженная направленность ГС и сопоставимая с типичными водородными связями энергия взаимодействий делает ее удобным инструментом кристаллохимического дизайна. К настоящему времени накоплен и обобщен в обзорных работах материал по роли ГС в супрамолекулярной химии, катализе (включая нековалентный органический катализ), препаративной координационной химии, химии высокомолекулярных соединений и дизайне лекарственных препаратов.

Как доноры ГС в литературе широко описаны нейтральные органические молекулы, содержащие ковалентно связанные атомы галогенов. Соединения гипервалентных галогенов могут выступать в роли доноров ГС, но до настоящего времени изучению участия их в нековалентном связывании уделялось существенно меньше внимания, чем соединениям моновалентных галогенов. Возрастающий в последние пять лет интерес к изучению ГС с участием гипервалентных соединений галогенов, и в частности иода(III), обусловлен участием таких соединений в безметальных каталитических реакциях и использованием в кристаллохимическом дизайне. Отдельной группой производных иода(III) являются соли диарилиодония $[Ar^1IAr^2]X$, иодониевый катион которых содержит две σ-дырки на атоме иода. Наличие двух σ-дырок на атоме иода иодониевого катиона и разнообразие акцепторных частиц (анионов и нейтральных молекул) приводит к реализации множества типов супрамолекулярной

организации иодониовых солей, поэтому катионы $[Ar^1IAr^2]^+$, являются привлекательными строительными блоками для создания супрамолекулярных ансамблей на основе ГС.

В последнее время наблюдается интерес к изучению ГС с участием комплексов металлов, что объясняется возможностью влияния ГС на окислительно-восстановительные, магнитные, каталитические свойства материалов на основе комплексных соединений. Следует отметить, что при образовании ГС комплексы металлов способны предоставлять как акцепторные, так и донорные центры ГС. Анионные комплексы металлов вида $[MX_n]^{m-}$ (X – анионный галогенидный или псевдогалогенидный лиганд) широко применяются в кристаллохимическом дизайне на основе нековалентных взаимодействий, таких как водородная связь и ГС. В частности, анионные плоскоквадратные комплексы металлов подгруппы платины с галогенидными и псевдогалогенидными лигандами вида $[MX_4]^{2-}$ являются строительными блоками, предоставляющими акцепторные по отношению к нековалентному взаимодействию группы X^-. Электронодонорный металлоцентр в таких комплексах стерически доступен для образования нековалентных взаимодействий. Следует отметить, что до настоящего исследования супрамолекулярная организация соединений на основе анионных комплексов вида $[MX_n]^{m-}$ и катионов диарилиодония $[Ar^1Ar^2I]^+$ не изучалась.

Целью данной работы являлось: установить специфику и закономерности галогенного связывания с участием анионных плоскоквадратных комплексов металлов подгруппы платины в системах с соединениями иода(I) и (III) – нейтральными и заряженными донорами галогенных связей.

Для достижения цели необходимо решить следующие ***задачи:*** 1) установить возможность участия анионных комплексов платины(II) в образовании галогенных связей с соединениями иода(I) и (III) и определить основные акцепторные центры связывания в анионных комплексах платины; 2) на примере диарилиодониевых солей тетрахлороплатината установить возможность участия платины(II) в роли акцептора галогенной связи в отношении гипервалентного иода – донора σ-дырки; 3) сопоставлением структур диарилиодониевых солей тетрацианометаллатов металлов подгруппы платины (Ni, Pd, Pt) выявить основные факторы, определяющие супрамолекулярную организацию кристаллических солей – геометрические особенности донорного и акцепторного тектонов, выбор заместителя в диарилиодониевом катионе $[Ar^1IAr^2]^+$, природа металлоцентра в анионе $[M(CN)_4]^{2-}$; 4) сопоставлением строения диарилиодониевых солей тетрахлороплатината и тетрацианометаллатов установить влияние геометрических параметров анионного тектона и природы акцепторного центра на особенности супрамолекулярной организации солей.

Научная новизна. Впервые систематически изучена основанная на ГС супрамолекулярная сборка диарилиодониевых солей тетрахлороплатината и тетрацианометаллатов. Показано, что в составе таких солей анионы $[M(CN)_4]^{2-}$ выступают в роли тетрадентатных 90/180°-ориентирующих акцепторных тектонов, в сочетании с уголковыми бидентатными донорными тектонами $[Ar^1IAr^2]^+$ они образуют бесконечные цепи или двумерные псевдослоистые структуры, в зависимости от природы заместителей в иодониевом катионе $[Ar^1IAr^2]^+$. Установлено, что характер супрамолекулярной организации иодониевых солей определяется параметрами комплексного аниона: в отличие от $[M(CN)_4]^{2-}$, для производных $[PtCl_4]^{2-}$ характерно образование гетеротримеров за счет вовлечения в ГС фрагментов *цис*-Cl_2Pt и бидентатного связывания с атомом иода иодониевого катиона. На примере четырехцентрового контакта μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) в структуре соли $(PhI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)_2[PtCl_4]$ впервые установлено образование галогенной связи между нуклеофильным металлоцентром и атомом иода в соединении гипервалентного иода.

Практическая значимость работы заключается в том, что установлены закономерности основанной на галогенном связывании супрамолекулярной сборки тетрацианометаллатов диарилиодония. Поскольку цианометаллаты находят применение в различных областях – создании магнитных наноматериалов, компонентов литиевых батарей, фоточувствительных элементов, проводящих материалов – понимание закономерностей супрамолекулярной организации открывает возможности управления структурой цианометаллатов, а следовательно, свойствами материалов на их основе. Предложены способы получения солей диарилиодония с анионными хлоридными/цианидными комплексами металлов, что вносит вклад в развитие синтетической неорганической и координационной химии.

Методы и методологии исследования. Основным методом исследования в данной работе является рентгеноструктурный анализ (РСА). На основании данных рентгеновской дифракции монокристаллов определены геометрические параметры ГС и общая топология галогенного связывания в твёрдом теле. Для объяснения особенностей геометрии и природы ГС результаты РСА дополнены данными квантовохимических расчётов в рамках теории функционала плотности с последующим анализом функции электронной плотности методом квантовой теории «атомы в молекулах» Бейдера (QTAIM). Для идентификации соединений использованы методы ИК и масс-спектрометрии, рентгенофазового анализа.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Особенности галогенного связывания аниона $[PtCl_4]^{2-}$ с производными иода(I) на примере сокристаллизата соли $(Ph_2PNPPh_2)_2[PtCl_4]$ с 1,4-дииодтетрафторбензолом и соли $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$.

2. Строение кристаллических иодониевых солей тетрахлороплатината $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$. Бидентатное связывание атома иода – бифункционального донора ГС – с ионом $[PtCl_4]^{2-}$.

3. Образование ГС I···Pt в структуре иодониевой соли тетрахлороплатината $(PhI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4]$.

4. Строение иодониевых солей тетрацианометаллатов. Образование бесконечных цепей на основе ГС I···N в структурах $(PhIPh)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd).

5. Зависимость строения иодониевых солей тетрацианометаллатов от выбора заместителей в иодониевом катионе. Образование двумернопериодических структур на основе ГС I···N.

Структура работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка литературы, включающего 133 ссылки, приложения. Материалы изложены на 101 страницах машинописного текста и содержат 16 таблиц и 53 рисунка.

Апробация и публикация работы.

Результаты работы были представлены в виде 3 докладов на международных и всероссийских конференциях: X Национальная кристаллохимическая конференция (5-9 июля 2021, Приэльбрусье); XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» (17–20 мая 2021, Томск) и International Student Conference «Science and Progress» (10–12 ноября 2020, Санкт-Петербург).

Публикации:

1. Suslonov, V. V.; Eliseeva, A. A.; Novikov, A. S.; Ivanov, D. M.; Dubovtsev, A. Y.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y., Tetrachloroplatinate(II) anion as a square-planar tecton for crystal engineering involving halogen bonding. *Crystengcomm* 2020, 22 (24), 4180-4189; doi: 10.1039/D0CE00576B.

2. Suslonov, V. V.; Soldatova, N. S.; Ivanov, D. M.; Galmés, B.; Frontera, A.; Resnati, G.; Postnikov, P. S.; Kukushkin, V. Yu.; Bokach, N. A. Diaryliodonium tetrachloroplatinates(II):

recognition of a trifurcated metal-involving μ3-I···(Cl,Cl,Pt) halogen bond, *Crystal Growth & Design* 2021, 21(9), 5360–5372; doi: 10.1021/acs.cgd.1c00654.

3. Suslonov, V. V.; Soldatova, N. S.; Postnikov, P. S.; Resnati, G.; Kukushkin, V. Yu.; Ivanov, D. M.; Bokach, N. A. Diaryliodonium tetracyanometallates self-assemble into halogen bonded square-like arrays, *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(4), 2749–2758; doi: 10.1021/acs.cgd.2c00175.

Личный вклад автора состоял в сборе и анализе литературных данных; участии в постановке задач; непосредственной экспериментальной работе по синтезу и идентификации комплексов, получении кристаллических образцов для РСА, проведению РСА, расшифровке и уточнению структур; обработке и интерпретации данных; подготовке материалов к публикации; участии в написании статей; подготовке докладов на научных конференциях по теме работы.

Теоретические расчёты проводились А.С. Новиковым (для двух систем), Бартомеу Гальмесом (Bartomeu Galmés), Антонио Фронтерой (Antonio Frontera) (для 4-х систем) и Д.М. Ивановым (для двух систем).

Синтезы трифторацетатов диарилиодония проводились Н.С. Солдатовой.

Связь работы с научными программами, планами, темами: Работа выполнена в Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета (2018-2021 гг.) при финансовой поддержке: РФФИ (№ 19-33-90059), РНФ (№ 19-13-00013 и 20-13-00144) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках мегагранта (№ 075-15-2021-585).

1. Обзор литературы

1.1 Развитие представлений о нековалентных взаимодействиях

В последнее время продолжает увеличиваться интерес к исследованию межмолекулярных взаимодействий, что обусловлено, главным образом, существенным их влиянием на физико-химические свойства материалов, такие как окислительно-восстановительные [1,2], магнитные [3–5], электрические [6] и оптические [7–9], тем самым предоставляя возможность получения новых материалов с управляемыми свойствами. Межмолекулярные взаимодействия можно условно разделить на «сильные» и «слабые». Под первыми понимаются, в основном, ионные и ковалентные, под вторыми – ван-дер-ваальсовские и донорно-акцепторные. «Сильные» взаимодействия являются основными структурообразующими силами при построении вещества, поэтому они изучались с самой зари становления химии. Описание и основательное исследование «слабых» взаимодействий в контексте физико-химических свойств берёт своё начало с работ, посвящённых водородным связям начала XX в. [10,11]. Изучение же влияния таких взаимодействий на структуру веществ стало возможным с появлением в начале XX в. и последующим развитием метода РСА. Исследование строения кристаллических веществ с помощью метода РСА позволило напрямую устанавливать количественные отношения между строением вещества и его физико-химическими свойствами.

Важный этап в изучении «слабых» межмолекулярных взаимодействий начинается в 1954 г. с работ О. Хасселя и соавторов при исследовании аддукта 1,4-диоксана с молекулярным бромом методом РСА [12], где было показано наличие короткого контакта между атомами кислорода и брома равного 2.71 Å, что меньше суммы ван-дер-вальсовых радиусов соответствующих атомов. Эта находка и последовавшие за ней работы позволили в итоге обнаружить новый тип взаимодействий: галогенную связь. Позже такие аномально короткие контакты обнаружили в большом ряде других аддуктов, в частности: 1,4-диоксана с хлором, оксалилбромидом, оксалилхлоридом, дииодацетиленом; гексаметилентетрамина ацетона, метанола, ацетонитрила с бромом [13] и в множестве других кристаллических структур с участием кислорода, азота, серы и селена с одной стороны, и хлора, брома и иода – с другой. Было продемонстрировано, что эфиры, кетоны и амины легко образуют аддукты с галогенсодержащими соединениями [13]. Подобные наблюдения отмечались по меньшей мере с середины XIX в. [14], однако в то время не существовало прямых методов исследования структуры вещества.

Также было замечено, что в аддуктах молекулярных галогенов с аминами, наряду с наличием коротких контактов галоген–азот, происходит значительное удлинение связей

галоген–галоген в сравнении со связями в элементных галогенах [13], что в пределе, в случае иода, приводило к гетеролитическому разрыву связи иод–иод и образованию полноценной ковалентной связи вместо короткого контакта. Подобный эффект менее выраженно присутствовал и в других галогенсодержащих соединениях [13]. В более ранних работах, посвящённых исследованию растворов иода в органических растворителях методами UV/VIS спектроскопии [15], возможным гетеролитическим разрывом связи иод–иод объяснялись различия в спектрах поглощения, а также наличие аномально высокой поляризуемости у таких растворов. Данное явление объяснялось наличием Льюисовских кислотно-основных взаимодействий, в которых галоген выступал в качестве кислоты Льюиса и, соответственно, играл роль акцептора согласно ранней терминологии. Донорами же могли быть молекулы содержащие неподелённые пары: спирты, кетоны, амины, галогены [13]. В согласии с кислотно-основной теорией Малликена [16,17], применявшейся для интерпретации таких взаимодействий, возможно выделить два типа комплексов: внешние (outer) типа B···XY, без значительного переноса заряда и внутренние (inner) типа $[BX]^{+}\cdots Y^{-}$, со значительным переносом заряда.

Дальнейший интерес к таким контактам оставался относительно невысоким и стал резко возрастать к середине 90-х годов XX в., когда стала лучше понятна природа данных взаимодействий. Были продемонстрированы существенные параллели между взаимодействий галоген–основание Льюиса и уже хорошо изученными к тому времени водородными связями [17]. На основании результатов газофазной коротковолновой спектроскопии ассоциатов показано, что модель электростатического притяжения хорошо описывает такие взаимодействия. Однако в отличие от водородных связей они имеют более направленный характер. С этого времени взаимодействия галоген–основание Льюиса получили самостоятельный статус и стали именоваться *галогенными связями (ГС)*.

Другим важным этапом в области изучения нековалентных взаимодействий явилось введение понятия – *σ-дырка*. Принимая во внимание тот факт, что атомы галогенов (хлора, брома или иода) сами обладают тремя неподелёнными парами электронов, выглядит странным то, что они способны испытывать притяжение к неподелённым парам других атомов. Однако результаты квантовохимических расчётов [18] показывают, что у иода, брома и, иногда, хлора, но не у фтора, напротив ковалентной связи в некотором телесном угле возникает область частичного положительного электростатического потенциала (σ-дырка), а электронная плотность от неподелённых пар локализуется по периметру этой области, создавая пояс электронной плотности. Такое распределение электронной плотности формирует, соответственно, электрофильный и нуклеофильный центры на поверхности атома галогена. Значения телесных углов σ-дырки возрастают при переходе от хлора к иоду и с ростом акцепторности заместителя

при соответствующем атоме галогена (**Рисунок 1**). Атом фтора, при этом, обладает слишком большой электроотрицательностью, что, в следствие меньшей поляризации, приводит к отсутствию σ-дырки у атома фтора. Данное положение косвенно подтверждается тем, что в самых ранних и в более поздних, работах указывалось [13,18] на то, что непосредственно со фтором коротких межмолекулярных контактов не наблюдалось. То же справедливо для атома хлора с донорными заместителями, как например в хлорметане. Однако в последнее время появляются работы [19,20], демонстрирующие свидетельства того, что и атом фтора способен участвовать в галогенном связывании.

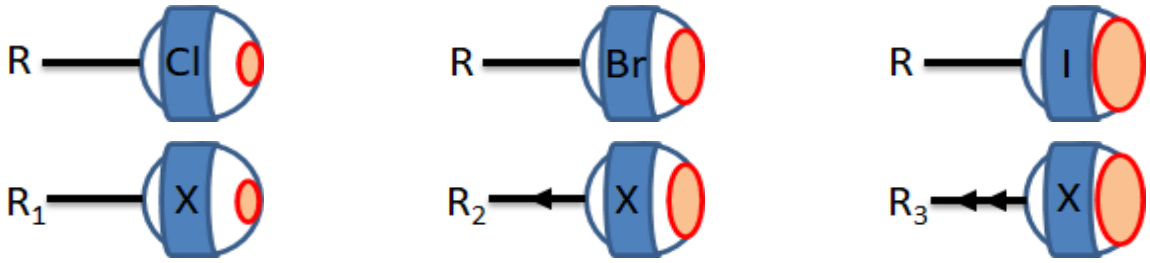


Рис. 1 *При переходе от хлора к иоду, а также при увеличении акцепторного эффекта заместителя происходит увеличение телесного угла σ-дырки. Синяя область – пояс электронной плотности, красная область – σ-дырка*

На настоящим момент установлено и подтверждено существование нековалентных взаимодействий с множеством других донорных центров (или кислот Льюиса). Помимо галогенной связи это халькогенная, пниктогенная, тетрельная, триельная и др. [21]. Выделение этих видов контактов указывает на положение в периодической системе элемента, атомы которого участвуют в образовании взаимодействия в роли донорного центра. σ-Дырочные взаимодействия (к которым относятся ГС) рассматривают в сопоставлении с π-дырочными [22]. Последние отличаются расположением области частичного положительного электростатического потенциала относительно ковалентных связей, соединяющих атомы в частице–доноре нековалентного взаимодействия.

Интерес к нековалентным взаимодействиям связан с их значимой ролью в супрамолекулярной химии и кристаллохимическом дизайне [23]. Для структурного элемента-молекулы образующего специфические взаимодействия с окружением, формируя сильные направленные взаимодействия, принято специальное название – *тектон*. Характерный же способ связности между группами соседних молекул обозначают *супрамолекулярным синтоном*. Понимание закономерностей образования и взаимного действия «слабых» межмолекулярных взаимодействий в различных молекулярных системах позволяет конструировать материалы с заданной структурой и свойствами. Направленное конструирование

нековалентных взаимодействий, в том числе галогенных связей, применяется в дизайне жидких кристаллов, нелинейно-оптических материалов, создании и настройке сенсоров, тонкой настройке твердотельной люминесценции, дизайне лекарств, биомолекулярной инженерии и самосборке пептидов и белков и др. областях [23–25].

1.2 Общие сведения о галогенных связях

Галогенной связью, согласно официально принятому ИЮПАК в 2013 году определению, является притягивающее взаимодействие между электрофильной областью атома галогена в некотором молекулярном объекте и нуклеофильной областью в том же или другом молекулярном объекте [26]. Комиссия по стандартизации ИЮПАК определила набор критериев, которым должна соответствовать ГС: 1) расстояние между указанными электрофильными и нуклеофильными центрами должно быть меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, составляющих эти центры; 2) угол, соответствующий контакту R–X···B, должен быть близок к 180°, что формально определяет направленность такого взаимодействия по отношению к σ-дырке (**Рисунок 2**).

Данные два основных критерия, по существу, требуют ряда уточнений. Основным из которых является вопрос выбора радиусов участвующих в ГС атомов. В литературных источниках чаще всего применяется база ван-дер-ваальсовых радиусов Бонди [27]. Приводимые в этой базе радиусы для большинства атомов близки к минимальным, что увеличивает строгость оценки по данному критерию. Также за основу могут быть взяты радиусы, представленные в базе Роуланда [28], которые основаны на анализе кристаллохимических данных для органических веществ. Однако база Роуланда содержит радиусы для ограниченного набора атомов.

Рис. 2 *Распределение углов для галогенных связей с участием моновлентного (слева) и гипервалентного (справа) иода (α_1 = 160–180°; α_2 = 70–95°)*

Следующее уточнение касается угловых критериев ГС. Стандартные критерии постулируются для моновалентного иода в составе молекул. Однако как было показано на основе статистического анализа кристаллических структур [29,30], для систем содержащих гипервалентный иод наблюдается бимодальное распределение угла связи с модами в 160–180° и 70–95° (**Рисунок 2**).

Использование указанных критериев для установления существования ГС возможно только при наличии для исследуемых систем кристаллохимических данных. Однако для

большого числа систем не удаётся получить кристалл, пригодный для исследования методом РСА. Для установления наличия ГС в таких системах приходится использовать непрямые методы: установление смещений частот колебаний связи R–X с помощью ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, появление фиолетового сдвига в полосе поглощения донора в спектрах UV/VIS, смещение химических сдвигов в спектрах ЯМР относительно негалогенносвязанных форм [26].

Также, наличие галогенных связей подтверждается теоретически на основании квантовохимических расчётов с помощью топологического анализа электронной плотности. Согласно этому критерию, для подтверждения наличия ГС, необходимо чтобы у функции электронной плотности вдоль связевого пути была критическая точка (3, -1) с нулевым значением градиента, что соответствует локальным максимумам по двум направлениям и локальному минимуму по третьему (седловая точка). Среди методов, базирующихся на атомистических принципах представления электронной плотности и основанных на анализе свойств функций, связанных с распределением электронной плотности и ее градиента, следует отметить метод квантовой теории атомом в молекулах (Quantum Theory of Atoms in Molecules, QTAIM), предложенный Бейдером [31,32]. Использование этого метода рекомендовано ИЮПАК для выявления и подтверждения ГС [26]. Позднее было показано, что QTAIM не всегда позволяет надежно выявить нековалентное взаимодействие, в частности, найти критическую точку связи для множественных нелокальных ван-дер-ваальсовых взаимодействий [33], поэтому в последних работах принято использовать несколько методов для установления нековалентного связывания. Например, другим применяемым для обнаружения ГС методом является идентификация нековалентных взаимодействий (Non-covalent Interactions, NCI) [34]. В рамках этого метода проводится визуализация нековалентных взаимодействий на основе расчёта индекса NCI, базирующегося на распределении электронной плотности $\rho(r)$ и ее производных, в частности, приведённого градиента плотности $s(r)$ и лапласиана плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. При этом нековалентные контакты изображаются как изоповерхности разной ширины между отдельными атомами или функциональными группами.

Использование дополнительных инструментов позволяет еще более надёжно описать ГС. Так, расчет функции локализации электронных пар (Electron Localization Function, ELF) для образующих контакт атомов/групп позволяет выявить направленность взаимодействия [35,36]. Расчет молекулярного электростатического потенциала (Molecular Electrostatic Potential, MEP) для молекул/частиц, участвующих в ГС, дает возможность найти донорные и акцепторные центры и количественно оценить их донорную/акцепторную способность [37]. На основании

квантово-химических расчётов дополнительно возможна оценка энергий соответствующих межмолекулярных взаимодействий [38].

Так как на поверхности атома галогена происходит перераспределение электронной плотности, на периферии σ-дырки формируется пояс электронной плотности [18]. Данная область тоже может вступать в галогенное связывание, но уже в качестве основания Льюиса [39]. Такая возможность приводит к двум типам коротких контактов галоген-галоген: взаимному и одностороннему донорно-акцепторному взаимодействию. Эти контакты получили в литературе обозначения как контакты первого (I) и второго (II) типов, соответственно (**Рисунок 3**) [39].

Контакты I типа ГС не являются, характеризуются близкими связевыми углами и, полагается, что они обусловлены эффектами упаковки и являются вынужденными. Тогда как контакты II типа представляют собой полноценную ГС галоген–галоген. Как правило, короткие контакты II типа реализуются чаще контактов I типа, что представляет их больший интерес для кристаллохимического дизайна.

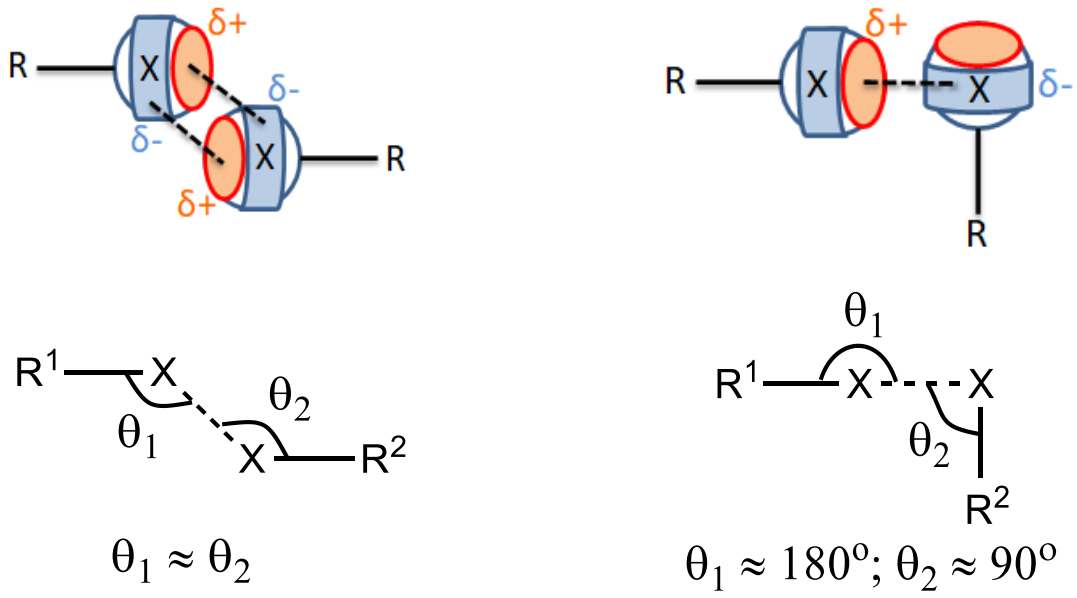


Рис. 3 *Короткие контакты галоген–галоген: слева – I типа, справа – II типа*

Помимо приведённых классических, в литературе описаны случаи образования ГС одной σ-дырки с более чем одним электрон-донорным центром [40], или с делокализованной π-системой другой молекулы [41]. Такие галогенные связи получили название *бифуркатных* (**Рисунок 4**).

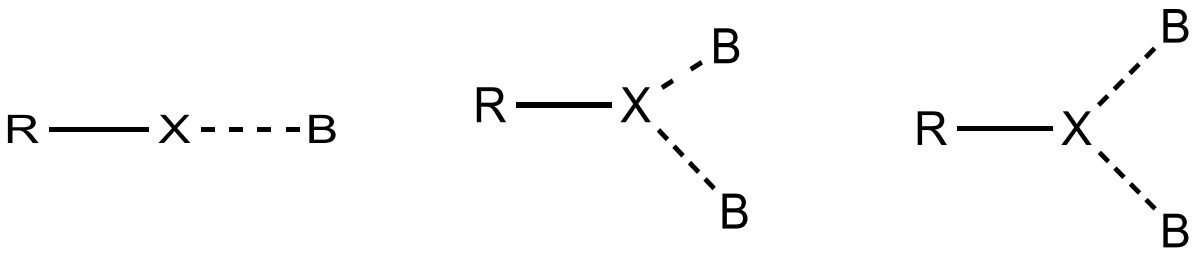


Рис. 4 *Слева направо: двухцентровая ГС, несимметричная и симметричная бифуркатные ГС*

Бифуркатные ГС менее распространены, чем классические двуцентровые, в силу отмеченного ранее направленного характера ГС и меньшей энергетической выгодности таких взаимодействий [41]. Изучение бифуркатных контактов важно скорее в контексте понимания природы ГС, чем для целей кристаллохимического дизайна из-за их спорадического характера.

Как уже отмечалось ранее в разделе **1.1**, величина σ-дырки, а значит, донорная способность при образовании ГС, определяется природой галогена и наибольшей величиной среди изучаемых в системах с ГС галогенов обладает иод. Как правило, среди других соединений галогенов, применяемых в дизайне ГС, производные иода образуют наиболее прочные и направленные ГС. Именно этим обстоятельством объясняется широкая распространённость соединений иода в исследовательских работах, посвящённых различными аспектам применения ГС в кристаллохимическом дизайне и катализе [25,42,43]. Следует отметить, что до недавнего времени в роли доноров ГС в основном изучались соединения иода(I) [25]. Соединения гипервалентного иода, в частности иода(III), как участники нековалентных взаимодействий, начали изучаться сравнительно недавно [44]. Отдельной группой соединений иода(III) являются производные вида R_2I^+ – иодониевые катионы, демонстрирующие существование двух областей пониженной электронной плотности напротив двух связей C–I (**Рисунок 2**). Наличие двух σ-дырок определяет большее, по сравнению с производными иода(I), разнообразие супрамолекулярных структур на основе ГС с участием иодониевых катионов. Малая изученность соединений иода(III) в качестве соединений – доноров ГС, а также особенности строения иодониевых катионов R_2I^+, обладающих двумя σ-дырками, определили выбор диарилиодониевых катионов в качестве объекта нашего исследования. Основные пути получения иодониевых солей и особенности их строения обсуждаются в разделе **1.3**.

ГС образуется при взаимодействии двух составляющих – атома галогена-донора σ-дырки и акцептора ГС. В большинстве случаев в роли акцепторов ГС выступают атомы с неподелёнными парами электронов – галогены, лёгкие халькогены и пниктогены, встречаются ГС с участием атомов углерода. В то же время, использование атомов переходных металлов, в

частности положительно заряженных металлоцентров с частично заполненными *d*-орбиталями, в роли акцепторов ГС, остаётся необычным и малоизученным явлением. Сравнительно недавно было показано, что металлоцентр может вести себя как донор электронов в отношении вакантной σ*-орбитали галогена, если содержит хотя бы одну стерически доступную неподелённую пару электронов [45]. По сравнению с другими акцепторами ГС, металлоцентры в этой роли начали изучаться недавно и количество исследований в этом направлении пока невелико [45].

Отдельный интерес представляет изучение строения соединений, образованных с участием доноров ГС и комплексов металлов, способных проявлять акцепторную способность в отношении ГС за счет присутствия в комплексной молекуле одновременно нескольких акцепторных центров: несущих неподелённую пару атомов неметаллов в составе лигандов и атома металлоцентра. Особенности образования ГС с участием комплексов переходных металлов рассмотрены в разделе **1.4**.

1.3 Строение и супрамолекулярная организация солей диарилиодония в твердой фазе

Нейтральные молекулы, содержащие ковалентно связанные атомы галогенов, широко описаны в литературе как доноры ГС (см. раздел **1.1**). Наличие неравномерного распределения заряда на поверхности атомов галогенов(I) подтверждено и подробно изучено во множестве работ [30]. Соединения гипервалентных галогенов также могут выступать в роли доноров ГС, но до настоящего времени изучению их участия в нековалентном связывании уделялось существенно меньше внимания, чем соединениям моновалентных галогенов. Возрастающий в последние пять лет интерес к изучению ГС с участием гипервалентных соединений галогенов, и в частности иода(III), обусловлен применением таких соединений к безметалльных каталитических реакциях, например [4+2] циклоприсоединения к алкенам [46,47], сольволиза связи C–X [46,48] и других превращениях. Также производные иода(III) в последнее время используются в кристаллохимическом дизайне [49,50].

Соединения иода(III) отличаются большим разнообразием строения [51], среди них следует выделить нейтральные соединения вида $IR^1R^2R^3$ ($R^1/R^2/R^3$ = Ar, OAc, OR, галоген, и др.), λ^3-иоданы, которые в роли доноров ГС могут предоставлять одну σ-дырку для нековалентного связывания, как и соединения иода(I) (**Рисунок 5**). При слабом связывании группы R^3 (лиганда R^3) с атомом иода в нейтральных λ^3-иоданах возможен переход от структуры вида $IR^1R^2R^3$ со всеми ковалентными связями к солям $[IR^1R^2]^+(R^3)^-$, где в предельном случае контакт $I\cdots R^3$ может быть интерпретирован как ГС [52]. В работе [52] на основании данных DFT расчетов показано, что в λ^3-иоданах возможен плавный переход от ковалентной связи $I–R^3$ к ГС $I\cdots R^3$, который определяется выраженностью нуклеофильных свойств заместителя R^3.

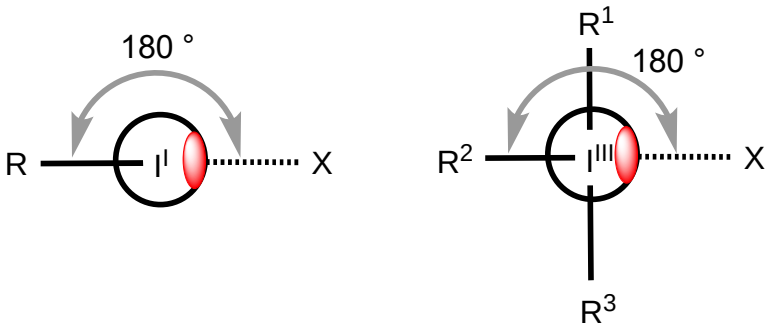
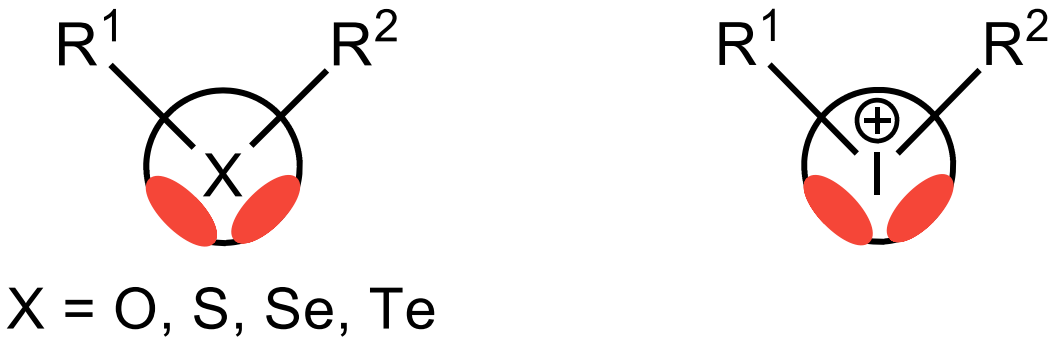


Рис. 5 *Сопоставлении ГС с участием соединений иода(I) (слева) и нейтральных λ^3-иоданов (справа)*

Отдельной группой производных иода(III) являются соли диарилиодония $(Ar^1IAr^2)X$, содержащие иодониевый катион, не образующий ковалентной связи с анионом X^-. О получении

солей диарилиодония впервые сообщалось в 1894 в работах Хартмана и Мейера [53,54]. Соли диарилиодония, главным образом, были интересны как арилирующие агенты по механизму электрофильного замещения. В 1950-х в работах Берингера и соавторов исследовались различные методы получения солей диарилиодония и их совершенствование [54]. Ранние методы получения диарилиодониевых солей характеризовались рядом недостатков: выходы и строение получаемых катионов сильно зависели от строения соответствующих аренов, а также плохой управляемостью реакций в целом. Первый региоспецифический метод получения был описан в 1980-х в работах Косера и соавторов [54] и основан на реакциях гидрокси(тозилокси)иодбензолов (реагентов Косера) с арилсиланами. Позднее были предложены многочисленные модификации данного метода, с заменой арилсиланов на производные арилбороновых кислот и на арилстаннаны, как более реакционноспособные аналоги [54]. Однако исходная методика и её модификации предполагали выделение и очистку промежуточных реагентов Косера, что усложняло синтез наличием дополнительной стадии. В последующих работах эти недостатки были исключены окислением соответствующих иодаренов *in situ*. В качестве окислителей были предложены пероксибензойная кислота и её производные, надуксусная кислота [54], персульфат калия, оксон [55] и электрохимическое окисление [54]. Таким образом, к настоящему времени разработано множество методик получения катионных производных иода(III), эти соединения представляют широкий класс соединений, свойства которых можно варьировать введением различных заместителей.

Электронодефицитные катионы $[Ar^1IAr^2]^+$ солей диарилиодония содержат две σ-дырки на атоме иода, направленные ортогонально. Таким образом, с точки зрения галогенного связывания диарилиодонивый катион действует как 90°-ориентирующий тектон (**Рисунок 6**) [30]. Примечательным представляется сопоставление донорной способности иодониевых катионов в нековалентном связывании с таковой соединений других элементов – доноров нековалентных взаимодействий. У халькогенов [56] и пниктогенов [57], аналогично галогенам, обнаружены области частичного положительного заряда напротив ковалентных связей и описана возможность образования взаимодействий подобных галогенным. Соответственно, халькогены и пниктогены обладают более чем одной σ-дыркой, что обуславливает наличие большего количества сайтов связывания для межмолекулярных взаимодействий [30]. С точки зрения строения центра участвующего в межмолекулярных взаимодействиях, галониевые и, в частности, иодониевые катионы подобны ковалентно связанным халькогенам(II) с тем различием, что первые обладают общим положительным зарядом (**Рисунок 6**).



X = O, S, Se, Te

Рис. 6 *Сравнительная схема строения центров халькогенного (слева) и галогенного связывания для случая гипервалентного иода (справа)*

Проведенный в работе [51] анализ структур соединений $(Ar^1IAr^2)Y$, представленных в Кембриджской кристаллографической базе данных CCDC, показал, что в большинстве случаев в структурах присутствует короткий (расстояние меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов) направленный ($\angle$C–I–Y $\rightarrow$ 180°) контакт I···Y между иодониевым катионом $[Ar^1IAr^2]^+$ и анионом Y^-. С одной стороны, короткие расстояния объясняются электростатическим притяжением катионов и анионов, в то же время расположение анионов Y^- на продолжении связей C–I предполагает значимый вклад галогенного связывания в образование короткого контакта. Линейная направленность контакта I···Y является следствием наличия и локализации σ-дырок на атомах иода. Также показано образование супрамолекулярных структур с участием $[Ar^1IAr^2]^+$, на основе ГС между атомом иода иодониевого катиона и нейтральной нуклеофильной молекулой с *N*-, *O*-, *S*- и др. донорным центром в том случае, когда противоион Y^- не проявляет нуклеофильных свойств или является слабым нуклеофилом [51].

Ввиду того, что две связи R–I в катионе $[R^1IR^2]^+$, образуют угол, близкий к прямому (медиана 95° [51]), две ГС, образующиеся с участием двух σ-дырок на атоме иода ортогонально направлены (**Рисунок 6**). Это приводит к образованию окружения атома иода, близкому к плоско-квадратному, и определяет особенности супрамолекулярной организации кристаллических структур иодониевых солей. Наличие двух σ-дырок на атоме иода иодониевого катиона и разнообразие акцепторных частиц (анионов Y^- и нейтральных молекул) приводит к реализации множества типов супрамолекулярной организации иодониовых солей, основные типы приведены на обобщающем рисунке 7. Распространённым структурным мотивом являются гетеротетрамеры вида $(R^1IR^2)_2Y_2$ (**Рисунок 7.А**), в которых ониевый катион выступает в роли донора двух σ-дырок, а анион Y^- (одноатомный, как Cl^-, Br^-, I^-, или многоатомный, как CN^-, I_3^-, N_3^-, SCN^-, ClO_4^-) участвует в связывании как бифункциональной мостиковый нуклеофил. Также для иодониевых солей характерно образование одномерных бесконечных цепочек как в

структуре с анионом $[BF_4]^-$ (**B**). В работе [58] описаны гетерооктамеры $(R^1IR^2)_4Y_4$ (**C**) в структуре солей (PhI(4-$MeOC_6H_4$))(SCN) с амбидентным анионом μ-(*S*,*N*)-SCN^-, такую же структуру **C** образует соль ((2-$HCO_2C_6H_4$)I(CF_3))Cl. Гетерооктамеры другого строения **D** представлены в структуре ((4-MeC_6H_4)$_2$I)Br [58].

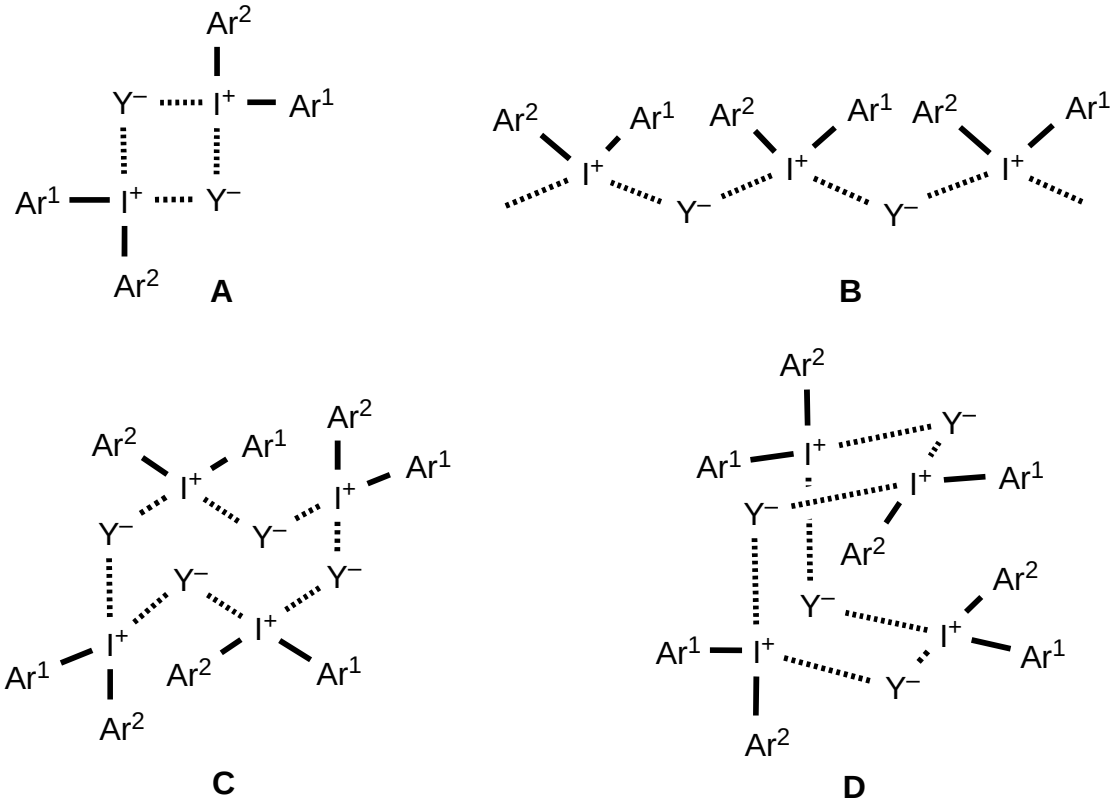
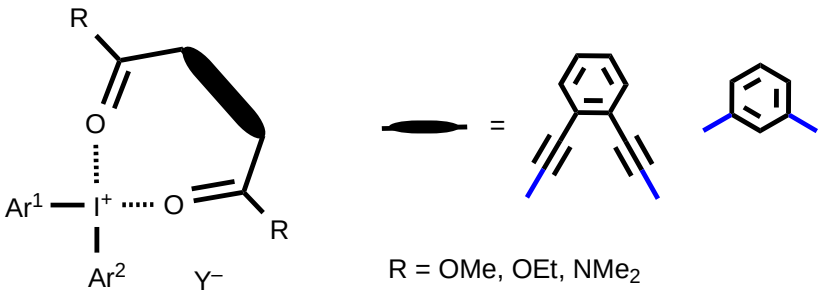


Рис. 7 *Супрамолекулярные ансамбли в структурах иодониевых солей*

Соединения с анионами более сложного строения, содержащими несколько функциональных центров, а также иодониевые соли, катионы которых образуют ГС с нейтральными полифункциональными соединениями в составе сокристаллов, способны образовывать другие структурные типы (**Рисунок 8**). Например, в сокристаллах иодониевых солей $(Ar^1IAr^2)[BAr^F_4]$ с бидентатными сложными эфирами и амидами образуются димеры **E** на основе ГС [51]. Нуклеофильные центры сложного эфира или амида разделены пространственно таким образом, что не возникает стерических препятствий для бидентатного связывания бифункционального нуклеофила с участием двух σ-дырок иодониевого катиона.



E

Рис. 8 *Супрамолекулярная структурах сокристаллов иодониевых солей*

В разделе **1.1** сообщалось, что соединения иода(I) с одной σ-дыркой способны образовывать бифуркатные ГС одновременно с двумя акцепторными центрами. Соединения гипервалентного иода потенциально способны образовывать такие связи по каждой из σ-дырок (**Рисунок 9**). В этом случае углы C–I–X могут сильнее отклоняться от развернутого, чем в случае образования двуцентровой ГС.

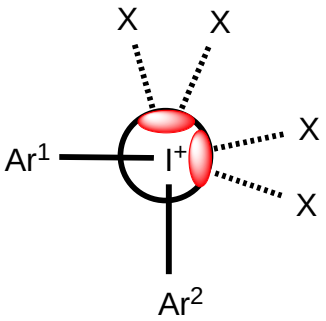


Рис. 9 *Схематическое изображение образования двух бифукартрных ГС с участием двух σ-дырок атома иода иодониевого катиона и четырех нуклеофильных центров X*

В работе [40] проведен анализ данных CCDC на существование структур, содержащих бифуркатные ГС с участием гипервалентного иода. Показано, что в подавляющем большинстве случаев такие контакты образуются с участием бидентатных нуклеофилов с относительно близким расположением двух нуклеофильных центров X. Чаще всего два нуклеофильных центра разделены одним, двумя, реже тремя атомами (**Рисунок 10**). Суммарно каждый иодониевый катион образует три или четыре контакта с нуклеофильными центрами.

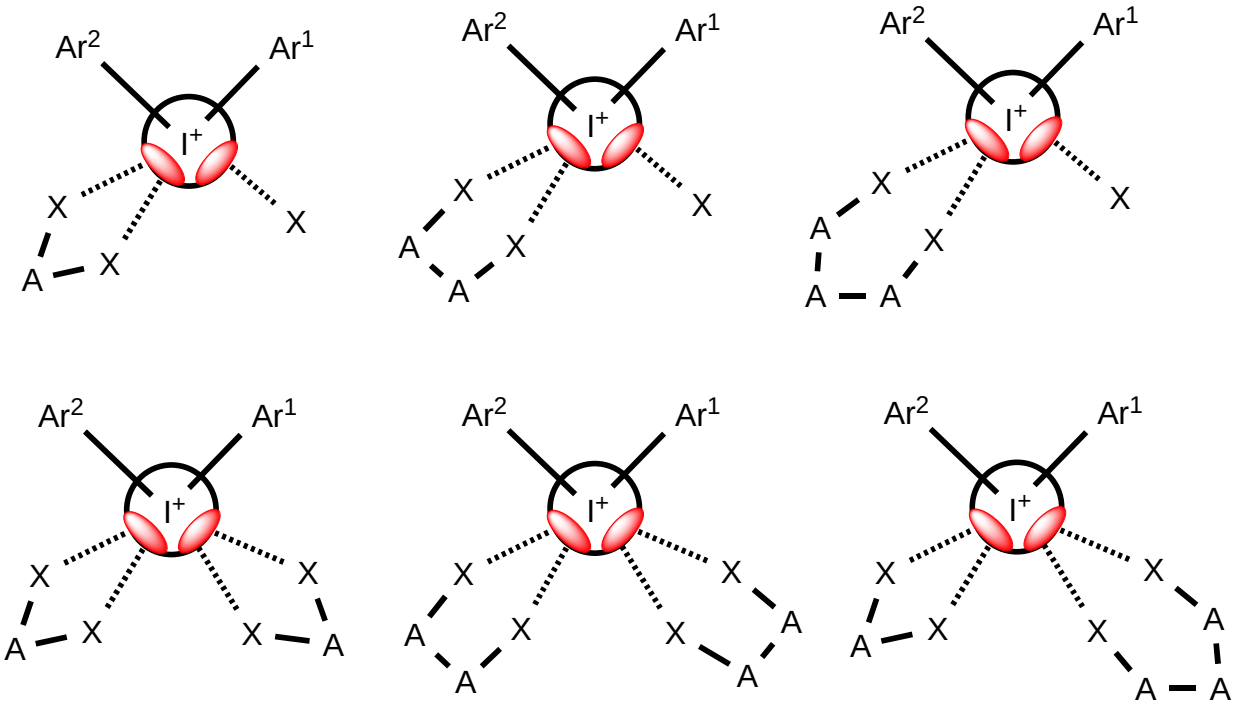


Рис. 10 *Варианты бифуркатных галогенных связей с участием иодониевых катионов. X - нуклеофильный атом, A - любой атом, связи X–A и A–A любые по кратности* [40]

В работе [59] проанализированы данные базы CCDC для систем, содержащих два контакта между атомом иода фрагментов $[R^1R^2I]^+$ и *цис*-X_2[A] (A = любой атом), всего выявлено и проанализировано 67 структур. Большинство структур содержат короткие контакты между катионом $[R^1IR^2]^+$ и соответствующим анионом (например, BF_4^-, PF_6^-, $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, *n*-тол-SO_3^-). Для таких структур расстояние между двумя нуклеофильными центрами в анионах (например, F···F в BF_4^-: 1.95–2.37 Å) достаточно мало, и близость этих центров способствует формированию бифуркатного взаимодействия. Угол атаки (bite angle) X···I···X в этих аддуктах находится в пределах 34.3–46.1°, что соответствует связыванию двух нуклеофильных центров X с одной из двух σ-дырок катиона иодония и образованию одного бифуркатного контакта (**Рисунок 11.G**). Лишь в некоторых структурах угол атаки ∠(X···I···X) больше и лежит в диапазоне 54.9–77.6° (**H**), как например в солях $(Ph_2I)_4[Bi_2Br_{10}]\cdot 2H_2O$ и $(Ph_2I)_4[Bi_2I_{10}]$ [60]. В этом случае контакты можно интерпретировать как бидентатное связывание фрагмента *цис*-X_2-A с обеими σ-дырками катиона иодония или же как промежуточный случай **I** между **G** и **H**. Во всех этих случаях можно ожидать, что электростатическое притяжение катионов и анионов играет главную роль в формировании коротких контактов.

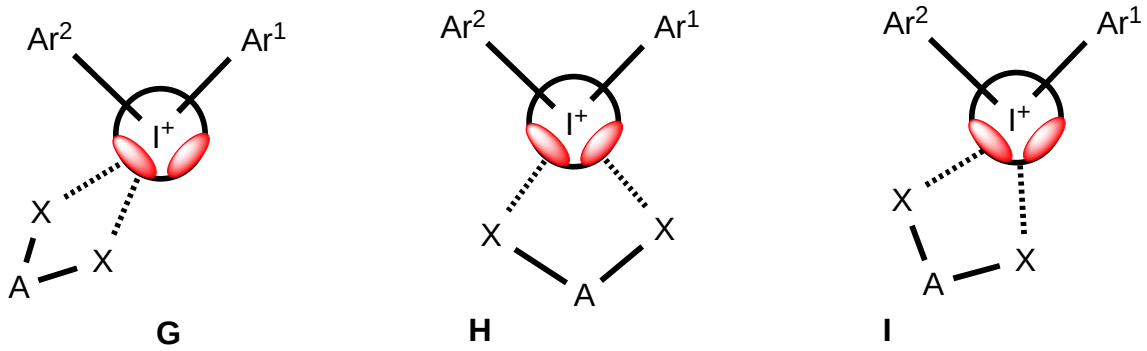


Рис. 11 *Виды контактов μ_2-I···(X,X) в сокристаллах иодониевых катионов с фрагментом цис-X_2[A]*

Таким образом, системы на основе иодониевых катионов отличаются большим разнообразием типов супрамолекулярной организации. Иодониевые катионы, предоставляющие две σ-дырки для ГС, могут образовываться от одного до четырёх контактов с нуклеофильными центрами. Катионы $[Ar^1IAr^2]^+$ являются привлекательным строительным блоком для создания супрамолекулярных ансамблей основанных на ГС.

1.4 Галогенные связи с участием комплексов переходных металлов

Среди множества описанных в литературе супрамолекулярных систем, содержащих ГС, большинство относится к органическим соединениям и солям неорганических анионов [61,62]. В последнее время появилось достаточное количество работ с примерами ГС с участием комплексов металлов [40,63–66]. Исследование данных объектов представляет большой интерес в свете влияния ГС на макроскопические свойства материалов. Ионы металлов в составе комплексных соединений могут определять окислительно-восстановительные, магнитные, каталитические свойства материалов [25,67]. Чаще всего в таких материалах применяются соединения переходных металлов или лантаноидов [68]. Преимущества и особенности супрамолекулярной сборки, в том числе основанной на ГС, с применением комплексов металлов как строительных блоков (тектонов) состоят в следующем [67]: металлоцентр обеспечивает существование определённой координационной геометрии, кинетическая инертность/лабильность металлоцентра при этом может определить возможность обратимой сборки/разрушения супрамолекулярных архитектур под действием тех или иных внешних воздействий. Как правило с участием комплексов металлов возможно создание структур, содержащих каналы и полости, что важно для создания систем «гость-хозяин» и адсорбирующих материалов. Разные виды координационной геометрии комплексов в сочетании с различными лигандами (хиральными и нехиральными) позволяют получать хиральные комплексы, которые могут быть использованы для асимметрического каталитиза и при поиске материалов с нелинейными оптическими свойствами. Наличие частично занятых *d*- и *f*-орбиталей у металлоцентра часто обуславливает проявление люминесцентных свойств и возможность настраиваемых окислительно-восстановительных состояний, что может быть использовано для создания фотогальванических устройств. Возможность расщепления *d*-орбиталей в зависимости от величины напряженности поля лиганда может вызывать явления спинового кроссовера с резким изменением физических свойств, что может быть полезно при создание магнитоактивных твердофазных материалов.

При образовании ГС, комплексы металлов способны выступать как в роли акцепторов, так и в роли доноров взаимодействия [69]. Как доноры ГС комплексные соединения образуют нековалентные контакты при наличии атомов галогенов, ковалентно связанных с атомом углерода в составе лиганда, например X’ в системах транс-[$M^{II}X_2(A{\equiv}BC_6H_4\text{-}X'\text{-}4)_2$] (M = Pd, Pt; X = Cl, Br; A≡B = C≡N N≡C; X’ = Cl, Br, I) [70], [$MX_2(NC_5H_3\text{-}X'\text{-}n)_2$] (M = Pt, Pd; X = Cl, I; X’ = Cl, Br, I; n = 2, 3, 4) [67], или [Cu{$(OCMe)_2CC_6H_4C{\equiv}CX\text{-}4$}] (X = Br, I) [71,72]. Такая ситуация принципиально не отличается от ГС в системах, не содержащих металла.

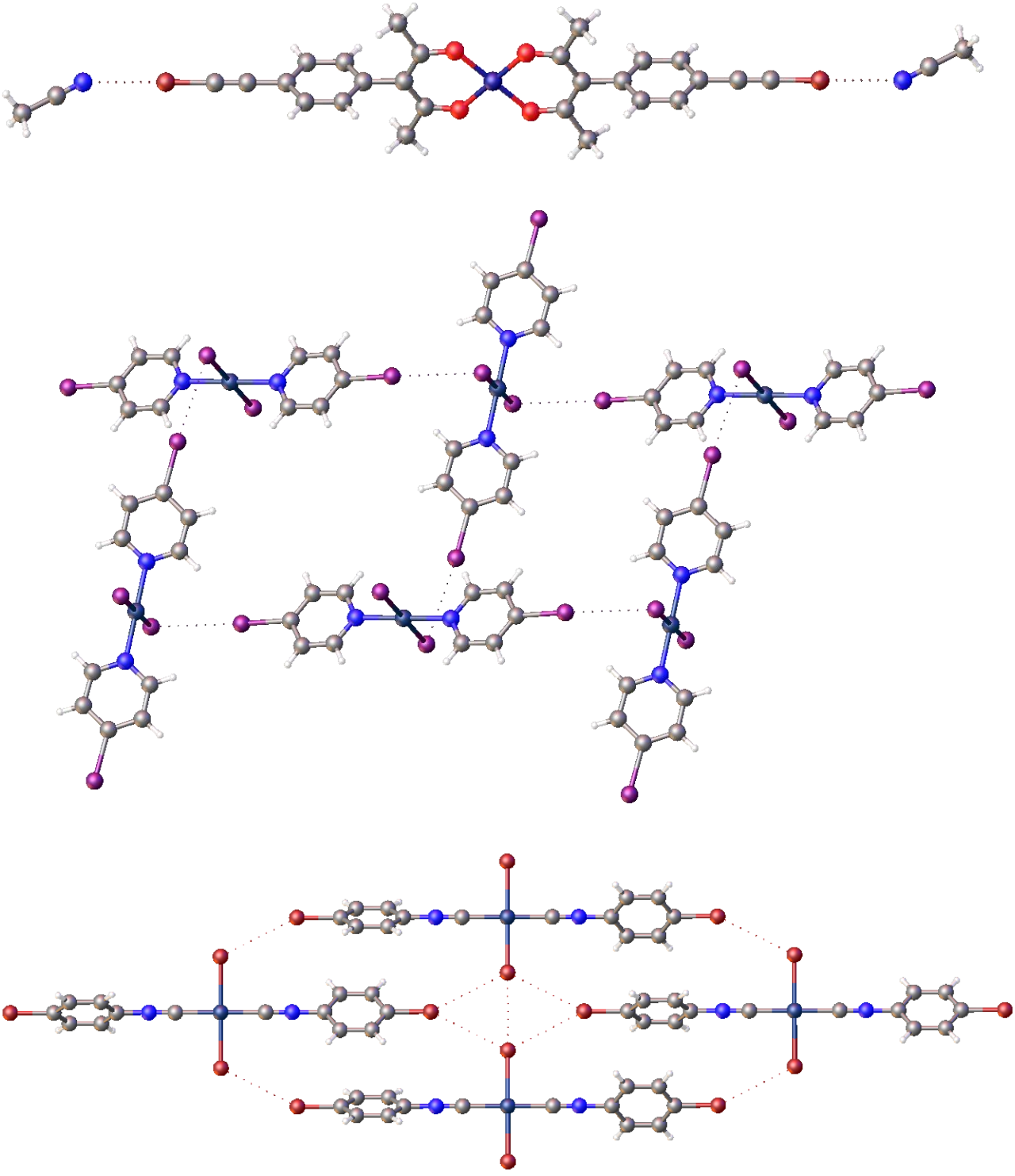


Рис. 12 *Примеры структур, где атом галогена в составе органического лиганда выступает в роли донора ГС. Сверху: фрагмент структуры сольвата [Cu{(OCMe)$_2$CC$_6$H$_4$C≡CBr-4}]·2MeCN демонстрирующий образование ГС с молекулой ацетонитрила. Посередине: фрагмент молекулярной структуры комплекса [PdI$_2$(NC$_5$H$_3$-I-4)$_2$]. Снизу: фрагмент молекулярной структуры комплекса транс-[PdBr$_2$(C≡NC$_6$H$_4$-Br-4)$_2$]. Здесь и далее ГС показаны пунктирными линиями*

Более разнообразно представлены комплексы металлов в роли акцепторов ГС. Акцепторными центрами ГС в комплексных соединениях могут быть как группы, далеко отстоящие от металлоцентра, так и группы/атомы, непосредственно связанные с металлоцентром (например, галогенидные лиганды) (**Рисунок 12**). Непосредственно связанные с металлоцентром электронодонорные атомы неметаллов в составе лигандов зачастую способны образовывать дополнительные нековалентные связи с донорами ГС. Лиганды, содержащие ГС-акцепторную группу, отличаются большим разнообразием – это могут быть галогенидные и псевдогалогенидные лиганды [67,73,74], *O*-донорные лиганды (оксокомлексы [67]; 1,3-дикетонаты [75,76]), *S*-донорные лиганды (дитиокарбаматы [77] и дитиокарбонаты [78]) и др.

Кроме того, металлоцентр определенной *d*-конфигурации и геометрии комплекса сам способен выступать в роли донора электронной плотности. Возможность участия металлоцентра как акцептора ГС была выявлена сравнительно недавно и такие ГС все еще достаточно необычны. Данные по ГС с участием металлоцентра обобщены в недавнем обзоре [45]. Авторами [45] продемонстрировано, что донорами ГС могут быть элеткронообогащенные металлоцентры d^8- (Rh^I, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) и d^{10}-конфигурации (Cu^I, Au^I), находящиеся в стерически доступной плоскоквадратной или линейной геометрии.

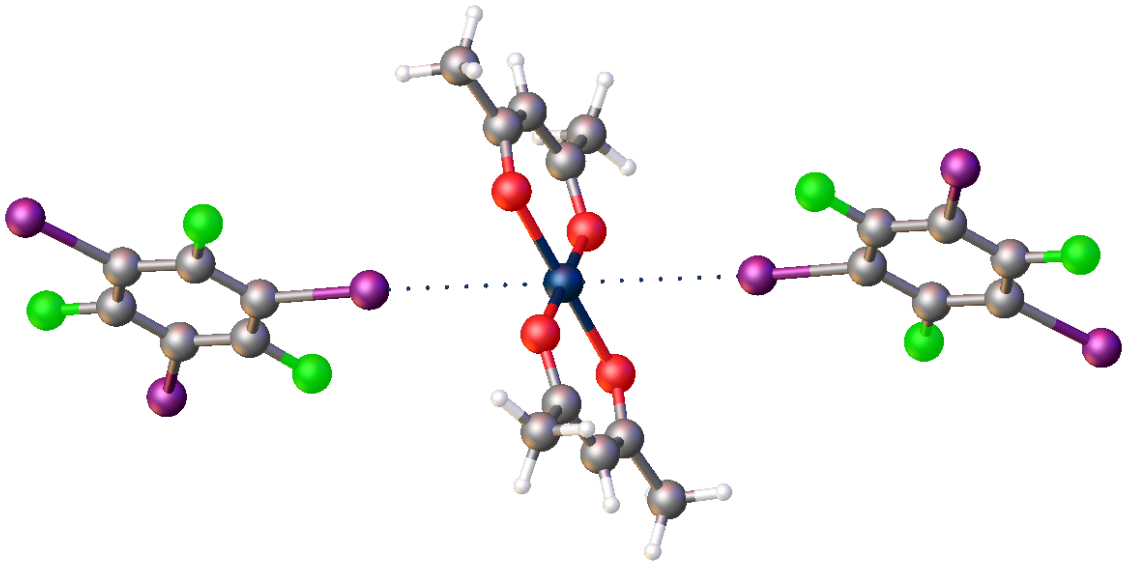


Рис. 13 *Фрагмент структуры сокристаллизата комплекса [Pt{(O=CMe)$_2$CH}$_2$)]·1,3,5-$C_6F_3I_3$, демонстрирующий образование ГС I···Pt*

Следует отметить, что металлоцентр может выступать как в роли отдельного нуклеофильного центра, так и интегрированного двуцентрового нуклеофила в фрагментах

$\underline{Rh^{I}}X_2\underline{Rh^{I}}$ (X=Cl, Br; **Рисунок 14**, **K**), M^{II}–X (M = Pt, X = Cl, I; M = Pd, X = C, **L**) или даже в виде четырехцентрового $Rh^{I}_2Cl_2$ (**M**, [45]).

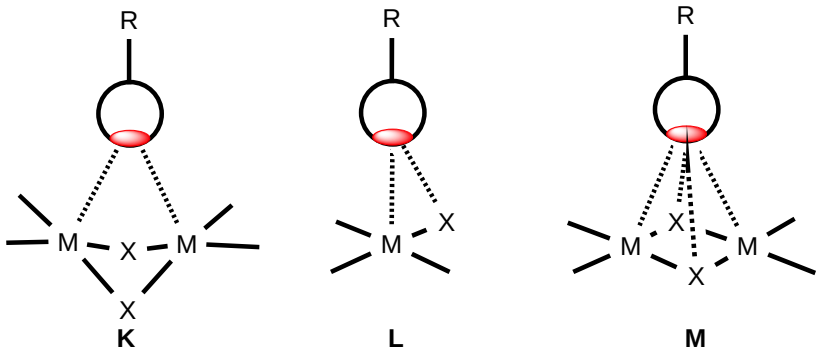


Рис. 14 *Схематическое изображение систем, в которых металлоцентр входит в состав интегрированного акцептора ГС*

Анионные комплексы металлов вида $[MX_n]^{m-}$ (X – анионный галогенидный или псевдогалогенидный лиганд) широко применяются в кристаллохимическом дизайне на основе нековалентных взаимодействий, таких как водородная связь и ГС. Анионы $[MX_n]^{m-}$ являются удобными строительными блоками, содержащими акцепторные по отношению к нековалентному взаимодействию (электронодонорные) группы X^- [79]. Координационная геометрия металлоцентра во многом определяет потенциальное количество и направленность образующихся с участием лигандов X^- коротких контактов. Общий отрицательный заряд $[MX_n]^{m-}$ сказывается на нуклеофильных свойствах акцепторного центра, приводя к образованию относительно прочных контактов. Вышеперечисленные свойства делают анионы $[MX_n]^{m-}$ привлекательными для кристаллохимического дизайна тектонами, позволяющими предсказывать направление связывания и управлять процессом супрамолекулярной сборки. Применение многих солей на основе анионов $[MX_n]^{m-}$ для создания материалов с магнитными свойствами, фотосенсибилизаторов, светопоглощающих компонентов фотосинтетических систем, влагочувствительных датчиков и др. [67,74,80] определяет значимость изучения основанной на ГС супрамолекулярной сборки с участием анионных комплексов.

В контексте супрамолекулярной химии на основе нековалентных взаимодействий интерес для рассмотрения представляют анионные плоско-квадратные комплексы с галогенидными и псевдогалогенидными лигандами вида $[MX_4]^{n-}$ (M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Au^{III}; X = Cl, Br, I, CN, SCN; n = 2, 1) или $[Pt_2X_6]^{2-}$ (X = Br, I). В таких комплексах металлоцентр окружен четырьмя анионными лигандами, способными выступать в роли акцепторов ГС, и сам электронодонорный металлоцентр также стерически доступен для образования коротких контактов в направлении, ортогональном координационной плоскости.

В работе [81] исследована сокристаллизация биядерных галогенидных комплексов платины(II) $Q_2[Pt_2I_6]$ (Q = P^nBu_4, $NAlk_4$) с донорами галогенной связи – 1,3,5-трииодотрифторобензолом (1,3,5-FIB), 1,4-дииодотетрафторобензолом (1,4-FIB), иодоперфторобензолом (IFB) и и тетраиодэтиленом C_2I_4 и получены сокристаллы, в структурах которых присутствует ГС между атомом иода донора ГС и терминальными иодидными лигандами в роли акцепторов ГС (**Рисунок 15**).

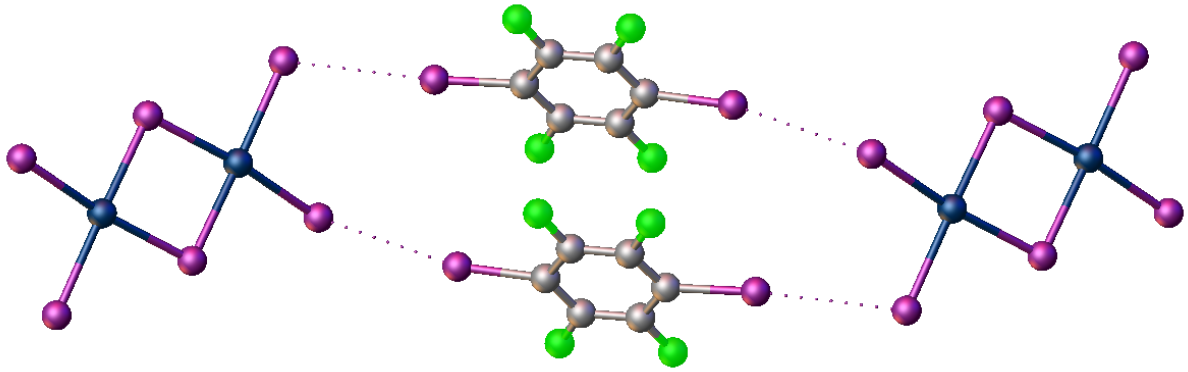


Рис. 15 *Фрагмент молекулярной структуры со-кристалла $(NEt_4)_2[Pt_2I_6]\cdot 2$(1,4-FIB), демонстрирующий образование ГС между нейтральной молекулой 1,4-FIB – донором ГС и анионом $[Pt_2I_6]^{2-}$. Катионы не приведены для упрощения восприятия*

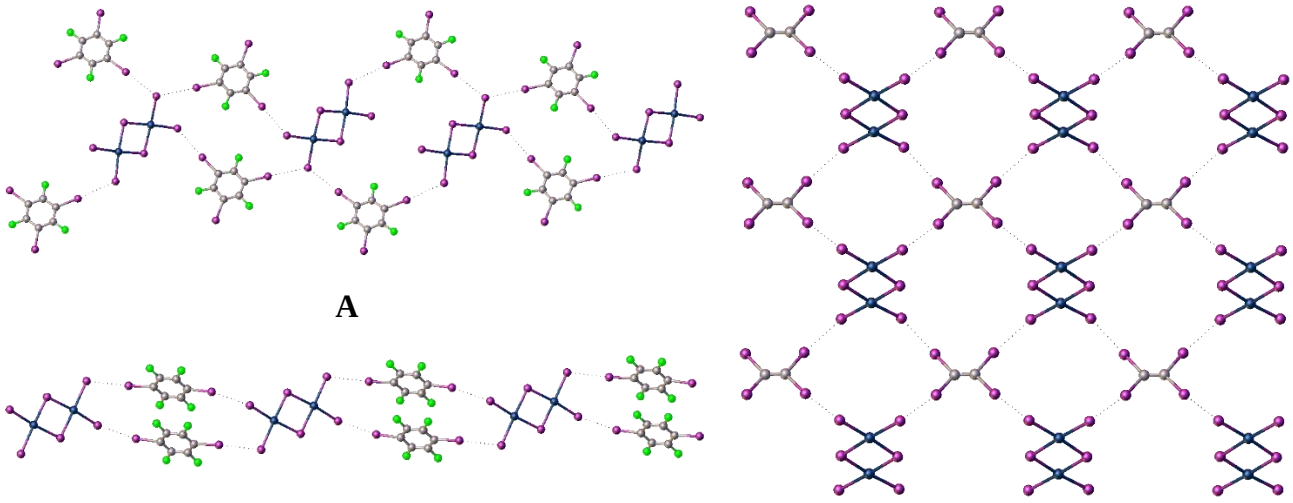


Рис. 16 *Фрагменты молекулярных структур аддуктов комплекса $[Pt_2I_6]^{2-}$ с донорами ГС. Катионы не приведены для упрощения восприятия*

Анион $[Pt_2I_6]^{2-}$ содержит четыре терминальных лиганда I^-, которые потенциально могут участвовать в ГС в роли акцепторов. В сочетании с использованием би-, три- и

тетрафункциональных доноров ГС (1,4-FIB, 1,3,5-FIB и C_2I_4 соответственно) возможно образование протяженных цепочек и двумерных супрамолекулярных структур, построенных на ГС (**Рисунки 15**, **16**). Во всех этих структурах анион $[Pt_2I_6]^{2-}$ предоставляет от двух до четырёх терминальных иодидных лигандов в качестве акцепторов ГС.

В работе [82] рассмотрено строение аддукта $(NBu_4)_2[Pt_2Br_6]\cdot 2CBr_4$, в структуре которого каждый анион $[Pt_2Br_6]^{2-}$ образует шесть ГС с атомами брома CBr_4, что приводит к сборке в трехмерную каркасную структуру (**Рисунок 17**). Анион $[Pt_2Br_6]^{2-}$ рассматривается авторами как прямоугольный супрамолекулярной тектон в сравнении с анионными галогенметаллатами другого строения - тетраэдрическим $[ZnBr_4]^{2-}$ и линейным $[CuBr_2]^{-}$.

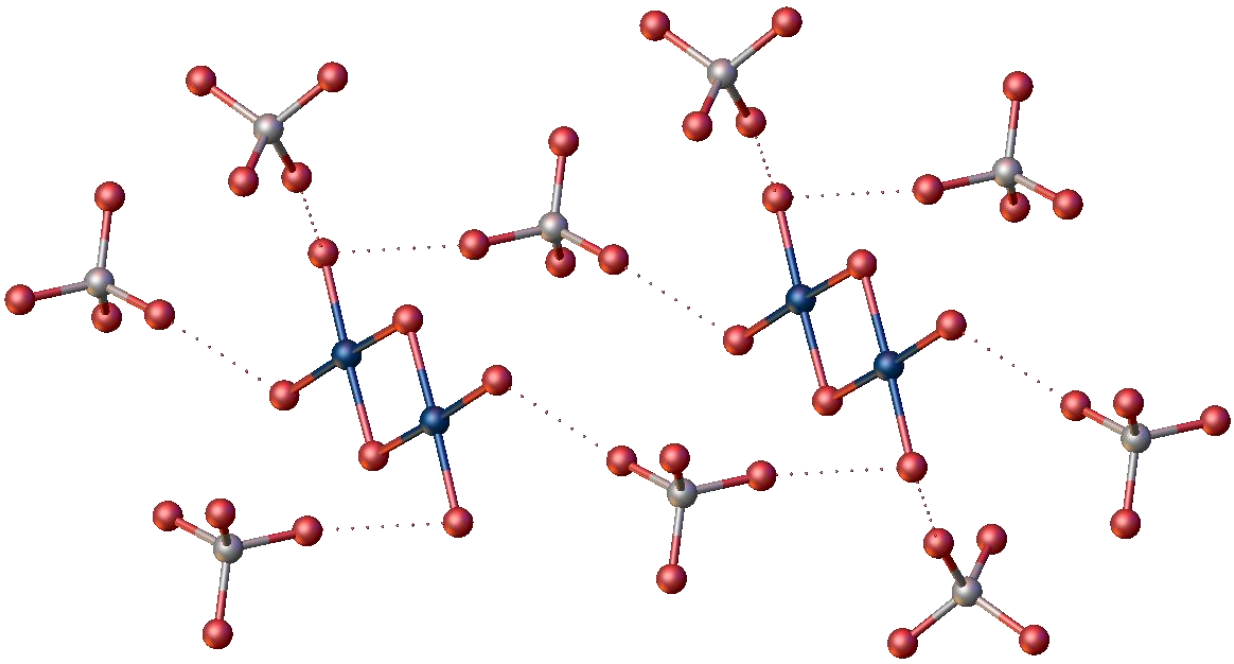


Рис. 17 *Образование ГС в структуре $(NBu_4)_2[Pt_2Br_6]\cdot 2CBr_4$*

Образование коротких контактов в структурах солей между анионами $[AuX_4]^-$ и атомами галогенов в составе (галогенохалькогено)фосфониевых катионов $[R_2R'PEX]^+$ (E = S, Se; X = Cl, Br) отмечается в работе [83]. Контакты X···X между катионом и анионом по своим геометрическим параметрам (расстояния X–X меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди, угол X–X–E приближается к 180°) могут быть отнесены к ГС. Вероятно, вклад в образование контакта также вносит ион-ионное электростатическое взаимодействие.

В недавней работе [40] описаны структуры комплексных солей золота(III) $(Ar^1IAr^2)[AuCl_4]$. В структурах солей присутствуют ГС I···Cl между атомом иода иодониевого катиона и хлоридными лигандами комплексного аниона. Благодаря наличию двух σ-дырок на

атоме иода и плоскому квадратному строению аниона $[AuCl_4]^-$, способного предоставить до 4 акцепторных центров ГС, реализуется несколько типов супрамолекулярной организации солей на основе ГС (**Рисунок 18**). Во всех этих структурах каждый иодониевый катион образует три или четыре контакта с хлоридными анионами. Каждый анион $[AuCl_4]^-$ образует от 3 до 4 контактов I···Cl с вовлечением в ГС от двух до четырех хлоридных лигандов. Примечательно, что каждая из двух σ-дырок атома иода катиона вовлечена или в образование терминальной ГС I···Cl или бифуркатной μ_2-I···(Cl,Cl). Для бифуркатного контакта отмечается заметное отклонение (до 55°) углов C–I–Cl от развернутого, что расходится с принятым геометрическим критерием определения ГС [26]. Тем не менее, данные квантово-химических расчетов, проведенных в рамках теории функционала плотности с последующим анализом функции электронной плотности в рамках теории «атомы в молекулах» Бейдера (QTAIM), а также анализ функции локализации электронных пар вдоль связевых путей позволили однозначно отнести рассматриваемые контакты к ГС [40].

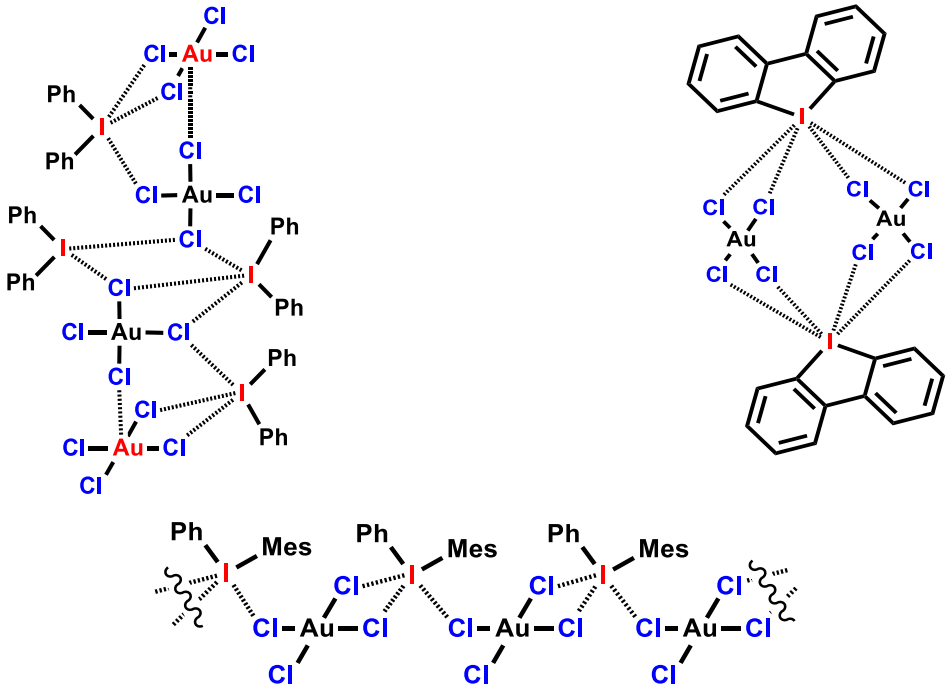


Рис. 18 *Типы основанной на ГС супрамолекулярной организации солей* $(Ar^1IAr^2)[AuCl_4]$

Оценка энергии нековаленных контактов показала [40], что бифуркатные ГС μ_2-I···(Cl,Cl) примерно на 50% прочнее двухцентовых I···Cl. Также отмечается, что в иодониевых катионах атом иода обладает широким диапазоном электрофильности, градиент которой убывает плавно при удалении от центра σ-дырки. Именно благодаря последнему иод(III) в иодониевых катионах может проявлять свойства донора ГС в широком диапазоне углов C–I–Nu и становится возможным образование бифуркатных контактов.

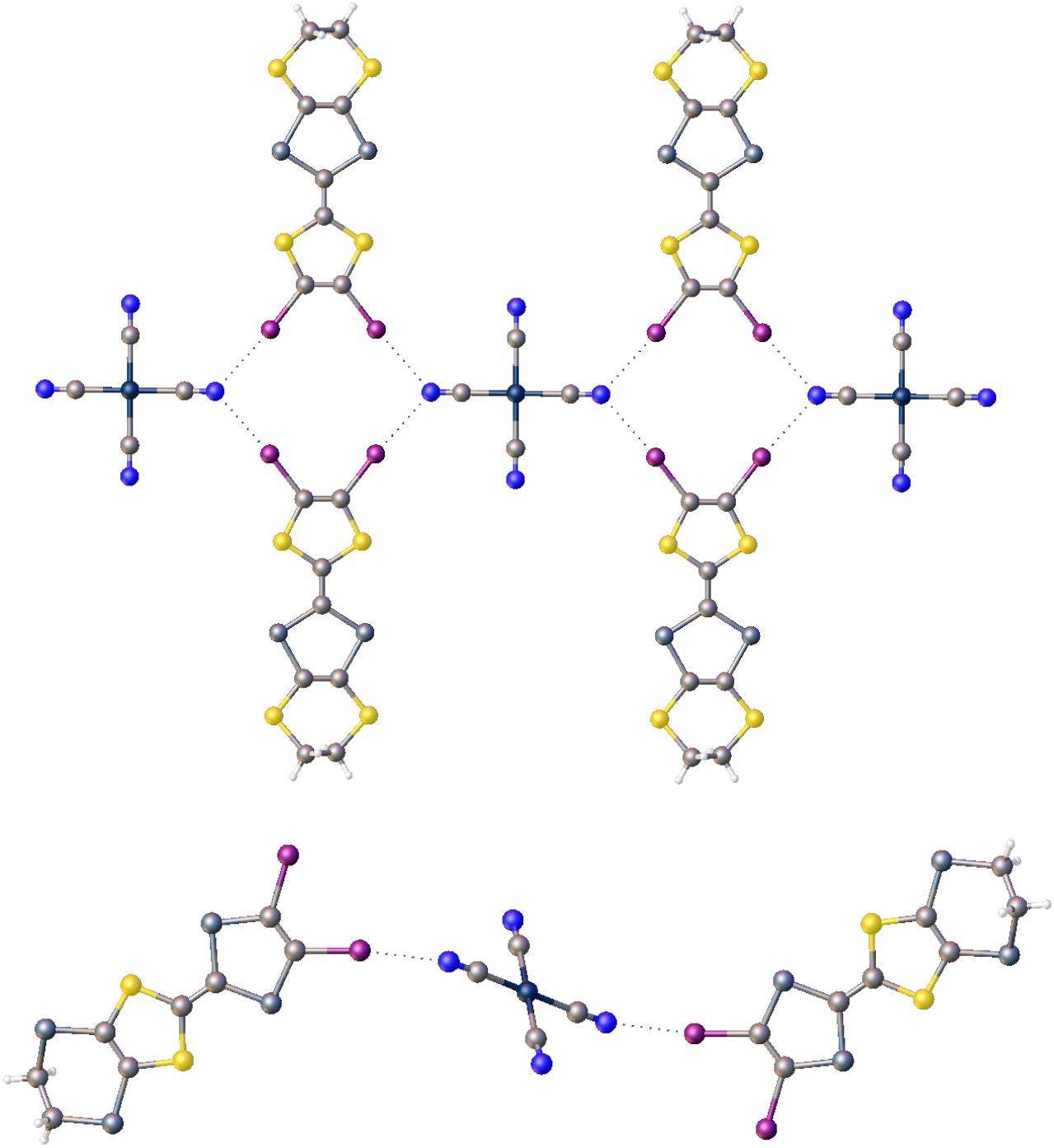


Рис. 19 *Фрагмент супрамолекулярной структуры двух солей $(D)_2[Au(CN)_4]$ (D - катион дииодо(этилендисульфо)диселенадисульфафульвалена и дииодо(этилендиселено)дисульфадиселенафульвалена, соответсвенно)*

Среди цианометаллатов, супрамолекулярная структура которых определяется ГС, заслуживают внимания проводящие соли $(D)_2[Au(CN)_4]$ (D – дииодо(этилендихалькогено)дисхалькагенаадихалькагенафульвален, халькоген – S, Se). В структуре солей атомы иода донора ГС связываются с анионом $[Au(CN)_4]^-$ короткими

контактами I···N (**Рисунок 19**) [84,85]. В зависимости от расположения атомов селена в катионе реализуются различные структурные мотивы солей, некоторые из солей обладают свойствами сверхпроводимости.

В кристаллографической базе CCDC также представлены структуры сокристаллизатов двух солей $(Ph_4P)_2[Ni(CN)_4]\cdot 2(IC{\equiv}CI)\cdot 3CH_2Cl_2$ (HURNAM) и $(n\text{-}Bu_4N)_2[Ni(CN)_4]\cdot 2(IC{\equiv}CI)\cdot 2CH_2Cl_2$ (HURNEC). Особенностью их супрамолекулярной организации является образование протяженных цепей за счет связывания дииодацетилена с тетрацианоникелат анионом посредством I···N ГС (**Рисунок 20**).

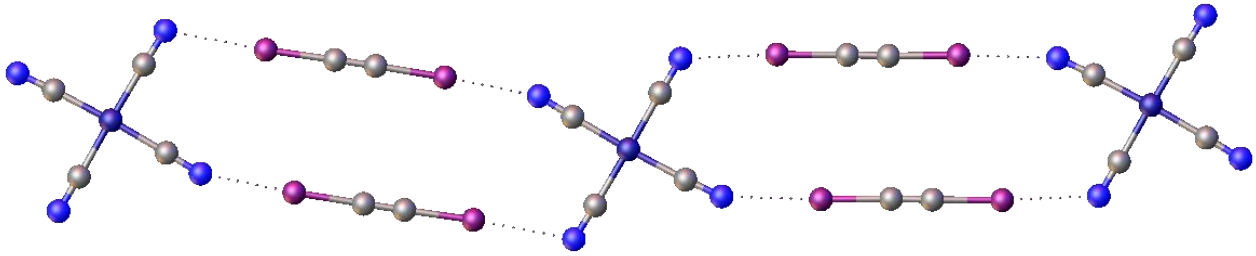


Рис. 20 *Образование одномерных цепей в структуре* $(Ph_4P)_2[Ni(CN)_4]\cdot 2(IC{\equiv}CI)\cdot 3CH_2Cl_2$

Практически все выше рассмотренные работы, изучающие строение солей и сокристаллов анионных галогенидо/цианометаллатов вида $[MX_4]^{n-}$ с донорами ГС, используют соединения иода(I), нейтральные или в составе катиона, а соединения гипервалентного иода представлены только иодониевыми солями тетрахлороауратов [40]. Также в литературе представлены иодониевые соли анионных комплексов переходных металлов иного, чем плоский квадрат, строения. Например, короткие контакты I···Cl между иодониевым катионом и хлоридным лигандом тетраэдрического комплексного аниона присутствуют в солях $(Ph_2I)_2[MCl_4]$ (M = Zn, Cd) [86]. По своим геометрическим параметрам контакты могут быть отнесены к ГС (d(I–Cl) = 3.1367(8)–3.3536(8) Å, когда сумма ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди [27] $\sum R_{vdW}$(I,Cl) = 3.73 Å; ∠C–I–Cl = 165.19(6)–175.92(8)°). В работе [86] данные иодониевые соли используется как фотохимически активные соединения для фотолитографии, но молекулярное строение соединений не обсуждается с точки зрения нековалентных взаимодействий.

Особенности строения и донорные способности иодониевых катионов как доноров ГС, значимость анионных галогенидо/цианометаллатов $[MX_4]^{n-}$ как строительных блоков для создания основанных на ГС ансамблей и малая изученность систем на основе иодониевых солей и анионов $[MX_4]^{n-}$ определили выбор объектов настоящего исследования. Плоско-квадратные галогенидные и псевдогалогенидные комплексы металлов 10 группы являются

привлекательными кандидатами в качестве модельных систем для изучения межмолекулярных взаимодействий и влияния таких взаимодействий на строение и свойства молекулярных кристаллов.

2. Объекты и методы исследования

2.1 Выбор объектов исследования

Как было описано ранее в разделе **1.4**, плоскоквадратные комплексы металлов 10 группы представляют большой интерес в качестве галогенсвязывающих супрамолеклярных тектонов для кристаллохимического дизайна в контексте возможного прогнозирования строения функциональных материалов. Данный интерес обусловлен как малой изученностью таких систем с позиций структурной химии, так и их особенностями, в частности, стерической доступностью металлоцентра для участия в межмолекулярных взаимодействиях.

В данной работе в качестве акцепторов ГС рассмотрены плоскоквадратные тетрахлоро- и тетрацианоплатинат, а также тетрацианометаллаты никеля и палладия (**Рисунок 21**). Такие модельные системы, как было отмечено ранее в разделе **1.3**, были выбраны главным образом из-за стерической доступности металлоцентра, а также из-за их относительной устойчивости по отношению к возможной димеризации анионов и химическим превращениям между катионами и анионами (для рассмотренных систем).

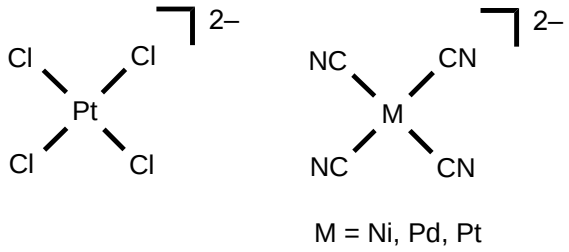


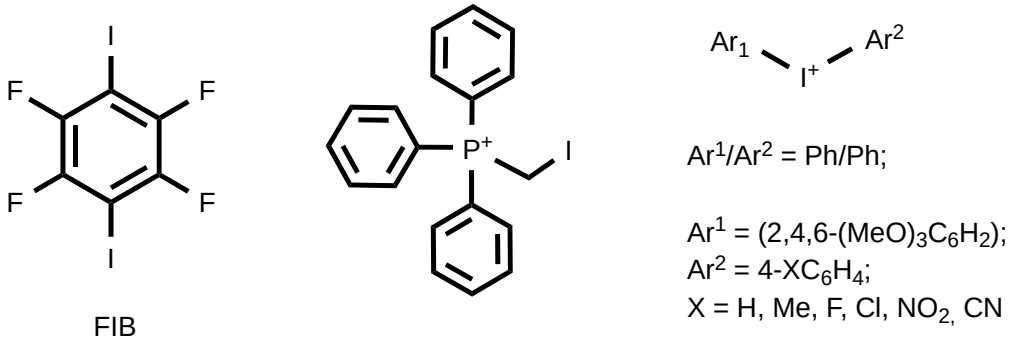
Рис. 21 *Анионные тетрахлоро- и тетрацианометаллаты как акцепторы галогенной связи*

Данные анионы содержат несколько потенциальных акцепторных центров (Pt^{II}, $Cl^{–}$ в $[PtCl_4]^{2–}$ и $Ni^{II}/Pd^{II}/Pt^{II}$, N (неподеленная пара электронов) или C≡N (π-электронная плотность) в $[M(CN)_4]^{2–}$) способных участвовать в образовании ГС. Замена периферийного акцепторного центра с $Cl^{–}$ на $CN^{–}$ и изменение геометрических параметров (замена $[MCl_4]^{2–}$ на $[M(CN)_4]^{2–}$ с бóльшими линейными размерами) позволяет более детально изучить характер супрамолекулярной сборки с участием катионов иодония. Сопоставление строения солей тетрацианометаллатов трёх металлов (никеля, палладия и платны) позволит установить наличие влияния природы металлоцентра на супрамолекулярную сборку на основе ГС.

В роли доноров ГС использованы различные соединения иода(I) – нейтральный 1,4-дииодтетрафторбензол (**Рисунок 22**) и катион иодметилентрифенилфосфония $[Ph_3PCH_2I]^{+}$, а также соединения иода(III) – катионы диарилиодония $[Ar^1IAr^2]^{+}$ с разными заместителями

(**Рисунок 22**). Это позволяет сопоставить имеющие разное строение доноры ГС, в которых атом иода находится в разной степени окисления (I или III) и отличающиеся общим зарядом молекулы (0 или +1).

В катионе иодметилентрифенилфосфония $[Ph_3PCH_2I]^+$ (**Рисунок 22**) заряд локализован не на атома иода, тогда как в соединениях иода(III), катионах диарилиодония $[Ar^1IAr^2]^+$ (**Рисунок 22**), заряд локализован на атоме иода.



FIB

Рис. 22 *Нейтральные и катионные производные иода как доноры галогенной связи*

Такой донор ГС как FIB является классическим 180°-ориентирующим тектоном для галогенного связывания и его применение в данной работе обусловлено более ранними работами по исследованиям ГС в системах на основе биядерных иодидов платины [81]. Основной же акцент сделан на электростатически заряженные доноры с локализацией заряда на атоме галогена (в данном случае иода), катионы $[Ar^1IAr^2]^+$, в силу наличия у атома иода двух σ-дырок, что изменяет паттерн связывания у центра галогенного связывания. Катион иодметилентрифенилфосфония в данном случае рассматривается как галгенсвязывающий центр промежуточного типа.

2.2 Синтез и характеризация солей и сокристаллизата тетрахлороплатината

$(PPN)_2[PtCl_4]\cdot$1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ и $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$

Аддукт 1,4-дииодтетрафторбензола с тетрахлороплатинатом бис-(трифенилфосфоранилиден)аммония ($(PPN)_2[PtCl_4]\cdot$1,4-FIB **1·FIB**) (**Рисунок 23**) получен кристаллизацией из раствора исходных веществ в нитрометане, взятых в молярном соотношении 2:1. Кристаллы тетрахлороплатината иодметилентрифенилфосфония ($(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ (**2**) (**Рисунок 23**) получали медленной диффузией при комнатной температуре растворов $(Ph_3PCH_2I)(CF_3SO_3)$ и $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ в дихлорметане в молярном соотношении 2:1.

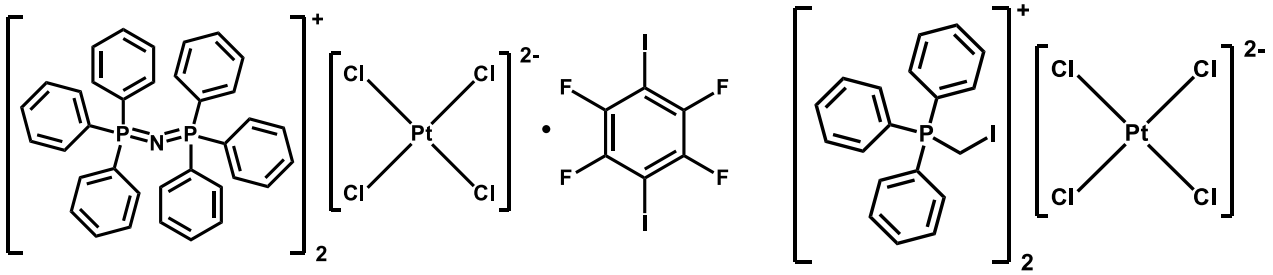


Рис. 23 *Слева направо: аддукт тетрахлороплатината бис-(трифенилфосфоранилиден)аммония с 1,4-дииодтетрафторбензолом (**1·FIB**), тетрахлороплатинат иодметилентрифенилфосфония (**2**)*

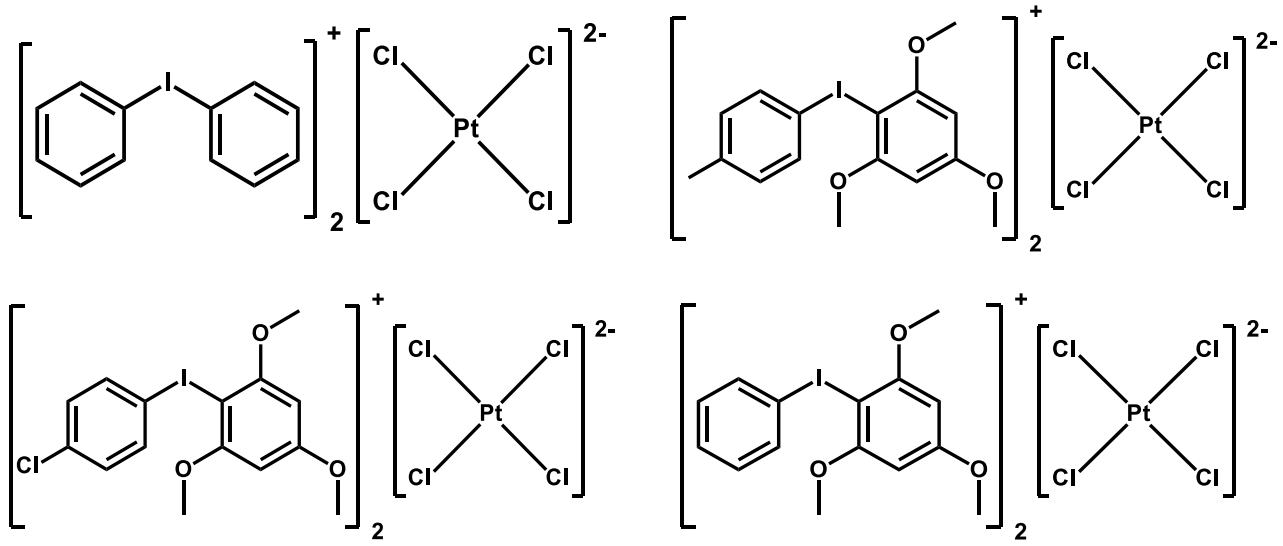


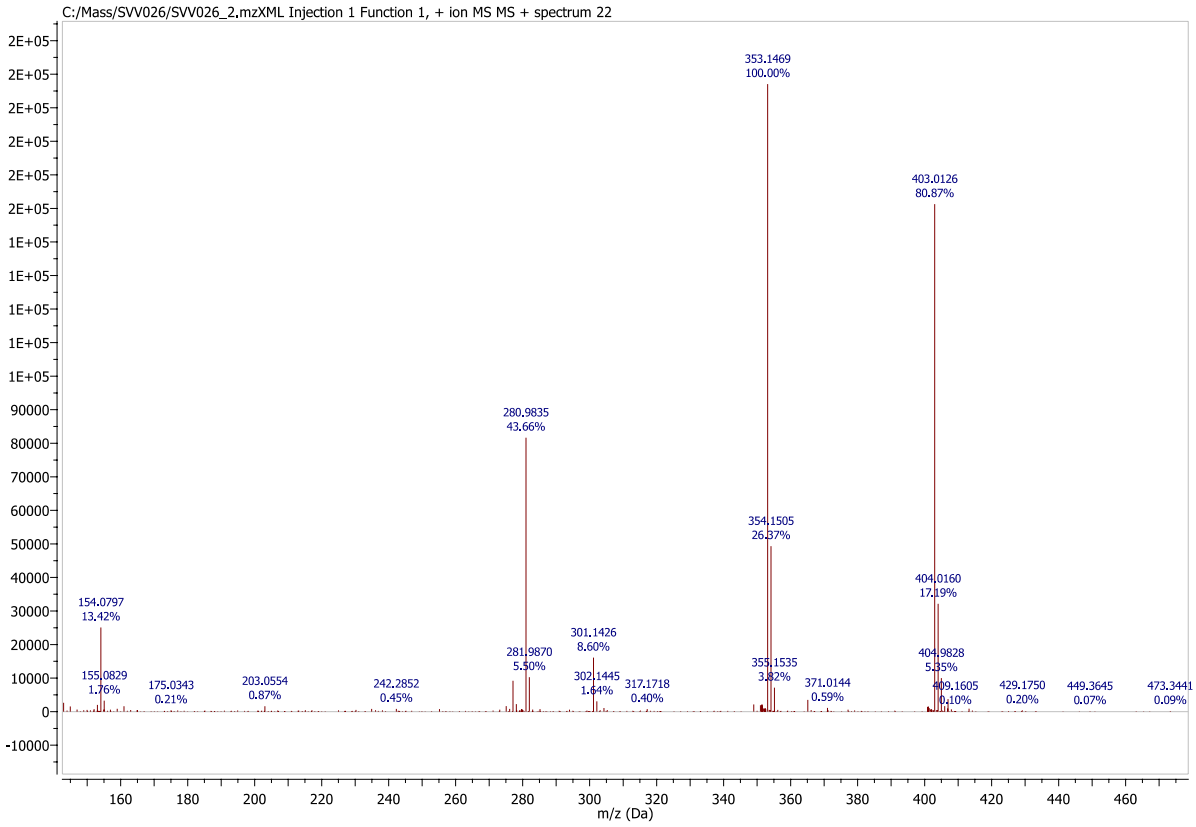
Рис. 24 *Сверху вниз, слева направо: тетрахлороплатинаты дифенилиодония (**3**), пара-хлорфенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**4**), пара-толил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**5**), фенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**6**)*

Было получено четыре соли тетрахлороплатината с дифенилиодонием (**3**), *пара*-хлорфенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодонием (**4**) и *пара*-толил-(2,4,6-

триметоксифенил)иодонием (**5**), фенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодонием (**6**) (**Рисунок 24**). Кристаллы указанных соединений получали при комнатной температуре медленным упариванием растворов в нитрометане $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ и соответствующего трифторацетата диарилиодония в молярном соотношении 1:2.

Все новые соединения были охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа (все соединения и аддукты) и рентгенофазового анализа (соединения **4** и **5**), масс-спектрометрии высокого разрешения HRESI-MS (соединения **2–6**), ИК спектроскопии (соединения **2–6**). Исследование новых соединений методами ЯМР не представлялось возможным вследствие крайне низкой растворимости последних в органических растворителях, либо из-за протекания побочных реакций с некоторыми растворителями для ЯМР (например, с ДМСО-d_6).

В масс-спектрах ESI^+ полученных солей наблюдаются пики соответствующих катионов, а для солей диарилиодония, помимо основных, присутствуют пики их осколков (**Рисунок 25**).



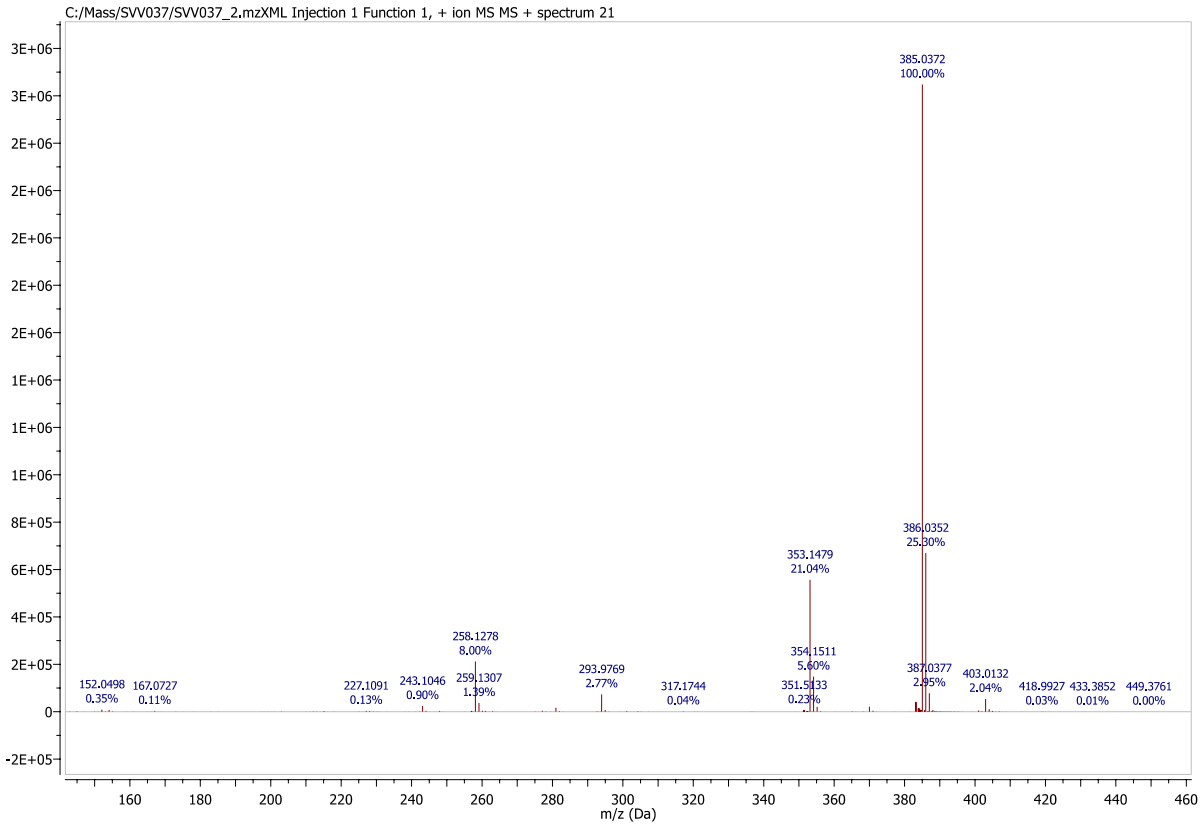


Рис. 25 *Сверху вниз, масс-спектры ESI$^+$ соединений **3** и **6**, демонстрирующих наличие пиков молекулярных ионов с m/z 280.9835 для $[Ph_2I]^+$ и 385.0372 для $[(Tol)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)]^+$*

В ИК-спектрах всех солей обнаруживаются полосы в районе 1500 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связей углерод–углерод в ароматических системах. В соединениях **4**–**6** присутствуют полосы 1223 и 1204 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связи C–O в триметоксифенильном заместителе (**Рисунок 26**).

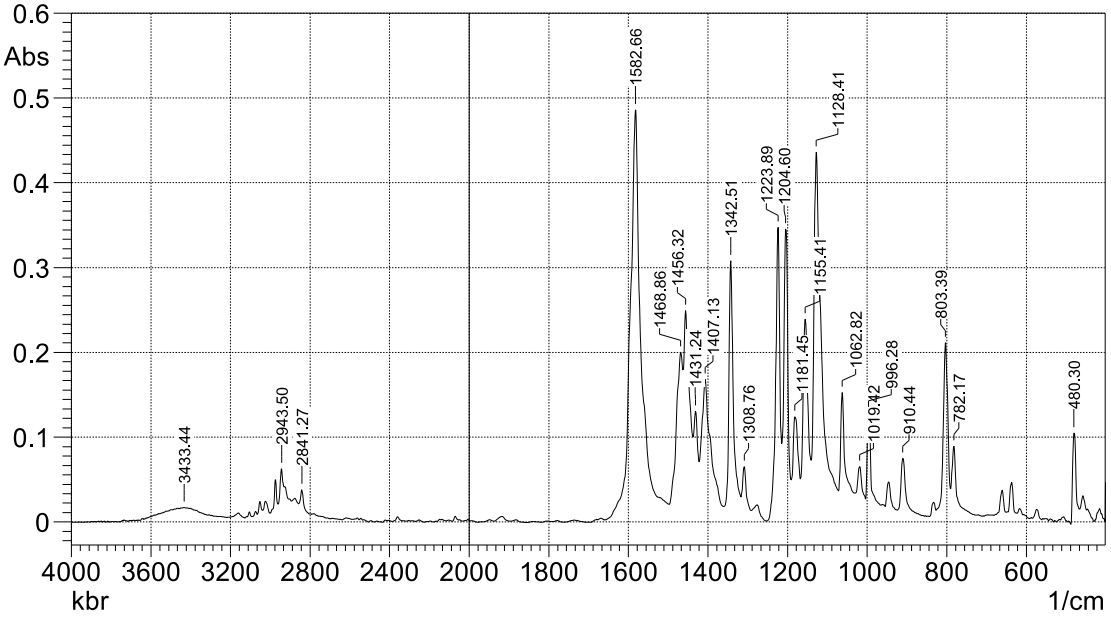


Рис. 26 *Спектр ИК соединения* ***6***

Порошковые дифрактограммы соединений **4** и **5** показали полное фазовое соответствие данным полученным методом рентгеноструктурного анализа.

2.3 Синтез и характеризация солей тетрацианометаллатов $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt)

Кристаллы тетрацианометаллатов получены при действии на раствор $(PPN)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt) раствором солей $(Ar^1IAr^2)(CF_3CO_2)$, в мольном соотношении 1:2, во всех возможных сочетаниях с последующим упариванием растворителя при комнатной температуре. В качестве растворителей использовали дихлорметан и нитрометан (для **5b**, **5c**, **6b**, **6c**). Всего было закристаллизовано 14 солей, пригодных для исследования методом РСА (**Рисунки 27–29, Таблица 1**). Соли получены в виде индивидуальных соединений или сольватов (**2c**, **5a-c**, **6a**), структура всех соединений установлена методом РСА.

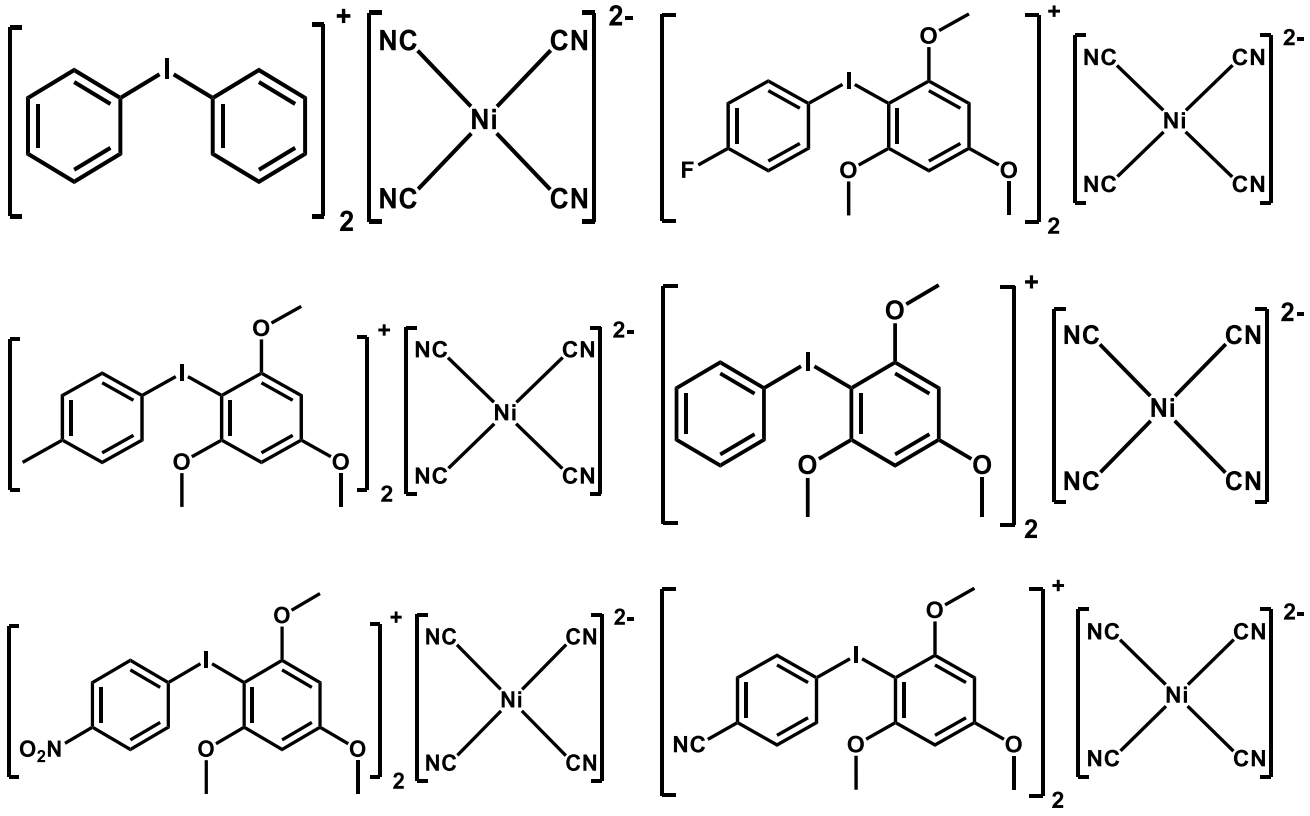


Рис. 27 *Сверху вниз, слева направо: тетрацианоникелаты дифенилиодония (**1a**), пара-толил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**3a**), пара-нитрофенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**5a**), пара-фторфенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**4a**), фенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**2a**), пара-цианофенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**6a**)*

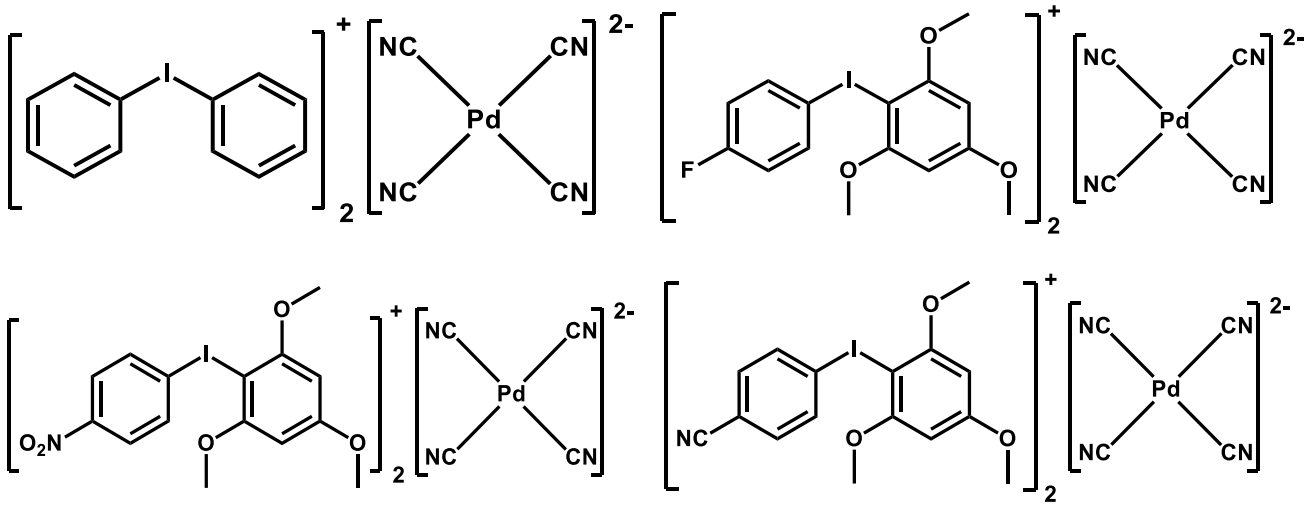


Рис. 28 *Сверху вниз, слева направо: тетрацианопаладаты дифенилиодония (**1b**), пара-нитрофенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**5b**), пара-фторфенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**4b**), пара-цианофенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**6b**)*

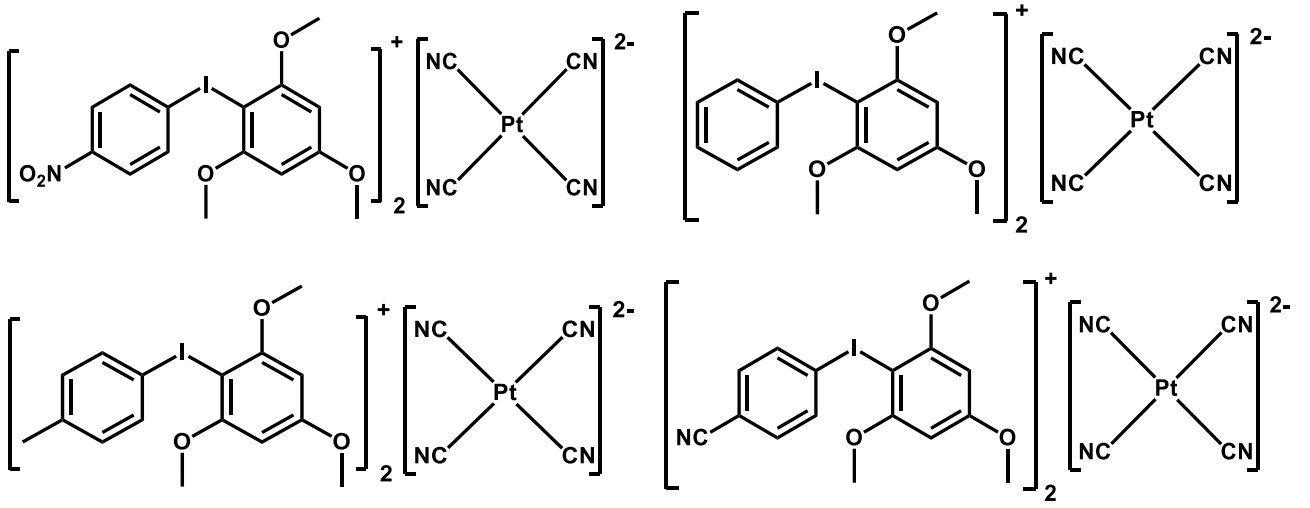


Рис. 29 *Сверху вниз, слева направо: тетрацианоплатинаты пара-нитрофенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**5c**), пара-толил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**3c**), фенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**2c**), пара-цианофенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодония (**6c**)*

Иодониевый катион	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$[Pd(CN)_4]^{2-}$	$[Pt(CN)_4]^{2-}$
Ph_2I^+	***1a***	***1b***	**–**
$(Ph)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***2a***	**–**	***2c****
$(Tol)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***3a***	**–**	***3c***
$(4\text{-}FC_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***4a***	***4b***	**–**
$(4\text{-}(NO_2)C_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***5a****	***5b*****	***5c*****
$(4\text{-}(CN)C_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***6a****	***6b***	***6c***
В кристаллических структурах между псевдослоями заключены молекулы растворителя: * – дихлорметана, ** – нитрометана.			

Таблица 1. *Именование солей вида $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt)*

Два соединения, **1a** и **1b**, дополнительно охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения HRESI-MS и ИК спектроскопии. В масс-спектрах ESI^+ полученных солей наблюдаются пики катиона $[Ph_2I]^+$ (*m/z* 280.9827, расч. 280.9822 для **1b**), тогда как в спектрах ESI^- присутствуют пики фрагментированных анионов, например $[Pd(CN)_3]^-$ (*m/z* 183.9128[1], расч. 183.9134) для **1b**. В ИК-спектрах солей обнаруживаются полосы в районе 1500 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связей углерод–углерод в ароматических системах и интенсивная полоса 2110–2120 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи C≡N цианометаллатного аниона. Порошковые дифрактограммы соединений показали полное фазовое соответствие данным, полученным методом рентгеноструктурного анализа (**Рисунок 30**).

[1] Приведено значение *m/z* пика с наибольшей интенсивностью из всего кластера пиков иона

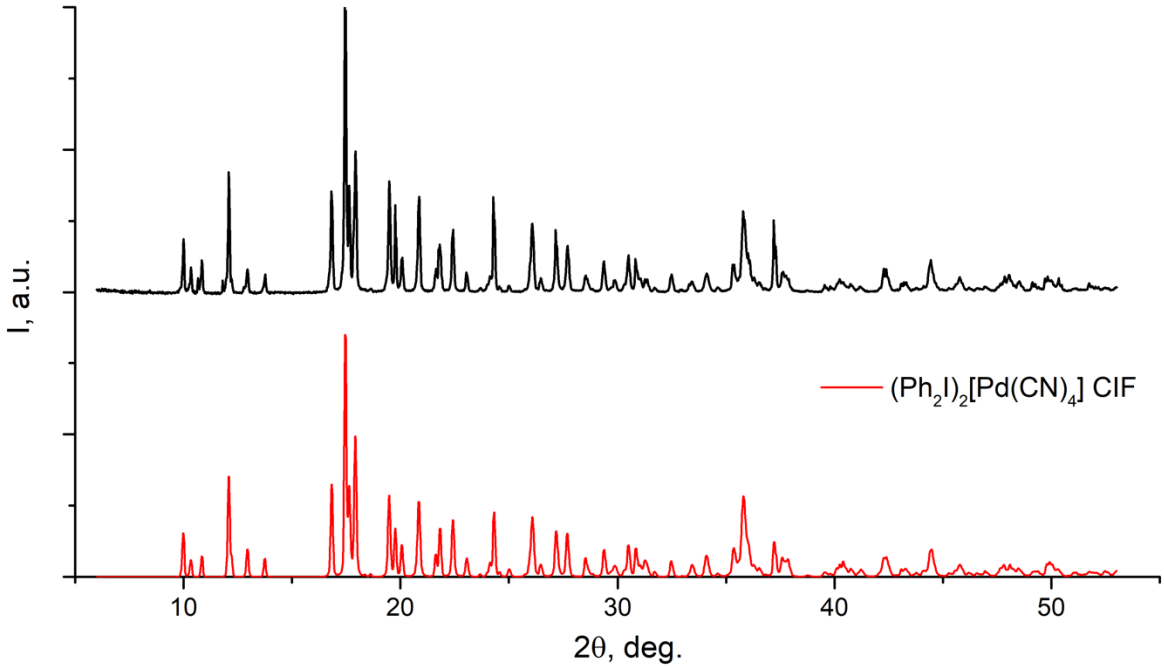


Рис. 30 *Вид порошковой дифрактограммы (черная линия) кристаллического образца и теоретической рентгенограммы из данных РСА (красная линия) для* ***1b***

3. Обсуждение результатов

3.1 Исследование кристаллических структур $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB и $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$

Основным методом исследования в данной работе является рентгеноструктурный анализ (РСА). На основании данных рентгеновской дифракции монокристаллов возможно определение геометрических параметров ГС и общей топологии галогенного связывания в твёрдом теле.

Кристаллическая структура соединения $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB (**1·FIB)** представлена бесконечными одномернопериодическими цепочками, состоящими из тетрахлороплатинатного аниона и 1,4-дииодтетрафторбензола (**Рисунок 31**).

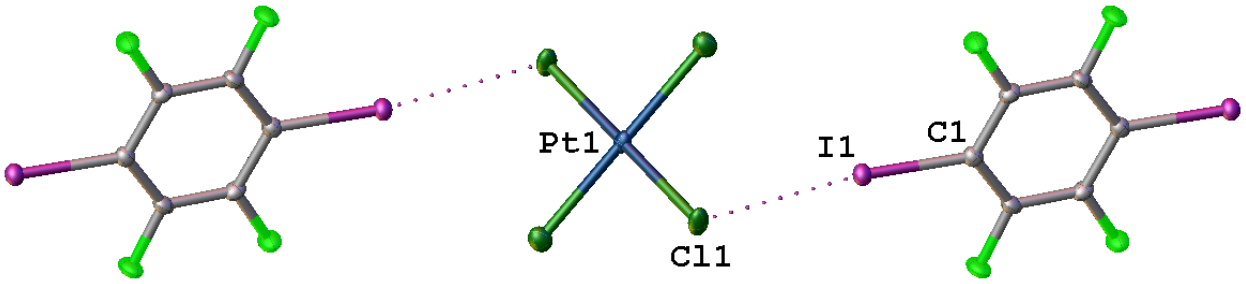


Рис. 31 *Цепочки в структуре **1·FIB** (катион PPN^+ не указан)*

В структуре обнаруживается короткий контакт II типа (ГС) C1–I1···Cl1–Pt1 с межатомным расстоянием 3.0914(8) Å, что составляет 83% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (R_{vdW}(I) + R_{vdW}(Cl) = 3.73 Å). Соответствующий угол у иодного центра (∠(C–I···Cl) = 169.10(9)°) приближен к 180°, а у хлоридного лиганда стремится к 90° (∠(Pt–Cl···I) = 111.12(3)°). Каждый тетрахлороплатинатный анион образует две ГС посредством хлоридных лигандов, расположенных в *транс*-положении. В свою очередь, 1,4-дииодтетрафторбензол образует галогенную связь через два донорных центра I1, таким образом формируя одномернопериодическую цепь с альтернированным расположением тетрахлороплатината и 1,4-дииодтетрафторбензола, связанных посредством ГС. Второй контакт между Cl2 и I1 имеет длину 3.7432(7) Å, что близко к границе представляющей сумму ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов (3.73 Å), а распределение связевых углов соответствует контактам I типа (126.23(10)° и 91.98(2)° для ∠(C–I···Cl) и ∠(I···Cl–Pt), соответственно).

В составе $[PtCl_4]^{2-}$, длины связей Pt–Cl тех лигандов, что вовлечены в галогенное связывание (2.2962(7) Å) слегка короче соответствующих длин у лигандов, образующих более слабый контакт I···Cl (2.3103(8) Å). Однако значимость данных различий меньше 3σ, что не позволяет делать из них каких-либо надёжных выводов.

В литературе описаны некоторые примеры аддуктов хлоридных комплексов платины(II) и перфторированных иодбензолов. В частности, галогенная связь C–I···Cl–Pt обнаружена в структурах [PtCl(btpy)(PPh_3)]·1,4-FIB (btpy – бензотиенилпиридин; NUQTUQ) [9], [PtCl(btpy)(PPh_3)]·IPFB (IPFB – иодперфторбензол; NUQTIE) [9] и [PtCl(btpy)(Me_2SO)]·1,4-FIB·CH_2Cl_2 (btpy – бензотиенилпиридин; MIRHUT) [8] (**Таблица 2**).

Структура/ CSD код	C–I···Cl–Pt	*d*(I···Cl), Å	∠(C–I···Cl), °	∠(I···Cl–Pt), °
1·FIB	C1–I1···Cl1–Pt1	3.0914(8)	169.10(9)	111.12(3)
	C1–I1···Cl2–Pt1	3.7432(7)	126.23(10)	91.98(2)
2	C1–I1···Cl1–Pt1	3.489(2)	157.48(18)	163.92(7)
NUQTUQ		3.2001(3)	173.24(4)	104.603(11)
NUQTIE		3.3330(5)	161.47(4)	159.424(19)
MIRHUT		3.2640(4)	174.35(3)	163.92(7)
Референтные значения*		3.73	180	90

*В сравнении с ΣR_{vdW}: R_{vdW}(I) + R_{vdW}(Cl)

Таблица 2. *Параметры коротких контактов C–I···Cl–Pt в структурах **1·FIB**, **2** и из литературных данных*

Во всех указанных случаях межатомные расстояния длиннее, чем в структуре **1·FIB** (3.0914(8) Å), что указывает на то, что тетрахлороплатинатный анион выступает в качестве тектона супрамолекулярной сборки, образуя более сильные галогенные связи с 1,4-дииодтетрафторбензолом, чем в случае с нейтральными комплексами платины(II).

Структура **1·FIB** подобна описанным ранее аддуктам перфториодбензолов с дианионом гексаиододиплатината составов $(R_4N)_2[Pt_2(\mu\text{-}I)_2I_4]\cdot 2C_6F_5I$ (R = Et, *n*-Bu), $(Et_4N)_2[Pt_2(\mu\text{-}I)_2I_4]\cdot 2(1,3,5\text{-}I_3C_6F_3)$ и $(n\text{-}Bu_4N)_2[Pt_2(\mu\text{-}I)_2I_4]\cdot 2(1,4\text{-}I_2C_6F_4)$ [81,87]. В указанных структурах во всех случаях также наблюдаются одномернопериодические цепочки либо изолированные кластеры, образованные галогенными связями C–I···I–Pt. Относительные длины галогенных связей R_r (определённые как отношение длины связи к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов по Бонди [27]) находятся в пределах 0.88–0.91, тогда как в структуре **1·FIB** это значение равно 0.83. Таким образом, более короткая галогенная связь в случае C–I···Cl–Pt по сравнению с C–I···I–Pt ассоциирована с большей электроотрицательностью хлора по сравнению с иодом.

В структуре $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ (**2**) наблюдается два кристаллографически независимых катиона $[Ph_3PCH_2I]^+$ и анион $[PtCl_4]^{2-}$ (**Рисунок 32**).

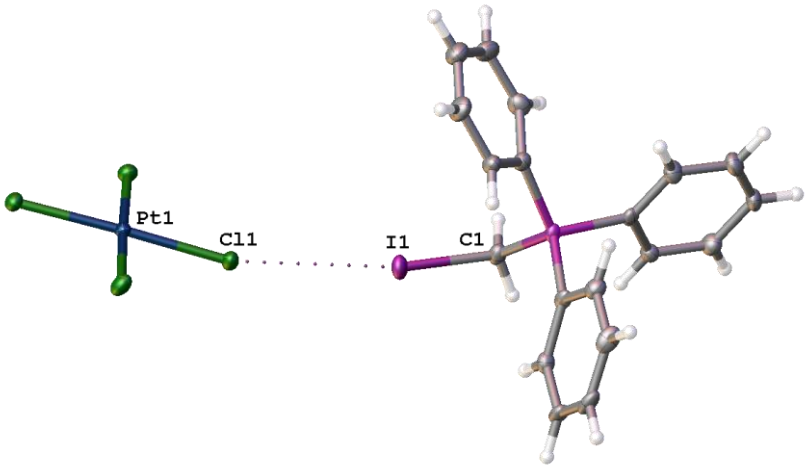


Рис. 32 *Островная организация галогенной связи в структуре* ***2*** *(второй катион* $[Ph_3PCH_2I]^+$ *не указан)*

Все длины связей Pt–Cl в комплексе **2** различны (2.3137(15), 2.3233(16), 2.3257(15) и 2.3303(16) Å), но, также как и в предыдущем случае, указанные различия находятся в пределах 3σ. Геометрические характеристики катионов $[Ph_3PCH_2I]^+$ в соединении **2** не отличаются от таковых в соответствующем трифторметансульфонате, кристаллическая структура которого также была нами определена [88]. Катион с анионом образуют короткий межмолекулярный контакт C1–I1···Cl1–Pt1 с расстоянием 3.489(2) Å (R_r = 0.94). Этот контакт длиннее, чем в аддукте **1·FIB**. Также, угловые параметры связи ещё больше отклоняются от референтных, чем в аддукте **1·FIB**.

На основе анализа геометрических характеристик контакта в соединении **2**, можно сделать вывод о том, что данный контакт принадлежит I типу контактов галоген–галоген. Однако, как показали дальше квантовохимические расчёты (на основе анализа контурной линии Лапласиана электронной плотности вдоль линии связи [88]), из-за различий в природе взаимодействующих атомов галогенов данный контакт следует отнести к контакту II типа, то есть к ГС.

Данные выводы подтверждаются расчётом функции локализации электронов (ELF) нековалентных взаимодействий I···Cl в **1·FIB** и **2** (см. рисунок 42, раздел **3.3**). Далее следует отметить, что на основании более ранних исследований, посвящённых галогенным связям с участием галогенидов металлов [89] со сходными отличиями в угловых параметрах галогенных связей от 90°, можно сделать вывод, что атом галогена, непосредственно координированного к

металлоцентру, способен вступать в галогенное связывание с σ-дыркой донора в широких угловых диапазонах и образующийся контакт может быть интерпретирован как полноценная ГС.

В кристаллической структуре соединения **2** тетрахлороплатинат вступает в галогенное связывание одним из четырёх акцепторных центров с только одним донором (второй катион в галогенном связывании не участвует). Следует также отметить, что для катиона иодметилентрифенилфосфония, участвующего в галогенном связывании, длина связи C–I (2.149(6) Å) немного больше, чем для катиона, не участвующего в галогенном связывании (2.132(7) Å).

Контакты, подобные наблюдаемому в структуре соединения **2**, описаны в литературе. В частности, в структуре соединения [PtCl(PANT)]·CH_2I_2 (PANT – (3,4-дифенил-1*H*-пиррол-2,5-диилиден)бис(2,2'-диметилпропанимидамидат); MASQEF) [89] описана галогенная связь ICH_2–I···Cl–Pt со следующими параметрами: *d*(I···Cl) = 3.4071(12) Å; ∠(C–I···Cl) = 173.11(13)°; ∠(I···Cl–Pt) = 108.83(4)°, что согласуется с результатами полученными для соединения **2**. Описан ряд структур с контактами C_{Alk}–I···Cl–Pt в аддуктах с иодоформом *транс*-[$PtCl_2(NCNR_2)_2$]·$2CHI_3$ (R_2 = Me_2 UKEKIG; Et_2 UKELED; C_4H_8 UKAWIO; C_5H_{10} UKAWOU)[90] и *транс*-[$PtCl_2(NCNMe_2)_2$]·$1^1/_2CHI_3$·$^1/_2CHCl_3$ (UKEKOM) [90].

Упоминание о галогенных связях непосредственно с $[Ph_3PCH_2I]^+$ также встречается в более ранних работах. В частности, в кристаллической структуре соответствующего исходного иодида $(Ph_3PCH_2I)I$ обнаружены короткие контакты галоген–галоген (*d*(I···I) 3.465(1) и 3.563(1) Å; ∠(C–I–I) 170.9 и 177.4°) [91]. В структуре $(Ph_3PCH_2I)(C(NO_3)_3)$ [92] обнаружен бифуркатный контакт I···(O,O) с расстоянием *d*(I···O) 3.0 и 3.49 Å. А в системе $(Ph_3PCH_2I)[ReO_4]$ [93] обнаружен контакт I···C(π) (*d*(I···C) 3.509(4) и 3.553(4) Å) с π-системой фенильных колец другого катиона.

Для структурно близкого катиона $[Ph_3PCF_2I]^+$ в соли $(Ph_3PCF_2I)I$ аналогично обнаружена галогенная связь с анионом I^- (*d*(I···I) = 3.2674(9) Å и ∠(C–I–I) = 172.06(18)°) [94].

Таким образом, на примере соли **2** и аддукта **1**·FIB было показано, что анион $[PtCl_4]^{2-}$ способен участвовать в галогенном связывании с соединениями иода(I). При этом возможно образование двухцентровых I···Cl и несимметричных трёхцентровых бифуркатных контактов I···(Cl,Cl).

3.2 Исследование кристаллических структур $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$

В данном подразделе рассмотрено строение соединений, образованных анионом $[PtCl_4]^{2-}$ (**Рисунок 34**) и соединениями иода(III), катионами диарилиодония, в роли донора ГС. В соединениях **3–6**, согласно данным рентгеноструктурного анализа, геометрия тетрахлороплатинатного аниона соответствует известной из литературных данных [95,96]. Геометрические характеристики диарилиодониевых катионов также сравнимы с литературными, в частности для солей вида $(Ph_2I)_n[X]$ (X = $ZnCl_4^{2-}$ [86], $CdCl_4^{2-}$ [86], Br^- [97], BF_4^- [98], Ts_2N^- [99]) и 2,4,6-$(MeO)_3C_6H_4(Ph)I(OAc)$ [100].

В структурах соединений **3–6** катионы $[Ar^1IAr^2]^+$ и анион $[PtCl_4]^{2-}$ взаимодействуют как комплементарные супрамолекулярные тектоны, в которых гипервалентный атом иода входит в состав нескольких различных супрамолекулярных синтонов. Первый вид синтона обнаружен в структуре **6** и представляет собой четырёхцентровую трифуркатную галогенную связь μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) (**Рисунок 33, 34.C**). Два иодониевых катиона с тетрахлороплатинатным анионом образуют замкнутый трехкомпонентный галогенносвязанный кластер, что обуславливает островную организацию кристаллической структуры.

Второй вид синтона наблюдается в структурах соединений **3–5** и представляет собой трёхцентровые взаимодействия μ_2-I···(Cl,Cl), за счет которых образуются гетеротримеры $(Ar^1Ar^2I^+)$–$([PtCl_4]^{2-})$–$(Ar^1Ar^2I^+)$ (**Рисунок 34.A**)

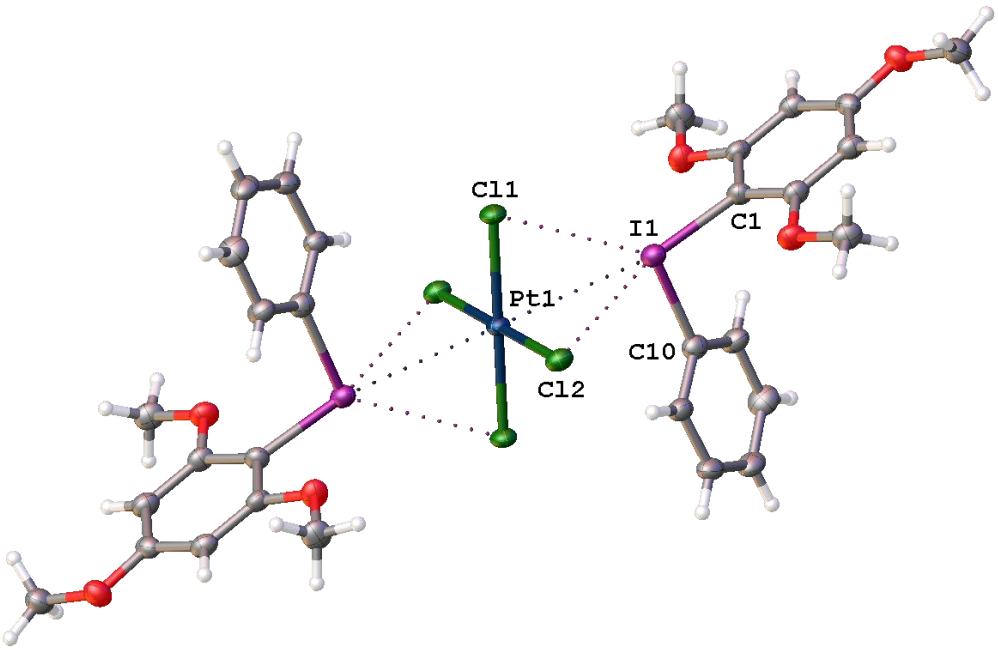


Рис. 33 *Трифуркатная галогенная связь μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) в структуре соединения* ***6***

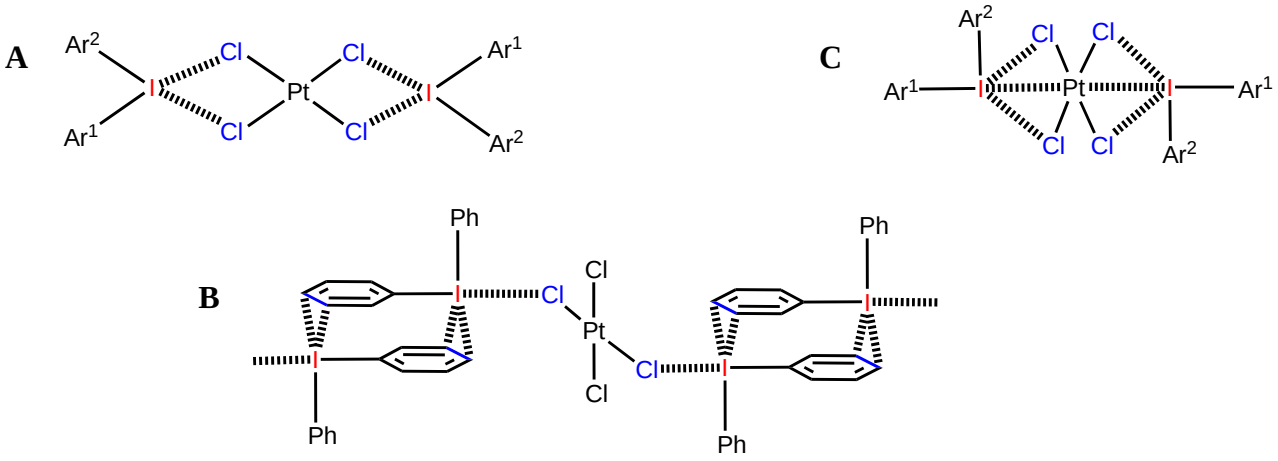


Рис. 34 *Схемы обнаруженных вариантов галогенного связывания в структурах тетрахлороплатинатов диарилиодония: A)* ***3–5****, B)* ***3****, C)* ***6***

В структуре соединения **3** наблюдается два кристаллографичкски независимых мотива галогенного связывания с участием катиона $[Ph_2I]^+$ и аниона $[PtCl_4]^{2-}$: 1) тримеры образованы через трёхцентровую галогенную связь μ_2-I···(Cl,Cl) (**Рисунки 34.A, 35.A**), как и в случаях структур **4** и **5**; 2) катион с анионом формируют бесконечные цепи (**Рисунки 34.B, 35.B**) с

чередующимися классической двухцентровой галогенной связью I···Cl и взаимодействием иода с π-системой фенильного кольца другого катиона дифенилиодония.

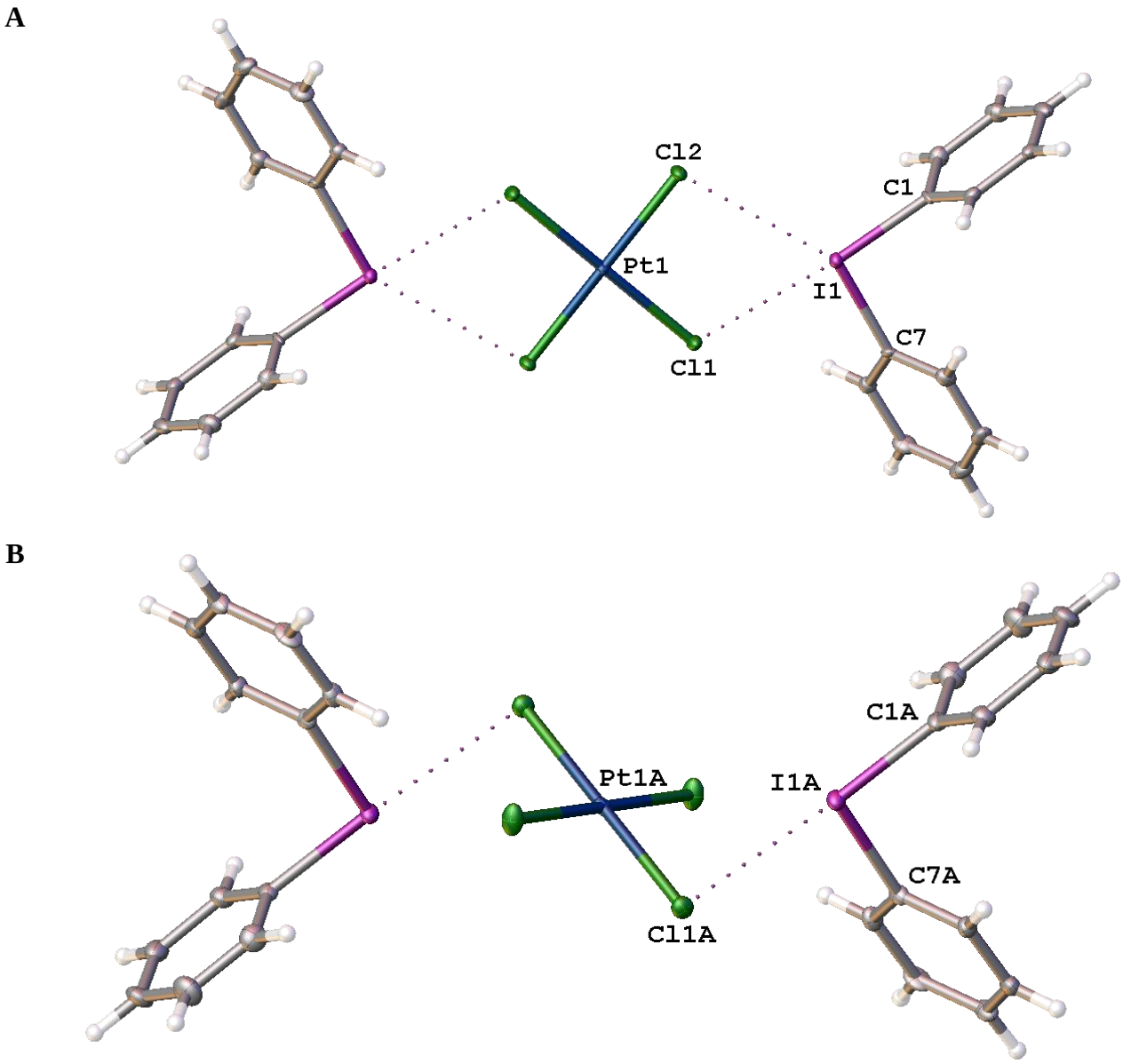


Рис. 35 *Кристаллографически независимые мотивы галогенных связей в структуре соединения **3**: трёхцентровая μ_2-I···(Cl,Cl) (**A**) и двухцентровая I···Cl (**B**)*

В структурах соединений **3–6** атомы хлора тетрахлороплатината лежат очень близко к плоскости, образованной гипервалентным иодом и связанными с ним атомами углерода, C–I–C. Так в структуре для соединения **3** у двухцентрового контакта I···Cl расстояние от плоскости C–I–C до Cl–(Pt) равно 0.245 Å, в структуре соединения **5** для трёхцентровой связи μ_2-I···(Cl,Cl) эти расстояния равны 0.304 и 0.184 соответственно. Структура **6** немного отличается от таковых **3** и **5**: в трифуркатной связи μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) для атомов хлора эти расстояния равны 0.307 и 1.880 Å

соответственно. Большая удалённость лиганда Cl2 от данной плоскости ассоциирована с большим расстоянием и, как следствие, с более слабой связью I···Cl в четырёхцентровой системе.

Сильное электростатическое притяжение между катионами диарилиодония и тетрахлороплатинатными анионами, без сомнения, играет значительную роль в образовании коротких контактов I···Cl, но компланарность фрагмента C–I–C по отношению к атомам хлора показывает, что σ-дырка на атоме иода в значительной степени определяет характер этих взаимодействий и их геометрию. Наблюдаемое расположение атомов хлора, взаимодействующих с иодом, является вероятным следствием их тенденции приближаться к σ-дырке иода, которые находятся приблизительно в плоскости C–I–C [101]. Именно направленный характер такого взаимодействия позволяет вести речь о присутствии галогенного связывания на фоне электростатического притяжения. Такой направленностью галогенное связывание тетрахлороплатинатного аниона с участием гипервалентного иода подобно таковому для более классических случаев моновалентного иода (как в случае нейтральных, так и в случае заряженных доноров).

Четырёхцентровый трифуркатный μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) супрамолекулярный синтон является характерной особенностью структуры соединения **6** и проявляется из всех исследованных структур только в ней. Наблюдаемые расстояния равны 3.3110(3) для контакта I···Pt и 3.4520(11), 3.6005(12) Å для I···Cl. Все расстояния меньше соответствующих сумм ван-дер-ваальсовых радиусов (Σ_{vdW}(I + Cl) = 3.73 и Σ_{vdW}(I + Pt) = 3.73 Å). Геометрия соответствующего короткого контакта I···Pt (**Таблица 3**) позволяет надёжно утверждать о наличии ГС с металлоцентром. На основании того, что ∠(C1–I1···Pt1) близок к линейному (168.52(15)°), с одной стороны, и того, что угол ∠(I···Pt–Cl) составляет 106.60(3)° и стремится к 90°, с другой стороны, можно судить об образовании ГС. Данные параметры позволяют сделать вывод о том, что платина является акцептором ГС по отношению к одной из двух σ-дырок иодония.

Отнесение же коротких контактов I···Cl в данной структуре носит менее очевидный характер. Для кратчайшего из двух таких контактов I1···Cl1 углы C1–I1···Cl1 и C10–I1···Cl1–Pt1 равны, соответственно, 130.88(16) и 133.47(12), что является в равной степени промежуточными значениями и не позволяет на основе геометрических характеристик делать выводы о типе данного контакта. По-видимому, контакт обусловлен главным образом электростатическими эффектами. Для второго же контакта I1···Cl2 соответствующие углы равны 148.00(18)° и 90.68(14)°, что тоже является аномальным с точки зрения геометрии классической галогенной связи.

C–I···X–Y	d(I···X), Å	∠(C–I···X), °	∠(I···X–Y), °
C1–I1···Pt1–Cl1	3.3110(3)	168.52(15)	106.60(3)
C1–I1···Cl1–Pt1	3.4520(11)	130.88(16)	66.80(3)
C10–I1···Cl1–Pt1		133.47(12)	
C1–I1···Cl2–Pt1	3.6005(12)	148.00(18)	63.81(3)
C10–I1···Cl2–Pt1		90.68(14)	

Таблица 3. *Параметры коротких контактов C–I···Cl–Pt и C–I···Pt–Cl в структуре соединения* ***6***

Структура соединения **6** представляет собой первый пример выявления галогенной связи I···Pt с участием иодониевых катионов в качестве доноров галогенных связей. Другие же примеры галогенных связей с металлоцентрами, но при участии нейтральных доноров ГС, в литературе описаны и известны для нуклеофильных металлоцентров: Rh^{I} [102], Ni^{II} [103,104], Pd^{II} [90,103–106], Pt^{II} [90,103,107–109], Au^{0} [110–112] и Au^{I} [101]. Короткий контакт I···Pt, который обнаружен в структуре соединения **6** является первым примером ГС металлоцентра с иодониевым катионом. Ранее примеры нековалентных взаимодействий C–I···Pt^{II} были найдены в координационном полимере Fe–Pt [103], комплексе [Pt(*n*-C_3F_6I-3)(Me)(cod)] (cod – циклооктадиен) [113], в сокристаллизатах *транс*-[$PtX_2(NCNR_2)_2$] (X = Cl, Br) с CHI_3 [90], [$Pt(acac)_2$]·2(1,3,5-$I_3C_6F_3$) [109], биядерного комплекса [{Pt(C^N)(μ-S^N)}$_2$] (C^N – циклометаллированный 2-фенилбензотиазол; S^N – 2-SH-замещённые N-гетероциклы) с 1,4-$I_2C_6F_4$ и 1,1'-I_2-C_6F_4-C_6F_4 [108]. В сравнении с известными структурами контакт I···Pt в структуре соединения **6** является самым коротким из обнаруженных ранее и, возможно, одним из самых сильных из-за электростатического взаимодействия иодониевого катиона с тетрахлороплатинатным анионом. Более сильные контакты обнаруживались[108] только в сокристаллизатах доноров галогенных связей с биядерными комплексами Pt^{II}_2, где металлоцентр демонстрирует повышенную d_z^2-нуклеофильность. Также близким к контакту μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) является трёхцентровый контакт μ_2-I···(Cl,Pt), который известен только для сокристаллизатов галогенидов платины(II) и нейтральных доноров, например, *транс*-[$PtCl_2(NCN(CH_2)_5)_2$]·CHI_3 [90], *транс*-[$PtCl_2(NCNMe_2)_2$]·$CHCl_3$·CBr_4 [64] и *транс*-[$PtCl_2(NCNEt_2)_2$]·$2CBr_4$ [64].

Следует отметить, что четырёхцентровый трифуркатный контакт с участием металлоцентра в структуре соединения **6** является первым примером такого взаимодействия. В литературе описаны только бифуркатные контакты μ_2-X···(Cl,Pt) (X = Br, I) [64,90] и μ_2-I···(C,Pt) [108] (**Рисунок 36.N**; M = Pt^{II}, X = Cl) с участием комплексов платины и пятицентровой

тетрафуркат μ_4-I···(Cl,Rh,Cl,Rh) (**Рисунок 36.Q**; M = Rh^I, X = Cl) [114]. Данный тетрафуркат переходит в бифуркат μ_2-I···(Rh,Rh) (**Рисунок 36.P**; M = Rh^I, X = Cl, Br) в случае нарушения плоского строения фрагмента $\{Rh_2X_2\}$. Трифуркат в структуре **6** (**Рисунок 36.O**; M = Pt^{II}, X = Cl) заполняет пробел в данной последовательности.

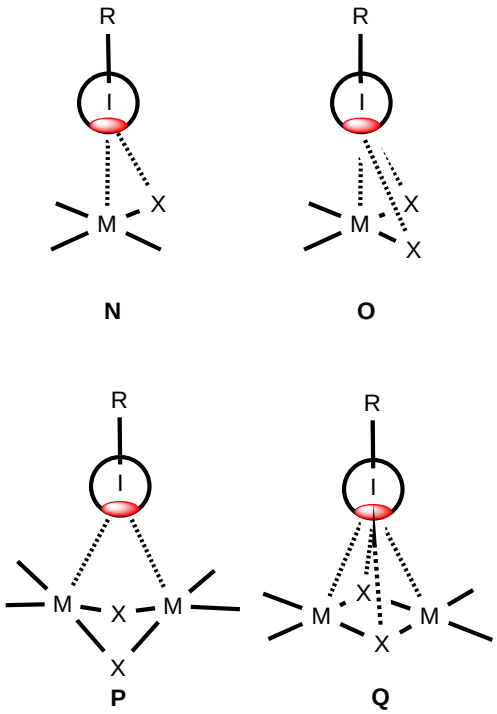


Рис. 36 *Виды многоцентровых ГС с участием металлоцентров*

В структурах соединений **3–5** обнаружен другой трёхцентровый контакт μ_2-I···(Cl,Cl). Как указывалось ранее, в структуре соединения **3** содержатся два кристаллографически независимых образующих контакты фрагмента $[Ph_2I]^+$ и $[PtCl_4]^{2-}$, которые представляют собой два галогенносвязанных супрамолекулярных синтона с трёхцентровой связью μ_2-I1···(Cl1,Cl2) и с классической двухцентровой галогенной связью I1A···Cl1A (**Рисунок 35**, **Таблица 4**)

Структура	C–I···Cl–Pt	d(I···Cl), Å	∠(C–I···Cl), °	∠(I···Cl–Pt), °
3	C1–I1···Cl1–Pt1	3.1636(13)	167.66(10)	106.21(4)
	C7–I1···Cl2–Pt1	3.4129(10)	146.15(13)	99.26(3)
	C1A–I1A···Cl1A–Pt1A	3.1082(10)	175.37(13)	95.12(3)
4	C1–I1···Cl1–Pt1	3.0795(12)	176.00(13)	85.45(4)
	C10–I1···Cl2–Pt1	3.3520(12)	146.47(14)	79.29(3)
5	C1–I1···Cl1–Pt1	3.0957(11)	175.90(12)	86.83(3)
	C10–I1···Cl2–Pt1	3.4303(11)	148.45(10)	79.13(3)
			139.5(2)	

Таблица 4. *Параметры коротких контактов C–I···Cl–Pt в структурах соединений **3–5***

Также I1A в структуре соединения **3** образует короткий контакт с π-системой соседнего катиона $[Ph_2I]^+$ (I1A···C1A 3.496(5) и I1A···C5A 3.507(5) Å). Сравнивая в данной структуре двухцентровую галогенную связь с трёхцентровой можно прийти к выводу, что двухцентровый контакт оказывается короче чем два контакта в системе μ_2-I1···(Cl1,Cl2), а угол соответствующего контакта ближе к 180°.

Структуры соединений **4** и **5** (**Рисунки 37, 38**) являются изоморфными с, соответственно, схожим строением галогенной связи μ_2-I···(Cl,Cl), которая также подобна обнаруженной в структуре соединения **3**. Во всех трёх случаях данный контакт образован двумя неэквивалентными ГС (короткие и длинные контакты лежат в диапазонах 3.0795(2)–3.1636(11) и 3.3520(3)–3.43021(15) Å, соответственно). Сильнейший в серии **3**–**6** бидентатный контакт обладает наименьшими значениями расстояний I···Cl и проявляется для катиона $[2,4,6\text{-}(OMe)_3C_6H_2(C_6H_4\text{-}Cl\text{-}4)I]^+$ в соединении **4** (**Таблица 4**). Наибольшее различие между контактами среди трёхцентровых ГС обнаруживается в структуре соединения **5** (0.335 Å, **Таблица 4**), а наименьшее в структуре соединения **3** (0.249 Å). Значения углов C–I···Cl подтверждают то, что иод образует контакты с двумя атомами хлора через две σ-дырки, то есть атом иода связан бидентатно с одним анионом $[PtCl_4]^{2-}$.

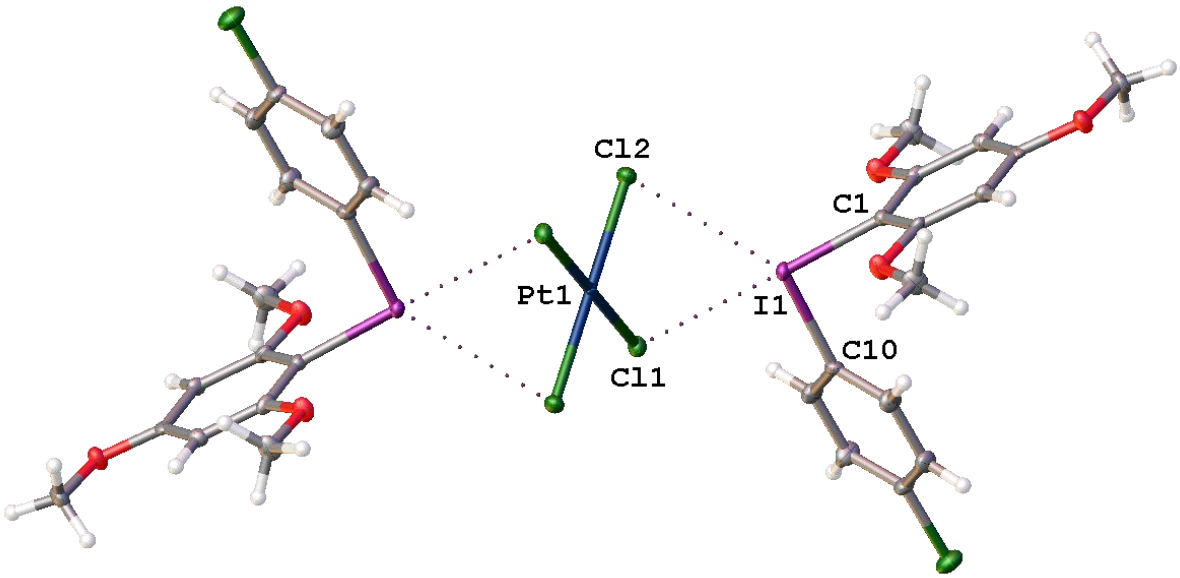


Рис. 37 *Галогенные связи в структуре соединения* ***4***

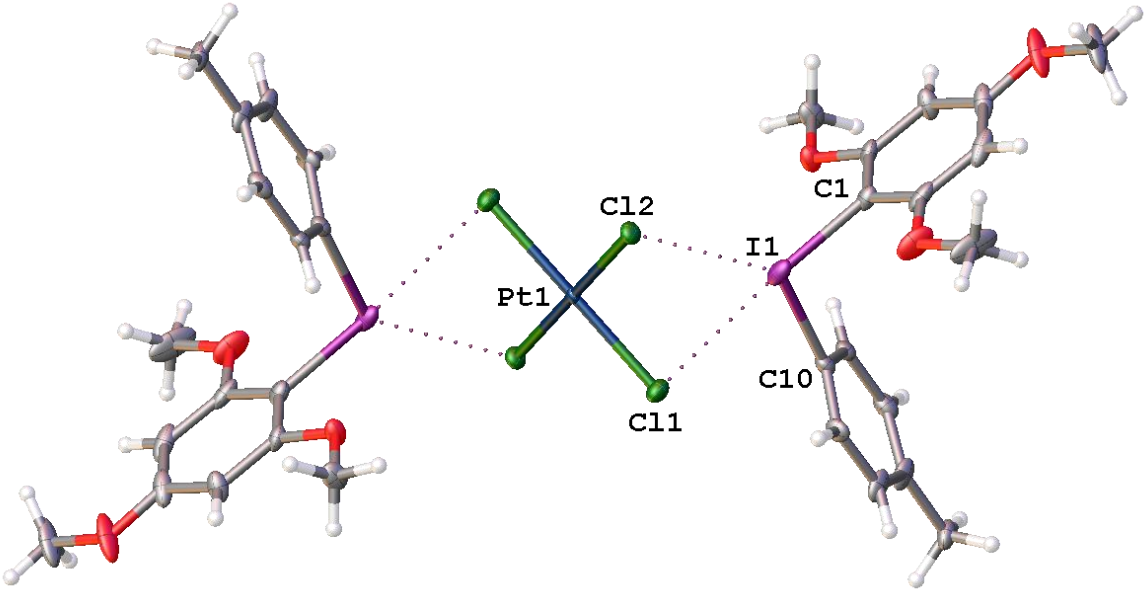
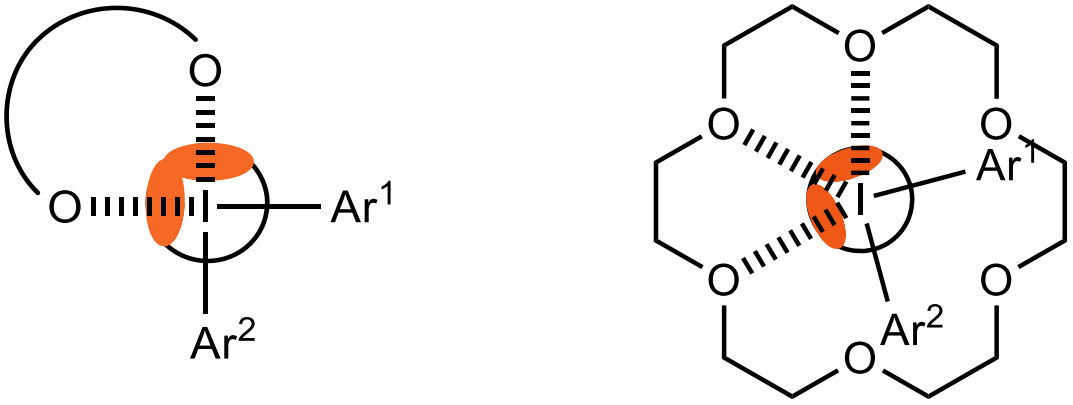


Рис. 38 *Галогенные связи в структуре соединения* ***5***

В литературе описаны структуры, содержащие гипервалентный иод(III) с трёхцентровой галогенной связью μ_2-I···(X,X), которая образована через две σ-дырки. В частности, известны примеры контактов с *O,O*-нуклеофилами (полиэфирами) с 5 и более спейсерными атомами (**Рисунок 39.A**) [115]. Похожие контакты наблюдаются для аддуктов 18-краун-6 с солями $[Ar^1Ar^2I](BF_4)$ (**Рисунок 39.B**) [116–118]. В последних структурах два атома кислорода образуют короткие контакты с атомом иода и разделены пятиатомным спейсером ($CH_2CH_2OCH_2CH_2$), в котором атом кислорода попадает между σ-дырками иода и образует значительно более длинный контакт.



A **B**

Рис. 39 *Описанные в литературе полидентатные моно- и бифуркатные галогенные связи с участием гипервлентного иода(III)*

Ближайшими аналогами полученных в данной работе соединений, также содержащими контакт I···(X,X) иодониевых катионов с фрагментами вида *цис*-X_2[M], являются галогеновисмутаты состава $[Ph_2I]_4[Bi_2X_{10}]$ (X = Br, I)[60]. В данных системах две связи I···X и две связи C–I имеют близкую к плоскоквадратной организацию.

В данном разделе мы показали, что катионы диарилиодония образуют короткие контакты I···Cl и I···Pt с анионом $[PtCl_4]^{2-}$, которые в соответствии с геометрическими критериями могут быть отнесены к ГС. Впервые показано образование ГС с участием металлоцентра в роли акцептора и соединения иода(III) в роли донора ГС. Благодаря наличию нескольких акцепторных центров ГС в анионе тетрахлороплатината и двух донорных центров (двух σ-дырок) у атома иода диарилиодония возможна реализация нескольких типов супрамолекулярной организации солей: гетеротримеров на основе четырёхцентровой трифуркатной ГС μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) в структуре **6**, гетеротримеров на основе трёхцентровой ГС μ_2-I···(Cl,Cl) в структурах **3**–**5** и бесконечных цепей на основе двухцентровой ГС I···Cl и ГС иода с π-системой фенильного кольца катиона дифенилиодония в структуре **3**.

3.3 Теоретические исследования структур $(PPN)_2[PtCl_4]\cdot$1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ и $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$[2]

Короткие контакты в системах **1·FIB** и **2**–**6** исследовались методами квантовой химии с использованием метода функционала плотности (DFT) с уровнем теории ωB97XD/DZP-DKH (для **1·FIB** и **2**) и PBE0/def2-TZVP (для **3**, **4**, **5**, **6**) и последующим топологическим анализом распределения электронной плотности с использованием подхода квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [26]. Для **3**–**5** также проведен анализ индексов NCI с визуализацией контактов построением изоповерхностей приведённого градиента плотности ($\mathrm{sign}\,\lambda^2\rho$, производная функция электронной плотности) между взаимодействующими группами.

Для 1,4-дииодтетрафторбензола, иодметилентрифенилфосфониевого катиона и для иодониевых катионов был рассчитан молекулярный электростатический потенциал поверхности (MEP). Для 1,4-дииодтетрафторбензола и иодметилентрифенилфосфониевого катиона, как и ожидалось, на поверхности электростатического потенциала обнаруживается по одному максимуму напротив связей C–I величиной 32 и 85 ккал/моль, соответственно (**Рисунок 41**). Для иодониевых катионов MEP рассчитан в трёх точках (на σ-дырках **a**, **b** и между ними **c**, **Рисунок 40**), значения которого приведены в таблице 5. Следует отметить, что благодаря общему положительному заряду, MEP иодониевых катионов в **3–6** положителен в любой точке поверхности, даже в области локализации электронных пар атома иода. Величина MEP между двумя σ-дырками (точка **c**) также достаточно велика, что объясняет меньшую направленность ГС с участием иодониевых катионов по сравнению с ГС нейтральных доноров (например, 1,4-FIB). Электростатические потенциалы на σ-дырках для иодониевых солей ожидаемо являются максимальными, далее следует иодметилентрифенилфосфониевый катион и 1,4-дииодтетрафторбензол.

Среди иодониевых катионов максимальный потенциал на σ-дырках реализуется для дифенилиодония в соединении **3**, что обусловлено отсутствием в арильных кольцах заместителей, которые в остальных случаях понижают электростатический потенциал из-за перекрывания разрыхляющей орбитали C–I σ* с богатой электронной плотностью π-системой триметоксифенильного кольца.

[2] Теоретические расчеты произведены А.С. Новиковым для **1·FIB** и **2** и Бартомеу Гальмесом (Bartomeu Galmés) и Антонио Фронтерой (Antonio Frontera) для **3**–**6**. Описание использованных методов расчетов и детальное обсуждение результатов приведены в [59,88].

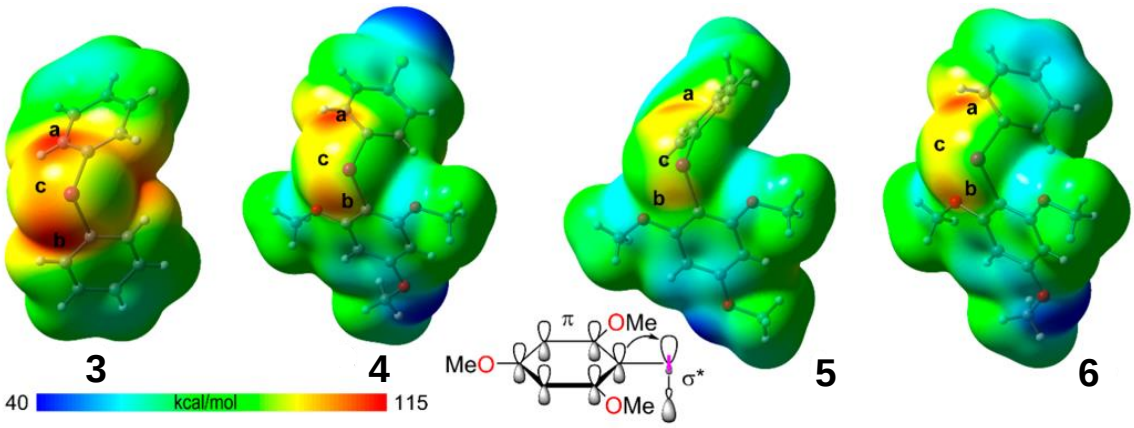


Рис. 40 *Поверхности электростатического потенциала иодониевых катионов для соединений **3**–**6**.*

Соединение	**a**	**b**	**c**
3	115.5	112.9	102.9
4	109.2	102.9	95.4
5	102.3	96.0	87.9
6	108.6	99.1	91.6

Таблица 5. *Значения молекулярного электростатического потенциала (ккал/моль) для иодониевых катионов в структурах соединений **3–6** в точках **a-c** (**Рисунок 40**)*

На рисунке 41 представлена поверхность MEP для тетрахлороплатинатного аниона. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что вследствие наличия отрицательного электростатического потенциала в тетрахлороплатинатном анионе, данный анион всей своей поверхностью способен выступать в роли акцептора галогенной связи. Однако и в этом случае наблюдается анизотропия распределения потенциала. В позиции σ-дырки акцептора потенциал наименее отрицательный, а значения на поясе электронной плотности атомов хлора и на атоме металла относительно близки и больше по абсолютной величине, что является свидетельством близкой нуклеофильности данных центров.

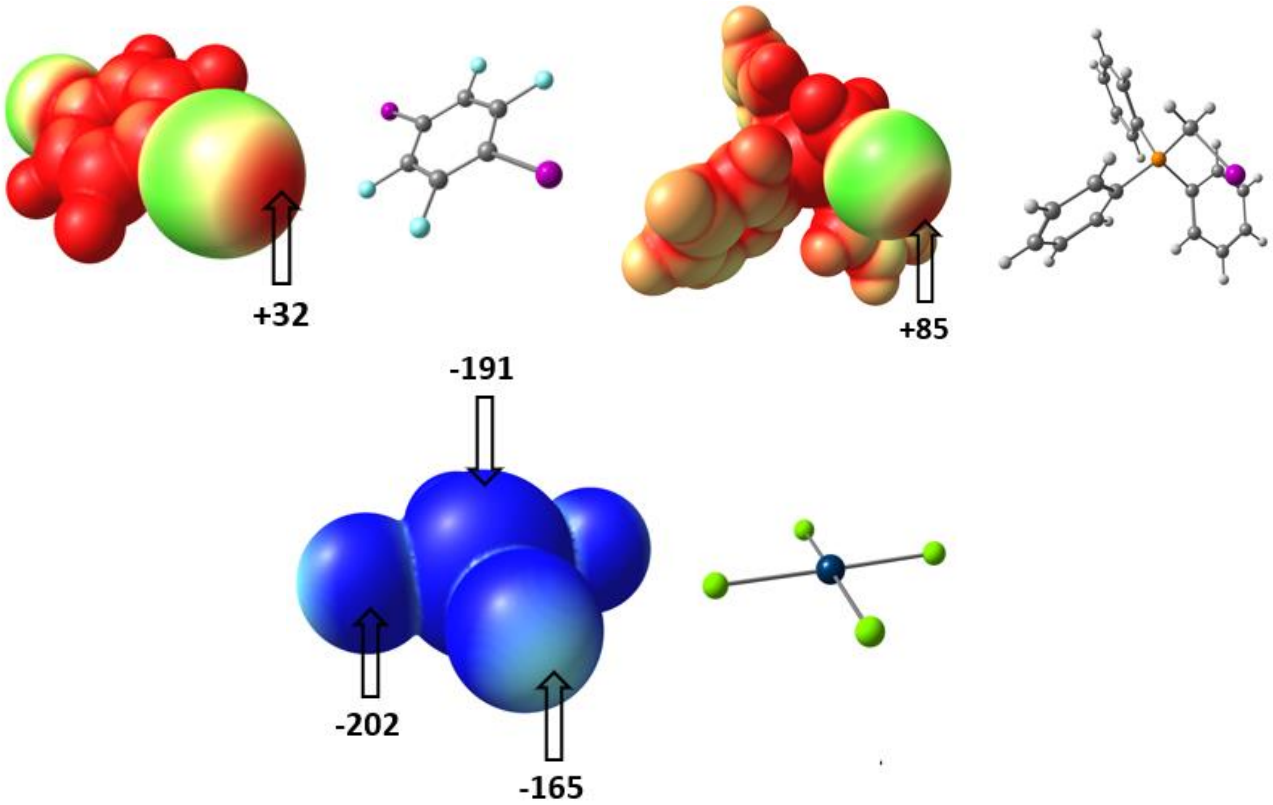


Рис. 41 *Поверхности электростатического потенциала для 1,4-дииодтетрафторбензола, иодметилентрифенилфосфония и тетрахлороплатината*

Для структур всех соединений был проведён анализ критических точек связывания с использованием QTAIM. На рисунке 42 представлена визуализация межмолекулярных нековалентных взаимодействий для структур соединений **1·FIB** и **2**. На контурных диаграммах обнаруживаются критические точки связей (3, –1) (синие точки) на связевых путях, критические точки ядер (3, –3) (светло-коричневые точки). Низкие величины электронной плотности (0.008–0.023 a.e.), положительные значения Лапласиана (0.026–0.057 a.e.) и близкие к нулю значения градиента плотности (0.000–0.001 a.e.) являются типичными для нековалентных взаимодействий с участием галогенов [119–121]. Энергия межмолекулярных взаимодействий, исходя из приведённых в литературе [35] корреляций для нековалентных взаимодействий с участием иода, оценивается в 1.7–6.4 ккал/моль (**Таблица 6**).

Контакт	$\rho(\boldsymbol{r})$	$\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$	λ_2	H_b	V(**r**)	G(**r**)	E_{int}[a]	E_{int}[b]
				1·FIB				
I1···Cl2	0.008	0.026	–0.008	0.001	–0.004	0.005	1.7	2.1
I1···Cl1	0.023	0.057	–0.027	0.000	–0.015	0.015	6.4	6.3
				2				
I1···Cl1	0.011	0.032	–0.013	0.001	–0.006	0.007	2.6	2.9

[a] E_{int} = 0.68(-V(**r**)) [35] (корреляция обнаруженная для нековалентных взаимодействий с участием иода)

[b] E_{int} = 0.67G(**r**) [35] (корреляция обнаруженная для нековалентных взаимодействий с участием иода)

Таблица 6. *Значения электронной плотности $\rho(\boldsymbol{r})$, Лапласиана $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$, собственных значений λ_2, электронной плотности H_b, потенциальной V(**r**) и кинетической G(**r**) энергии в критических точках связи (3, –1) межмолекулярных контактов I···Cl для структур соединений **1·FIB** и **2**.*

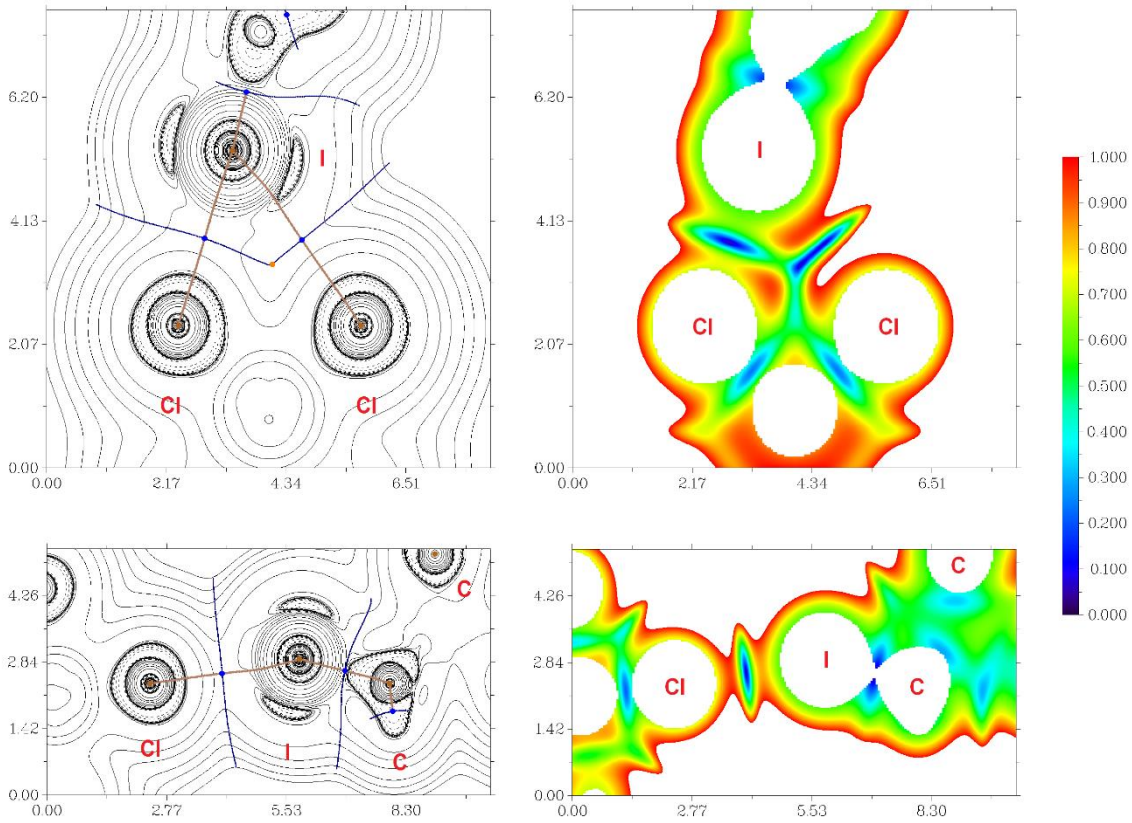


Рис. 42 *Контурная диаграмма Лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$ для структур соединений **1·FIB** (сверху) и **2** (снизу). Связевые пути и поверхности нулевого потока (слева), карта градиента плотности (справа)*

Данный анализ критических точек связывания для структур соединений **3–6** более сложен, вследствие многоцентровости взаимодействий в данных структурах. Проведены анализ QTAIM критических точек связывания и связевых путей, анализ NCI с визуализацией изоповерхностей контактов и расчет энергий связывания для основанных на ГС димеров в структурах **3–6**, в том числе для двух видов димеров, представленных в структуре **3**.

В таблице 7 представлены основные характеристики критических точек связи для соответствующих структур. Значения электронной плотности и Лапласиана в критических точках также соответствуют типичным значениям для слабых нековалентных взаимодействий. Однако абсолютные значения энергетических характеристик (3.17–6.98 ккал/моль) выше, чем для соединений **1·FIB** и **2** (**Таблица 7**).

Соединение	Контакт	ρ	$\nabla^2\rho$	V(**r**)	G(**r**)	E_{dis}
3	I1···Cl1	0.0229	0.0458	–0.0113	0.0114	5.52
	I1···Cl2	0.0140	0.0346	–0.0065	0.0076	3.17
	I1A···Cl1A	0.0252	0.0489	–0.0130	0.0126	6.34
4	I1···Cl1	0.0257	0.0537	–0.0143	0.0139	6.98
	I1···Cl2	0.0151	0.0395	–0.0077	0.0088	3.76
5	I1···Cl1	0.0247	0.0521	–0.0136	0.0133	6.64
	I1···Cl2	0.0130	0.0350	–0.0064	0.0076	3.12
6	I1···Pt1	0.0223	0.0357	–0.0113	0.0101	5.52

Таблица 7. *Значения электронной плотности* $\rho(\boldsymbol{r})$*, Лапласиана* $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$*, потенциальной V(**r**) и кинетической G(**r**) энергии в критических точках связи (3, –1) межмолекулярных контактов I···Cl для структур соединений* **3–6**

По результатам анализа QTAIM каждая ГС характеризуется наличием критической точки связи и связевого пути, соединяющего атом I с Cl (для **3**–**5**) или Pt (для **6**). Также анализ показал существование вспомогательных водородных связей (ВС) в димерах **3** (с двуцентровой ГС) и **6**. Несмотря на то, что ВС не были выявлены в димерах **4** и **5**, анализ NCI показал существование контактов между атомами H арильного фрагмента и атомами Cl аниона, что соответствует слабому притягивающему взаимодействию. Оцененные для всех димеров энергии связывания (–142.8 – –157.0 ккал/моль) большие по модульной величине и отрицательные, наименьшая энергия найдена для димера **5**, что также согласуется с наименьшим значением MEP в области

σ-дырки в данной серии катионов. Следует отметить, что наиболее направленная ГС (см. параметры в таблице 4) образуется в структурах **4** и **5** по оси связи 2,4,6-$(MeO)_3C_6H_2$–I^+ и это также согласуется с данными анализа MEP (**Таблица 5**).

Сопоставление параметров, полученных из анализа QTAIM и NCI показывает, что относительно сильные ГС (синие изоповерхности при визуализации NCI) в данных системах обладают большими значениями ρ и ее лапласиана ($\nabla^2\rho$) по сравнению с более слабыми и менее направленными ГС I···Cl (зеленые изоповерхности при визуализации NCI) (**Рисунок 43** и **Таблица 7**).

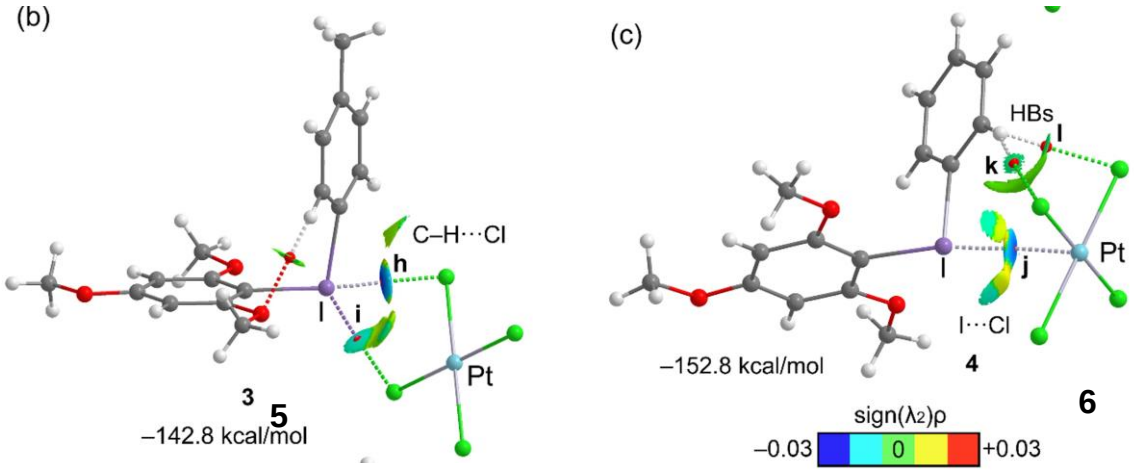


Рис. 43 *Наложение критических точек связи и путей связи QTAIM с поверхностью NCIplot для* ***5*** *и* ***6****. Критические точки межмолекулярных связей показаны красным цветом. Цветовая шкала NCIplot −0.03 (синий) < sign(λ2)ρ < 0.03 (красный)). Приведенный градиент плотности (RDG) изоповерхности 0.4. Отсечка для нековалентного контакта ρ = 0.04 а.е.*

Большие значения всех параметров QTAIM (ρ, $\nabla^2\rho$ и Vr и Hr плотности энергии) для более направленных контактов I···Cl в соединениях **3**–**5** по сравнению с параметрами контакта I···Pt в **6** указывают на то, что ГС I···Cl в целом прочнее, чем ГС I···Pt. В соединении **6**, по данным анализа NCI установлено образование слабых контактов I···Cl (зеленые изоповерхности между атомами I и Cl) (**Рисунок 43**).

Таким образом, данные квантово-химических расчетов подтвердили существование и нековалентную природу всех выявленных на основании анализа данных РСА ГС в изучаемых системах. Подтвержден тип контактов – все обсуждаемые взаимодействия относятся к ГС. Показана взаимосвязь направленности и относительной длинны контакта с параметрами, получаемыми на основании квантово-химических вычислений. Так, для серии **3**–**6**, образование

наиболее прочной и направленной ГС I···Cl соответствует участию в роли донора частицы $[Ph_2I]^+$ с наибольшей σ-дыркой (наибольшее значение MEP).

3.4 Исследование кристаллических структур $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ и $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$

В Кембриджской кристаллографической базе данных известно 40 кристаллических структур с контактом I···N≡C–M (M – любой металл), которые по геометрическим критериям ИЮПАК соответствуют ГС. Из них только три с участием $[Ni(CN)_4]^{2-}$ и одна с $[Pd(CN)_4]^{2-}$. Все контакты I···N образованы с моновалентным иодом в составе нейтральных молекул или катионных форм. При этом нет ни одной структуры с галогенной связью между иодом(III) и атомом азота в составе координированного к металлу цианидного аниона.

Кристаллические структуры $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$ (**1a**) и $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ (**1b**) (**Рисунки 44, 45**) изоморфны и представляют собой бесконечные одномерно периодические цепи образованные через ГС, в которых бидентатные 90°-ориентирующие доноры ГС $[Ph_2I]^+$ образуют гетеротетрамерные циклы с тетрадентатными 90/180°-ориентирующими акцепторными тектонами $[M(CN)_4]^{2-}$, находящимися в общих вершинах цепей. Структурообразующие контакты I···N образованы между атомами I иодониевых катионов и атомами N цианидных лигандов.

Такой структурный мотив отличается от того что получено для $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ (**3**) и описанного в литературе $(Ar_2I)[AuCl_4]$ [40]. Это обусловлено, по всей видимости, разницей в межатомных расстояниях *цис*-N_2 и *цис*-Cl_2 нуклеофильных центров для тетрацианометаллатов и тетрахлорометаллатов, а также различиями в распределении электронной плотности на атомах соответствующих анионов.

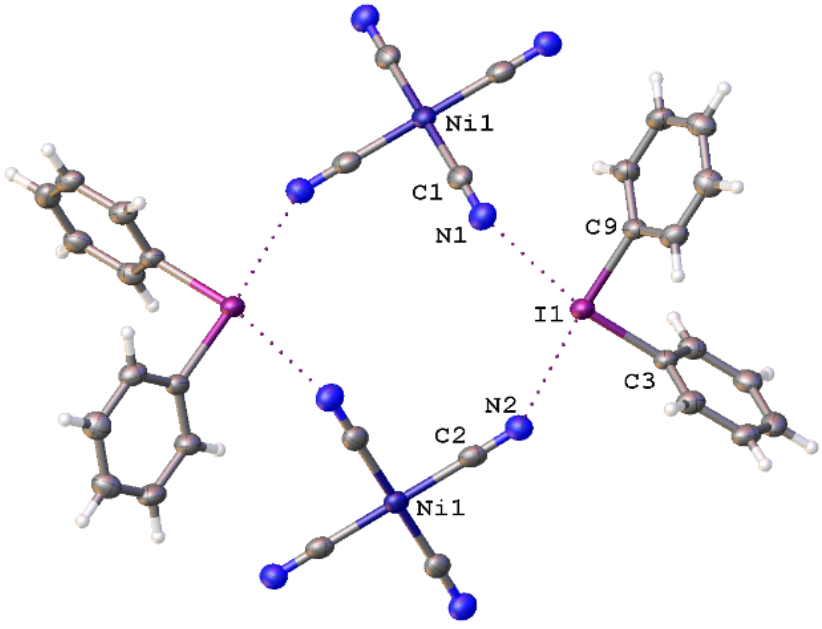


Рис. 44 *Галогенные связи в структуре* ***1a***

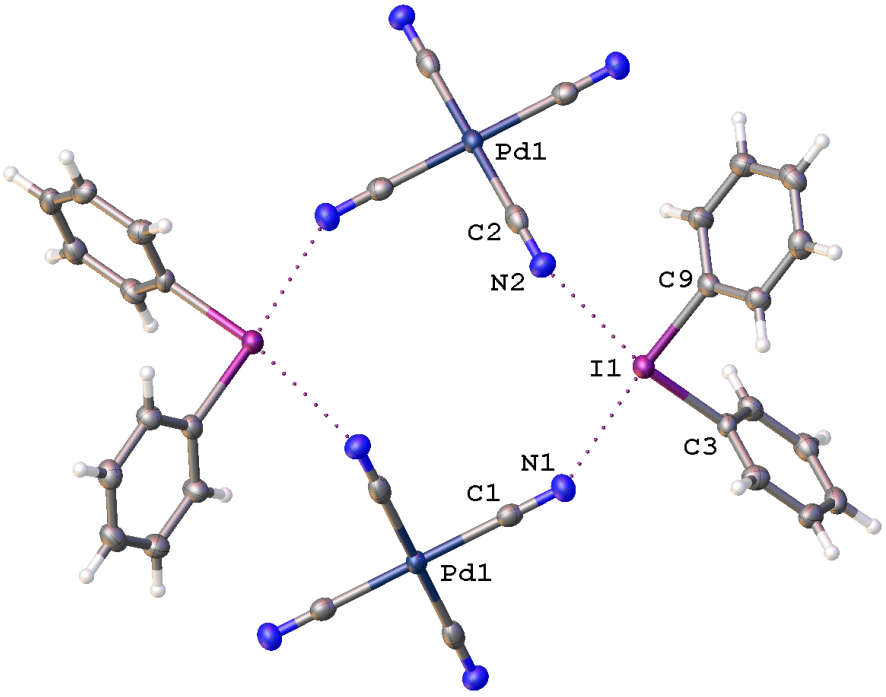


Рис. 45 *Галогенные связи в структуре* ***1b***

Анализ структуроопределяющих контактов I···N. Удобным инструментом выявления и визуализации коротких контактов является анализ поверхностей Хиршфельда. Для структур **1a** и **1b** был проведён такой анализ для катиона Ph_2I^+ и анионов $[Ni/Pd(CN)_4]^{2-}$ (**Рисунок 46**). Широкие области красного цвета на рисунке соответствуют образованию контактов между атомами иода и азота и хорошо согласуются с рассчитанными значениями R_r (в интервале 0.81–0.84) для I···N взаимодействий, а также подтверждают важную роль этих коротких контактов в определении особенностей кристаллической структуры солей. Углы C–I···N близки к развернутым (от 167 до 175°), что подтверждает правильность отнесения контактов к ГС. Углы I···N≡C лежат в интервале 132–149°, и эта направленность контактов соответствует промежуточной между ожидаемой для реализации взаимодействия с участием неподелённой пары атома азота и взаимодействия с π-электронами группы C≡N в роли акцепторов ГС (углы 180 и 90°, соответственно).

Соединение	C–I···N≡C	*d*(I···N), Å	R_r[a]	∠(C–I···N), °	∠(I···N≡C), °
1a	C3–I1···N1≡C1	2.884(4)	0.82	167.03(11)	132.9(4)
	C9–I1···N2≡C2	2.948(3)	0.84	174.81(13)	149.4(4)
1b	C3–I1···N1≡C1	2.871(6)	0.81	168.96(16)	131.6(5)
	C9–I1···N2≡C2	2.915(5)	0.83	175.1(2)	148.5(5)

[a]R_r – нормализованное расстояние, равное отношению расстояния *d*(I···N) к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов Бонди [27] указанных атомов.

Таблица 8. *Параметры ГС в структурах **1a** и **1b***

Важным представляется сравнение и выявление отличий между супрамолекулярной организацией структур терацианометаллатов **1a** и **1b** и тетрахлороплатината $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ (см. раздел **3.2**) [59] или -аурата $(Ph_2I)[AuCl_4]$ [40]. Атомы *цис*-N в анионах солей **1a** и **1b** связаны с двумя различными атомами иода за счет двухцентровых ГС, тогда как атомы *цис*-Cl в $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ и $(Ph_2I)[AuCl_4]$ бидентатно связаны с одним и тем же атомом иода. Реализующиеся супрамолекулярные синтоны изображены на рисунке 46 (**H** в $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ и **F** и **G** в $(Ph_2I)[AuCl_4]$, соответственно). Подобные бидентатные (и бифуркатные)[3] ГС образуются и с другими диарилиодониевыми катионами и анионами $[PtCl_4]^{2-}$ и $[AuCl_4]^-$ [40,59].

[3] Здесь мы предлагаем использовать общепринятую в координационной химии терминологию, согласно которой, в приложении к ГС, термины монодентатный, бидентатный, тридентатный… используются для донорных/акцепторных тектонов ГС, а префиксы моно-, ди-, три- относятся к числу электрофильных/нуклеофильных центров (атомов) в тектоне. Тектон является монодентатным, бидентатным, тридентатным, если он содержит один, два, три атома одновалентного иода и каждый из них обладает одной σ-дыркой. В то же время, обладающий двумя σ-дырками (электрофильными центрами) Ar_2I^+ в системах E–G (**Рисунок 46**) связывается бидентатно с каждым из анионов.
Термины двуцентровое связывание и бифуркация (трёхцентовое связывание) в супрамолекулярных синтонах на основе одной σ-дырки означают связывание данной σ-дырки с одним нуклеофильными центром или двумя, соответственно.

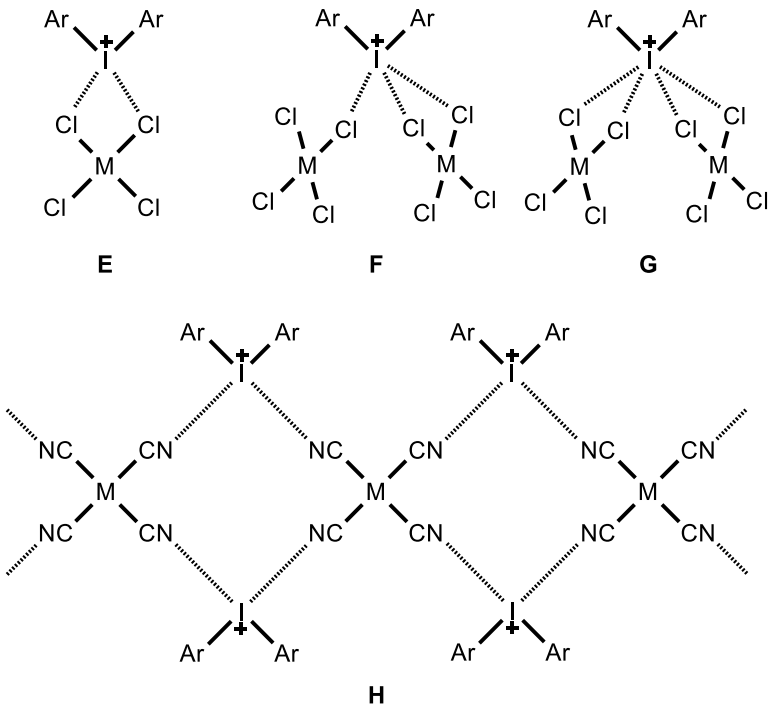


Рис. 46 *Схематическое представление ГС в двухцентровых (**E**, **F**-слева, **H**) и бифуркатных **F**-справа и **G**) супрамолекулярных синтонах, образующихся в кристаллических структурах между диариодониевым катионом $[Ar_2I]^+$ и анионами тетрахлоро- или тетрацианометаллатов (M^{n+} = Au^{3+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}). Каждый атом иода катиона $[Ar_2I]^+$ связывается с соответствующим анионом моно- (**H** и **F**) или бидентатно (**E**–**G**)*

Это наблюдение позволяет предположить, что образование бифуркатного синтона, а также характер связывания - моно- или бидентатный, определяются строением аниона. Различие может быть связано с расстояниями между двумя *цис*-N атомами и двумя *цис*-Cl атомами соответствующих анионов. Это расстояние составляет 4.19–4.37 Å в $[Ni(CN)_4]^{2-}$ и 4.36–4.55 Å в $[Pd(CN)_4]^{2-}$, тогда как равно 3.22–3.31 Å в $[PtCl_4]^{2-}$ и 3.20–3.25 в $[AuCl_4]^-$. Образование бифуркатной ГС [40], также как и бидентатное связывание по отношению к одному аниону, требует близкого расположения трех взаимодействующих атомов.

Возможность образования того или иного синтона также может быть связана с различием в распределении электронной плотности и ее анизотропии для атомов азота и хлора в соответствующих тетарциано- или тетрахлорометаллатных анионах. Электростатический потенциал поверхности (MEP, см. раздел **3.3**) на атомах хлора анионов $[PtCl_4]^{2-}$ [59] и $[AuCl_4]^-$ [40] отрицателен по всей поверхности атома, что соответствует анионной природе частицы, но область более выраженного отрицательного потенциала соответствует поясу, расположенному ортогонально к связи M–Cl, а напротив этой связи находится наименее отрицательная область

потенциала (σ-дырка). В тетархлорометаллатах пояс отрицательного потенциала на атоме хлора является областью предпочтительного связывания в роли акцептора ГС с точки зрения электростатического критерия. Вероятно поэтому угол I···Cl–M в двуцентровом синтоне стремится к значениям менее 120° [59], в этом случае атом иода оказывается в близости к другом атому хлора аниона тетрахлорометаллата, что способствует образованию бифуркатного синтона (или бидентатному связыванию по отношению к одному аниону, если во взаимодействие с анионом вовлекаются две σ-дырки атома иода). Для атомов азота в составе тетрацианометаллатов область наибольшей электронной плотности находится на продолжении связи M–CN. Поэтому следует ожидать образование наиболее сильного взаимодействия I···NC–M с сигма-дыркой именно на продолжении связи M–CN (с вовлечением неподеленной пары электронов атома азота). Расчет функции распределения электронов (ELF, см. ниже) подтвердил вовлечение неподеленной пары электронов атома азота в образование ГС. При задании направления ГС связыванием с неподеленной парой атома азота, атом иода оказывается удален от других атомов азота того же аниона тетрацианометаллата, что способствует образованию двуцентрового синтона и монодентатному, по отношению к одному аниону, связыванию.

Таким образом, в данном разделе было показано, что структуроопределяющим контактом в изоморфных солях **1a** и **1b** служит двуцентровая ГС I···N. За счет галогенного связывания образуются бесконечные одномернопериодические цепи, в которых бидентатные 90°-ориентирующие доноры ГС Ph_2I^+ образуют гетеротетрамерные циклы с тетрадентатными 90/180°-ориентирующими акцепторными тектонами $[M(CN)_4]^{2-}$. Структурный мотив диарилиодониевых солей тетарцианометаллатов отличается от того, что известно о строении диарилиодониевых солей тетрахлорометалатов. Это может быть обусловлено разницей межатомных расстояниях между нуклеофильными центрами и различиями в распределении электронной плотности на атомах соответствующих анионов.

3.5 Теоретические исследования структур $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ и $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$[4]

Природа нековалентных взаимодействий в структурах **1a** и **1b** была исследована методами квантовой химии в рамках DFT теории с использованием функционала M06/def2-TZVP. Модельные супрамолекулярные кластеры основаны на координатах, полученных из данных РСА.

Был рассчитан электростатический потенциал поверхности (MEP) для нейтральных кластеров $(Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-})$ (M = Ni, Pd), в которых один анион образует две ГС с двумя катионами (**Рисунок 47**). Атомы I демонстрируют наличие заметных положительных локальных максимумов (соответствуют σ-дыркам, 45–50 ккал/моль), а атомы N цианидных групп содержат локальные минимумы (от –75 до –90 ккал/моль). Соответственно, образование бесконечных цепей состава $((Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-}))_\infty$ (M = Ni, Pd) выгодно с электростатической позиции рассмотрения связывания.

[4] Расчеты проведены Д.М. Ивановым, полное описание расчетов и использованных методов представлено в статье [133]

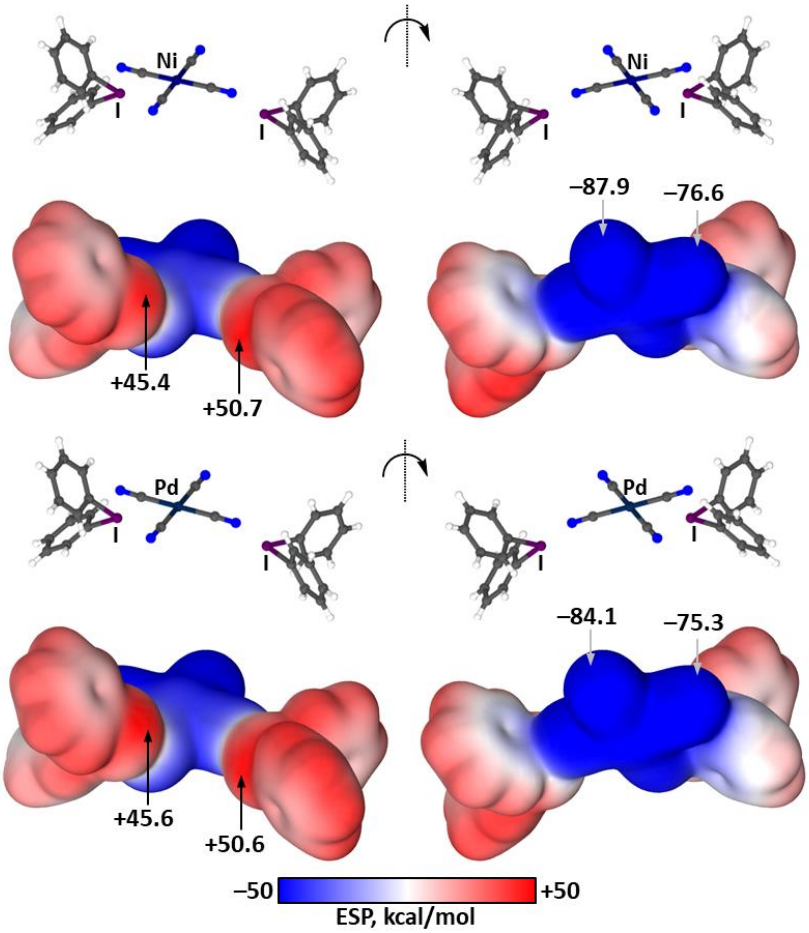


Рис. 47 *МЕР (в ккал/моль) нанесенные на ван-дер-ваальсовую поверхность с* $\rho(\mathbf{r})$ *= 0.001 е/бор*^{3} *для нейтральных систем* $(Ph_2I^+)_2\cdot(M(CN)_4^{2-})$ *(M = Ni, Pd)*

Существование и нековалентный характер контактов C–I···N были подтверждены на основании топологического анализа распределения электронной плотности в рамках подхода QTAIM с последующим анализом NCI приведённого градиента плотности (RDG). Эти расчеты были проведены для модельных гетеротетрамерных кластеров $(Ph_2I^+)_2\cdot(M(CN)_4^{2-})_2$ (M = Ni, Pd), которые могут быть рассмотрены как простейшая супрамолекулярная структурная единица (**Рисунок 48**, **Таблица 9**).

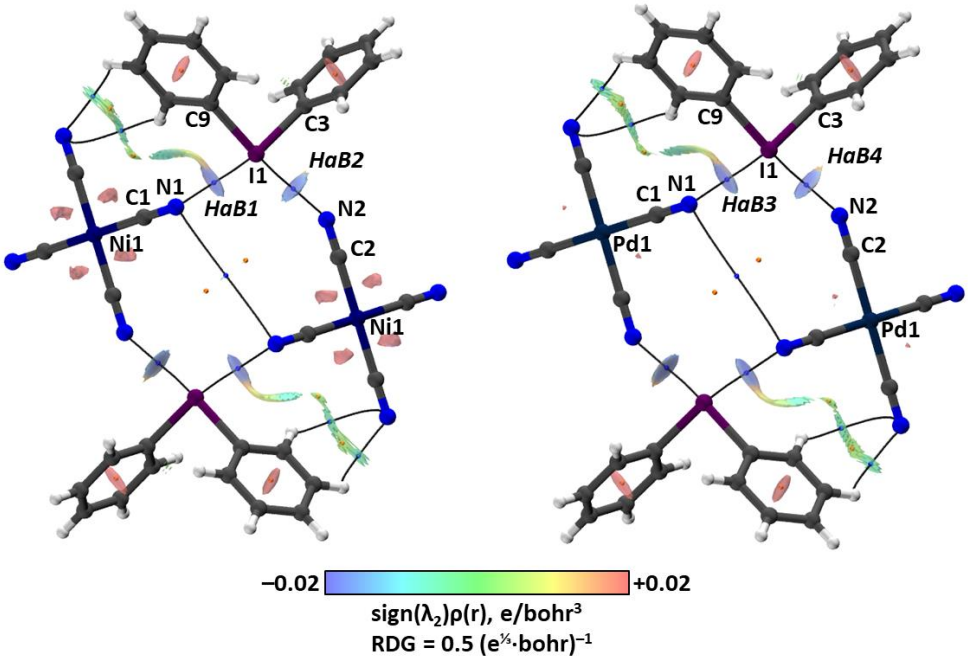


Рис. 48 *Визуализация результатов анализа QTAIM и NCI для кластеров* $(Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-})_2$ *(M = Ni, слева; Pd. справа). Синие точки соответствуют (3; –1) критчиеским точкам связывания, оранжевые точки (3; +1) критическим точкам циклов, связевые пути показаны черными линиями. Для нековалентных взаимодействий RDG = 0.5* $(e^{1/3}{\cdot}бор)^{-1}$ *полупрозрачные поверхности окрашены в цвета от синего (*$sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r}) = –0.02$ *е/бор*^{3}*) к красному (*$sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r}) = +0.02$ *е/бор*^{3}*)*

Соединение	Контакт	BCP	$sign(\lambda_2)\rho(r)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	H_b
1a	C3–I1···N1	HaB1	–0.022	0.059	0.014	–0.014	0.000
	C3–I1···N2	HaB2	–0.020	0.055	0.013	–0.012	0.001
1b	C3–I1···N1	HaB3	–0.023	0.060	0.015	–0.014	0.001
	C3–I1···N2	HaB4	–0.021	0.058	0.014	–0.013	0.001

Таблица 9. *Параметры для (3, –1) критических точек связи (BCP) (электронная плотность со знаком* λ_2 *–* $sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$ *в е/бор*^{3}*, лапласиан электронной плотности* $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ *в е/бор*^{5}*, плотность локальной энергии электронов* H_b*, плотность локальной потенциальной энергии* $V(\mathbf{r})$*, плотность локальной электронной кинетической энергии* $G(\mathbf{r})$ *в хартри/бор*^{3}*) для контактов C–I···N в* $(Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-})_2$ *(M = Ni, Pd) модельных кластерах*

Анализ QTAIM показал наличие критических точек связи (3, –1) (BCP) между атомами иода и атомами N цианогруппы тетрацианометаллат-анионов. Отрицательные значения и малые величины $sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$ в BCP подтвердили притягивающий характер и нековалентную природу

взаимодействий [34]. Также их нековалентную природу подтверждают близкое к нулю положительное значение электронной плотности (0.000–0.001 хартри/бор^3) и баланс лагранжиана кинетической энергии G(**r**) и плотности потенциальной энергии V(**r**) (–G(**r**)/V(**r**) > 1) в критических точках связи [122]. Поверхности RDG = 0.5 (e^{⅓}·бор)$^{–1}$ с отрицательными значениями sign(λ_2)ρ(**r**) окружают I···N BCP, также подтверждая существование ГС.

Дополнительные инструменты были использованы для подтверждения природы контактов. Были построены проекции функции локализации электронов (ELF) в соотнесении с установленными на основании QTAIM для контактов I···N критическими точками связи и связевыми путями (**Рисунок 48**). Во всех случаях связевый путь I···N проходит через область ослабления ELF (σ-дырку) и между областями усиления ELF (соответствуют неподелённым парам и обобществлённым с атомом C парам электронов) для атома I, и также через область, соответствующую расположению неподелённой пары электронов атома азота цианида. Наблюдаемая картина подтверждает фильность взаимодействующих атомов в ГС [123–125]. Область неподелённой пары электронов атома азота достаточно широка и это объясняет возможность заметного отклонения угла I···N≡C от 180°. Более точная (принимая во внимание sp-гибридизацию) направленность N1 на σ-дырку атома I1 в сравнении с направленностью N2 на σ-дырку I1 согласуется с тем фактом, что контакт C3–I1···N1≡C1 короче, чем ГС C9–I1···N2≡C2.

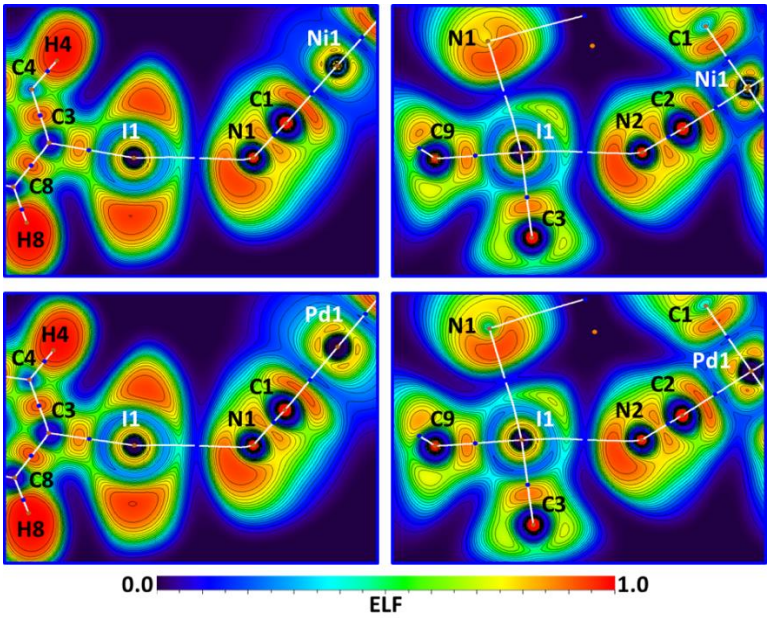


Рис. 49 *Визуализация ELF, критических точек связи и связевых путей для ГС C–I···N в $(Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-})_2$ (M = Ni, сверху; Pd, снизу). Критические точки связи (3, –1) показаны синим; критические точки ядер (3, –3) - коричневым; критические точки циклов (3, +1) - оранжевым; связевые пути – белыми линиями*

Фильность атомов, образующих ГС, подтверждена анализом порядка расположения минимумов электронной плотности (ED) и электростатического потенциала (ESP) вдоль связевого пути I···N (**Рисунок 50**). Минимум ESP смещен к нуклеофильному атому N, тогда как минимум ED расположен ближе к электрофильому атому I во всех случаях, подтверждая отнесение рассматриваемых взаимодействий к ГС.

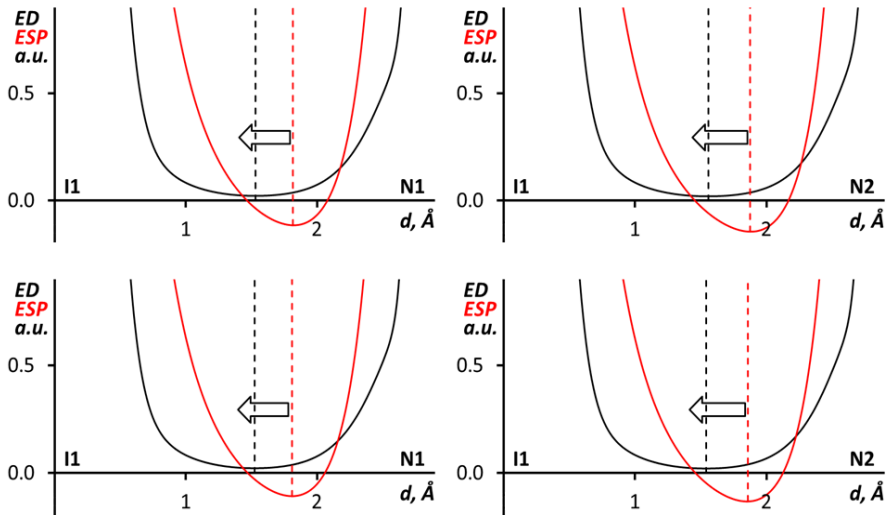


Рис. 50 *Профили изменения ED (черная линия) и ESP (красная линия) вдоль связевого пути I···N для* $(Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-})_2$ *(M = Ni, сверху; Pd, снизу) модельных кластеров*

На основании данных квантово-химических расчетов были подтверждены существование, нековалентная природа и сделано отнесение к ГС выявленных на основании анализа данных РСА контактов I···N в солях $(Ph_2I)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd). С использованием нескольких подходов подтверждена фильность участвующих в образовании ГС атомов, атом иода является электрофильным центром и атом азота – нуклеофильным. Установлено, что образование ГС происходит с участием неподелённой пары атома азота.

3.6 Исследование кристаллических структур $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[M(CN)_4]$

Кристаллические структуры всех исследованных тетрацианометаллатов диарилиодония вида $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[M(CN)_4]$, где M = Ni, Pd, Pt; Ar = Ph, Tol, 4-FC_6H_4, 4-$(NO_2)C_6H_4$, 4-$(CN)C_6H_4$ (**Таблицы 10, 13–16**), кроме **6c**, топологически построены схожим образом. В данных структурах тетрацианометаллаты выступают в роли тетрадентатных акцепторов ГС, а катионы диарилиодония – бидентатных доноров. Однако в отличие от аналогичных дифенилиодоневых солей **1a** и **1b**, дающих бесконечные цепочки (**Рисунок 25.A**) из гетеротетрамерных циклов, образуются гетерооктамерные галогенносвязанные циклы, которые организуются в бесконечные двумернопериодические псевдослои (**Рисунок 25.C**). Несмотря на отсутствие кристаллохимического изоморфизма между структурами, такая организация является консервативной для всех таких солей. Также, в межслоевом пространстве ряда структур содержатся молекулы растворителей (дихлорметан в **2c**, **5a** и **6a**, нитрометан в **5b**, **5c**), которые в ГС внутри псевдослоёв не участвуют. Кристаллическая структура соединения **6c** обладает островной организацией (**Рисунок 25.B**), в которой один анион тетрацианоплатината образует ГС только с двумя катионами диарилиодония. Такое строение схоже с рассмотренными ранее тетрахлороплатинатами, однако ГС в данном случае не бифуркатные: два цианидных лиганда в *транс*-положении в образовании ГС не участвуют.

Иодониевый катион	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$[Pd(CN)_4]^{2-}$	$[Pt(CN)_4]^{2-}$
$(Ph)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***2a***	**–**	***2c****
$(Tol)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***3a***	**–**	***3c***
$(4\text{-}FC_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***4a***	***4b***	**–**
$(4\text{-}(NO_2)C_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***5a****	***5b*****	***5c*****
$(4\text{-}(CN)C_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***6a****	***6b***	***6c***

В кристаллических структурах между псевдослоями заключены молекулы растворителя: * – дихлорметана, ** – нитрометана.

Таблица 10. *Наименования полученных солей вида $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[M(CN)_4]$*

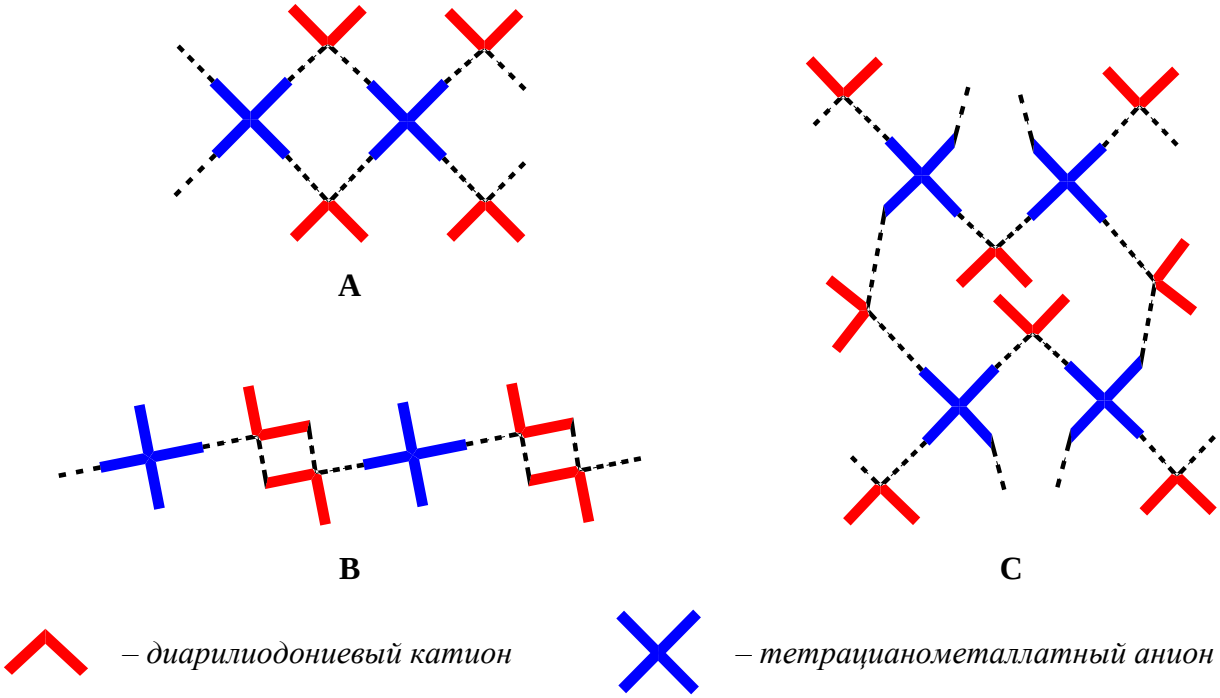


Рис. 51 *Схема галогенного связывания тетрацианометаллатов дифенилиодония (**A**) и диарилиодония вида (ArI(2,4,6-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$))$_2$[M(CN)$_4$], где M = Pt, Ar = p-(CN)C$_6$H$_5$ (**B**) и общего вида (**C**)*

Из-за псевдослоистой топологии и того, что плоскости молекул внутри псевдослоёв развёрнуты, заместитель в *пара*-положении у иодониевого катиона располагается над плоскостью плоскоквадратного комплекса. При этом появляется возможность дополнительных взаимодействий между металлоцентром и этим заместителем. В структурах **5a**, **5b** и **5c** данное обстоятельство приводит к реализации дополнительного семикоординационного взаимодействия M···O между атомами кислорода нитрогруппы и атомами металлов комплексов (**Таблица 11**). Но так как молекулярная упаковка в данных кристаллических структурах схожа с упаковками в структурах без таких взаимодействий, можно сделать заключение, что это взаимодействие не является структуроопределяющим.

Структура	d(M···O), Å	Σ_{vdW}(M,O), Å	R_r[a]
5a	3.06432(7)	3.15	0.97
5b	3.32797(3)	3.15	1.05
5c	3.436(2)	3.27	0.95

[a]R_r – нормализованное расстояние, равное отношению расстояния d(M···O) к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов Бонди [27] указанных атомов.

Таблица 11. *Длины коротких контактов M···O для солей вида ((4-(NO$_2$)C$_6$H$_4$)I(2,4,6-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$))$_2$[M(CN)$_4$]*

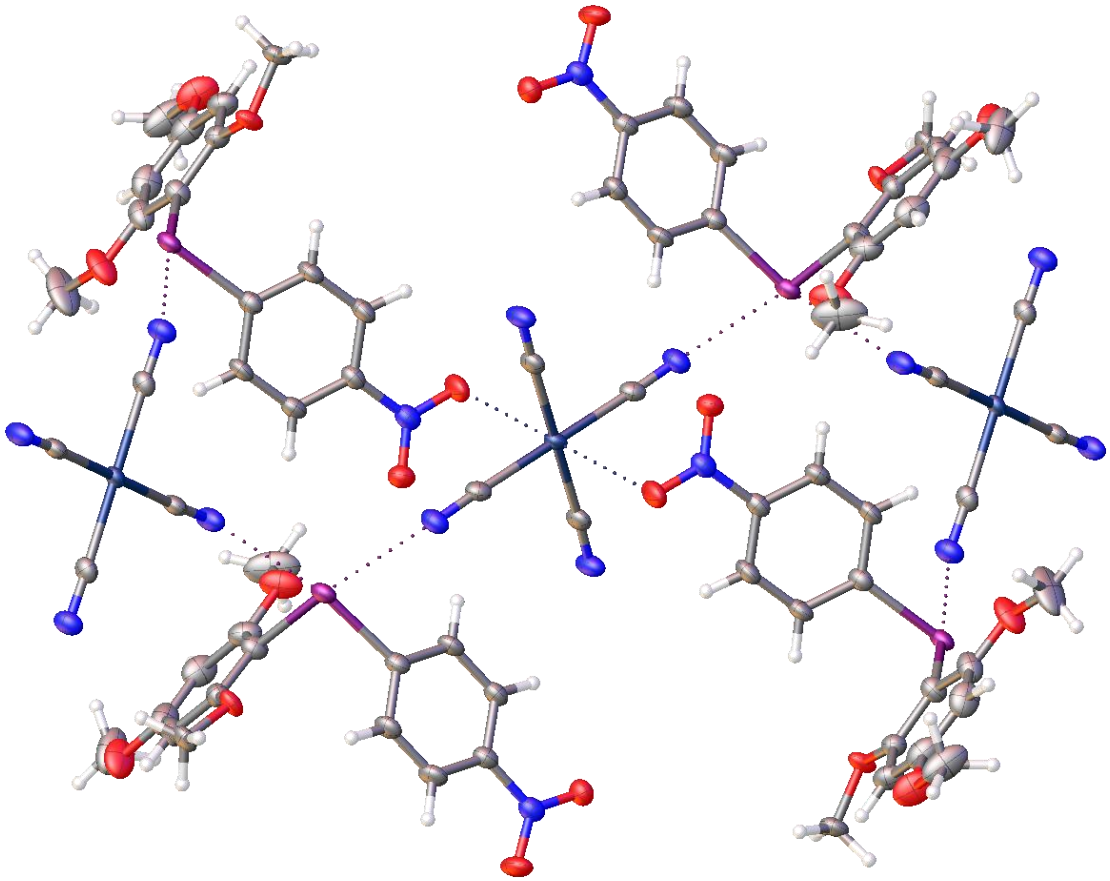


Рис. 52 *Семикоординационное взаимодействие между нитрогруппой и металлоцентром*

Рассмотрение структуроопределяющих контактов C–I···N. Для выявления и оценки вклада межмолекулярных контактов в структуру солей (Ar^{1}IAr^2)$_2$[M(CN)$_4$] бы проведён анализ поверхностей Хиршфельда анионов [M(CN)$_4$]$^{2-}$ (**Рисунок 53**). Наибольший вклад в образование контактов с [M(CN)$_4$]$^{2-}$ вносят N···H (43.1–53.0%) и C···H (24.5–35.1%), что связано с наличием большого количества атомов водорода в структуре солей. Следующее по значимости

взаимодействие – это контакты N···I (4.9–11.0%), которые на поверхностях (d_{norm}) изображены как красные области, соответствующие образованию коротких контактов между атомами I и N. Межатомные расстояния для данных контактов меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (Σ_{vdW}(I,N)). Все прочие контакты вносят меньший вклад в образование поверхностей Хиршфельда.

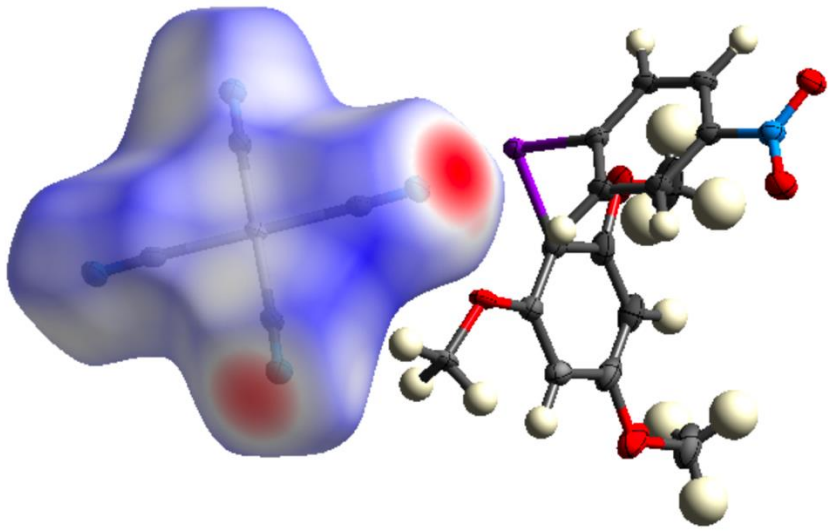


Рис. 53 *Визуализация поверхности Хиршфельда (d_{norm}) для иона $[Pd(CN)_4]^{2-}$ соединения* ***5b****. Красные области на поверхности соответствуют образованию коротких контактов C–I···N*

Таким образом, для всех структур характерным является наличие контакта I···N между атомом I иодониевого катиона и атомом N лиганда CN^-. Параметры этих контактов соответствуют критериям ГС по определению ИЮПАК (**Таблица 12**). Расстояния I–N находятся в диапазоне 2.70–3.12 Å, самые короткие контакты (2.703(6)–2.768(3) Å; 77–78% от Σ_{vdW}(I, N)) описаны для **3a**, **6a**, **5b**, и **3c**. Углы C–I–N (167–179°) стремятся к развернутым.

Структура	Контакт	*d*(I···N), Å	∠(C–I···N),°	∠(I···N–C),°
1a	C3–I1···N1–C1	2.884(4)	167.03(11)	132.9(4)
	C9–I1···N2–C2	2.948(3)	174.81(13)	149.4(4)
2a	C3–I1···N2–C2	2.8476(19)	171.53(7)	144.85(18)
	C9–I1···N1–C1	2.839(2)	175.38(7)	144.70(16)
3a	C3–I1···N2–C2	2.786(5)	167.6(4)	149.8(4)

	C10–I1···N1–C1	2.703(6)	170.9(2)	146.3(5)
	C3A–I1A···N2–C2	2.876(5)	175.9(4)	150.7(4)
	C10A–I1A···N1–C1	3.115(6)	177.8(3)	146.3(5)
4a	C3–I1···N2–C2	2.817(4)	170.95(12)	144.5(4)
	C9–I1···N1–C1	2.853(4)	177.30(12)	141.2(3)
5a	C3–I1···N2–C2	2.780(3)	168.46(13)	140.1(3)
	C9–I1···N1–C1	2.921(4)	168.88(10)	140.1(3)
6a	C3–I1···N2–C2	2.8776(16)	170.94(5)	132.96(14)
	C12–I1···N1–C1	2.7571(16)	168.24(6)	153.19(16)
1b	C3–I1···N2–C2	2.871(6)	168.96(16)	131.6(5)
	C9–I1···N1–C1	2.915(5)	175.1(2)	148.5.(5)
4b	C3–I1···N2–C2	2.819(3)	172.50(11)	142.4(3)
	C9–I1···N1–C1	2.850(3)	177.46(10)	146.0(2)
	C3A–I1A···N2A–C2A	2.801(3)	172.01(11)	146.5(3)
	C9A–I1A···N1A–C1A	2.856(3)	177.65(10)	131.4(2)
5b	C3–I1···N2–C2	2.768(3)	168.97(9)	138.7(3)
	C12–I1···N1–C1	2.931(3)	171.28(9)	136.6(2)
6b	C3–I1···N2–C2	2.777(2)	172.07(8)	151.28(19)
	C12–I1···N3–C3	2.874(2)	176.73(8)	138.41(16)
	C21–I2···N4–C4	2.8159(19)	174.87(8)	146.96(18)
	C28–I2···N1–C1	2.812(2)	171.54(7)	141.66(15)
2c	C3–I1···N2–C2	2.916(2)	169.40(8)	137.7(2)
	C9–I1···N1–C1	2.940(3)	172.59(8)	139.81(19)
3c	C5–I1···N1–C1	2.849(6)	173.00(19)	147.5(4)
	C12–I1···N2–C2	2.960(6)	174.34(19)	155.3(5)
	C21–I2···N4–C4	2.756(6)	172.6(2)	153.7(5)
	C28–I2···N3–C1	2.859(6)	176.72(19)	132.0(5)
5c	C3–I1···N2–C2	2.775(2)	168.75(8)	138.3(2)
	C9–I1···N1–C1	2.936(2)	171.43(8)	135.9(2)
6c	C10–I1···N2–C2	2.790(2)	173.05(9)	167.2(2)

[a] $R_{Bondi}^2 = d/\Sigma_{vdW}$; $\Sigma_{vdW}(I, N) = 3.53$ Å

Таблица 12. *Параметры ГС в тетрацианометаллатах диарилиодония*

Иодониевый катион образует двуцентровые ГС за счет двух σ-дырок напротив ковалентных связей C–I. В 13 из 14 структур, каждый иодониевый катион образует две I···N ГС. В структуре **6c**, катион $[(4\text{-}NCC_6H_4)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)]^+$ участвует в образовании одной ГС I···N и одного контакта I···κ^2(C,C) с ароматическим кольцом другого иодониевого катиона (расстояния d(I1···C13) = 3.425(4) Å и d(I1···C14) = 3.404(4) Å, Σ_{vdW}(I, C) = 3.68 Å; ∠(C3–I1–C13) = 158.01(8)° и ∠(C3–I1–C14) = 179.08(9)°).

В рамках данного раздела мы показали, что кристаллическая структура солей $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt) построена на основе ГС с участием бидентатного 90°-ориентирующего донора ГС $[Ar^1IAr^2]^+$ и тетрадентатного плоско-квадратного 90/180°-ориентирующего акцептора ГС $[M(CN)_4]^{2-}$. В зависимости от выбора заместителей в иодониевом катионе, на основе ГС образуются 1) прямоугольные гетеротетрамерные кластеры, которые далее собираются в бесконечные цепи обобществлением двух вершин, занятых анионом $[M(CN)_4]^{2-}$ для производных $[PhIPh]^+$ 2) гетерооктамерные галогенносвязанные циклы, которые организуются в бесконечные двумернопериодические псевдослои для солей $[ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2]^+$ и 3) островные тримеры на основе ГС для **6c**.

Структуроопределяющими контактами во всех рассмотренных солях являются заряд-контролируемые ГС I···N между атомом иода иодониевого катиона и атомом азота лиганда CN^-. Наблюдающиеся структурные мотивы (**Рисунок 51**) отличаются от, ранее описанных в разделе **3.2** для соли $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ [59]. Различие может быть связано с различными межатомным расстояниями для *цис*-N_2 и *цис*-Cl_2 нуклеофильных центров анионов $[M(CN)_4]^{2-}$ и $[MCl_4]^{n-}$, соответственно, и в анизотропии распределения электронной плотности на поверхности атомов этих элементов в составе анионов. Таким образом, использование различных плоскоквадратных анионов металлов конфигурации d^8, таких как $[M(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) (данный раздел), $[PtCl_4]^{2-}$ (раздел **3.2** и [59]) и $[AuCl_4]^-$ [40], в кристаллохимическом дизайне структур на основе ГС, показало возможность контроля супрамолекулярной организации в результате изменения природы анионного лиганда в системе $[M(лиганд)_4]^{n-}$. Значимость результатов этого раздела также определяется применением цианометаллатов в качестве магнитных наноматериалов [126], в составе фоточувствительных элементов [127], а также компонентов для создания литиевых батарей [128], проводящих материалов [129] и сенсоров [130].

4. Экспериментальная часть

4.1 Физические и физико-химические методы исследования

Масс-спектрометрический анализ высокого разрешения с ионизацией электрораспылением HRESI-MS(+/–) был произведен на спектрометре Bruker micrOTOF. Для проведения масс-спектрометрических исследований образцы растворялись в MeOH, область регистрации *m/z* = 50–3000. Значения *m/z* приведены для сигналов с наибольшей интенсивностью.

Инфракрасные спектры были записаны на Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27 (4000–200 $см^{-1}$) с запрессовкой образцов в таблетки KBr. Классификация сигналов по интенсивности: с – сильный, ср – средний, сл – слабый.

Рентгеноструктурный анализ производили на приборах Agilent Technologies «Xcalibur» (**1·FIB**, **2**, **3**, **4**, **5**, **2c**, **3c**, **5c**, **6b**, **6c**) с использованием монохроматического излучения MoKα и Oxford Diffraction «Supernova» (**1b**, **3a**, **4a**, **5a**, **6a**), Rigaku «Supernova XtaLAB» (**6**, **4b**, **5b**), Rigaku «XtaLAB Synergy» (**1a**, **2a**) с использованием монохроматического излучения CuKα.

Рентгенофазовый анализ производили на приборе Rigaku «R-AXIS RAPID II» с использованием микрофокусного источника с вращающимся анодом на излучении CoKα съёмкой в режиме камеры Гандольфи.

Реагенты и материалы

Все растворители, органические реагенты и соли металлов были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Соединение $(Ph_3PCH_2I)I$ получали из трифенилфосфина и дииодметана по методике описанной в литературе [91]. Комплекс $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ получен согласно известной методике [131]. Соли диарилиодония $(Ar^1IAr^2)(CF_3CO_2)$ получены согласно описанной в литературе методике [132].

4.2 Синтез комплексов и получение сокристаллизатов

Синтез комплекса 1. Комплекс **1** (тетрахлороплатинат бис-(трифенилфосфоранилиден)аммония, $(PPN)_2[PtCl_4]$) получали заменой противоиона путём высаливания из водного раствора тетрахлороплатината калия $K_2[PtCl_4]$ и хлорида бис-(трифенилфосфоранилиден)аммония (PPN)Cl. К раствору $K_2[PtCl_4]$ (100 мг, 0.24 ммоль) в ~2 мл воды прибавляли раствор (PPN)Cl (482 мг, 0.84 ммоль) в ~2 мл этанола. В процессе прибавления раствора (PPN)Cl выпадал белый осадок, который центрифугировали, трижды промывали водой, сушили и перекристаллизовали из системы дихлорметан/диэтиловый эфир (1:1). Продукт выделен в виде кристаллов кремового цвета, и представляет собой сольват с дихлорметаном **1**·nCH_2Cl_2, который на воздухе теряет сольватный растворитель превращаясь в белый порошок. Высушиванием сольвата на воздухе получен чистый комплекс **1**. Выход ~90 %.

Кристаллизация 1·FIB. Аддукт 1,4-дииодтетрафторбензола с комплексом **1** ($(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, **1·FIB**) получали при смешивании растворов обоих соединений в нитрометане (~1 мл) в молярном соотношении 2:1 (5:2.8 мг) и последующем медленном упаривании раствора при комнатной температуре в течение нескольких дней.

Синтез соли $(Ph_3PCH_2I)(CF_3SO_3)$. Соль получена обменной реакцией из $(Ph_3PCH_2I)I$. Раствор $Ag(CF_3SO_3)$ (48.5 мг, 189 ммоль) в 4 мл нитрометана прибавляли при перемешивании к раствору $(Ph_3PCH_2I)I$ (100 мг, 189 ммоль) в 4 мл нитрометана. Образующийся иодид серебра отделяли центрифугированием, маточный раствор упаривали досуха при пониженном давлении. Полученный остаток перекристаллизовывали из дихлорметана. Выход количественный.

Кристаллизация комплекса 2. Кристаллы тетрахлороплатината иодметилентрифенилфосфония ($(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$, **2**) получали в ампуле для ЯМР медленной диффузией при комнатной температуре растворов $(Ph_3PCH_2I)(CF_3SO_3)$ и $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ в дихлорметане в молярном соотношении 2:1 (10:10.6 мг) в течение 12 ч. Пригодные для РСА монокристаллы отобраны из реакционной смеси.

Синтез солей 3–6. Соли тетрахлороплатината с дифенилиодонием (**3**), фенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодонием (**6**), *пара*-хлорфенил-(2,4,6-триметоксифенил)иодонием (**4**) и *пара*-толил-(2,4,6-триметоксифенил)иодонием (**5**) получали прибавлением раствора $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ (5 мг, 4.79 ммоль) в 1 мл $MeNO_2$ к растворам соответствующих диарилиодоневых солей $(Ar^1Ar^2I)(CF_3CO_2)$ (5.58 ммоль) в 1 мл $MeNO_2$ и медленном упаривании гомогенных растворов при комнатной температуре в течение нескольких дней. Из образующихся кристаллических остатков были отобраны кристаллы для РСА. Идентичность закристаллизованных из $MeNO_2$ образцов и изученных методом РСА кристаллов подтверждена

сопоставлением данных порошковой дифракции (для **4** и **5**). Также соли **3**–**6** могут быть получены из водных растворов с практически количественным выходом в виде мелкокристаллических образцов.

Синтез солей $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (1a,b; 2a,c; 3a,c; 4a,b; 5a–c; 6a–c; Таблицы 1, 10). Соли получали прибавлением 2 мл раствора комплекса $(PPN)_2[M(CN)_4]$ (15.5 ммоль) к 2 мл раствора соответствующей соли $(Ar^1IAr^2)(CF_3CO_2)$ (31.0 ммоль) с последующим упариванием гомогенного раствора при комнатной температуре (КТ) в течение нескольких дней. В качестве растворителя использовали нитрометан (для **5b**, **5c**, **6b**, **6c**) и дихлорметан (в остальных случаях).

4.3 Идентификация соединений

Соль ($Ph_3PCH_2I)(CF_3SO_3$). ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): ν(C–H) 2997 (ср) и 2936 (ср); ν(CC_{Ph}) 1439 (ср); ν($S{=}O_{sym+asym}$) 1290 и 1250 (ср-с); ν(C–F) 1153 (ср). HRMS-ESI^+: *m/z*: рассч. для $C_{19}H_{17}IP^+$ 403.0113, найдено 403.0122 (100); рассч. для $C_{39}H_{34}F_3I_2O_3P_2S$ 954.9745, найдено 954.9736 (1). т.пл. 192 °C.

2 ($Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4$]. ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): ν(C–H) 2907 (ср); ν(CC_{Ph}) 1437 (ср). HRMS-ESI^+: *m/z*: рассч. для $C_{19}H_{17}IP^+$ 403.0113. найдено 403.0139.

3 ($Ph_2I)_2[PtCl_4$]. ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): полученный из H_2O: ν(CH_{Ar}) 3062 и 3048 (ср-сл); ν(CC_{Ar}) 1462 b 1442 (ср); δ(CH_{Ar}) 744 (ср-с). HRMS-ESI^+, *m/z*: рассч. для $C_{12}H_{10}^+$ 154.0725, найдено 154.0797 (13), рассч. для $C_{12}H_{10}I^+$ 280.9827, найдено 280.9835 (44); рассч. для $C_{25}H_{22}P^+$ 353.1459, найдено 353.1469 (100).

4 ($(4\text{-}MeC_6H_4)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4$]. ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): полученный из H_2O: ν(CH_{Alk}) 2943 и 2841 (ср-сл); ν(CC_{Ar}) 1583 (с); ν(C–O) 1223 и 1204 (ср-с); δ(CH_{Ar}) 803 (ср); полученный из $MeNO_2$: ν(CH_{Ar}) 3060 (ср-сл); ν(CH_{Alk} и CH_{MeNO2}) 2890 (ср-сл); ν(NO_2) 1685 (ср-с); ν(CC_{Ar}) 1583 (с); ν(N–O) 1112 (с). HRMS-ESI^+, *m/z*: рассч. для $C_{16}H_{18}O_3^+$ 258.1256, найдено 258.1278 (8); рассч. для $C_{25}H_{22}P^+$ 353.1459, найдено 353.1479 (21); рассч. для $C_{16}H_{18}IO_3^+$ 385.0300, найдено 385.0372 (100).

5 ($(4\text{-}ClC_6H_4)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4$]. ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): полученный из H_2O: ν(CH_{Ar} и CH_{Alk}) 3070, 3015, 2983 и 2840 (ср-сл); ν(CC_{Ar}) 1580 (с); ν(C–O) 1226 и 1206 (ср-с), ν(C–O) 1123 (с); δ(CH_{Ar}) и/или ν(CCl) 750 (ср); полученный из $MeNO_2$: ν(CH_{Ar} и CH_{Alk}) 3045, 2900 и 2870 (ср-сл); ν(NO_2) 1684 (с); ν(CC_{Ar}) 1584 (с); ν(C–O) 1198 (ср-с), ν(N–O) 1112 (с). HRMS-ESI^+, *m/z*: рассч. для $C_{25}H_{22}P^+$ 353.1459, найдено 353.1469 (98); рассч. для $C_{15}H_{15}ClIO_3^+$ 404.9754, найдено 404.9770 (100).

6 ($(Ph)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4$]. ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): полученный из $MeNO_2$ ν(CH_{Ar} и CH_{Ar}) 3048, 3021, 2975 и2839 (ср-сл); ν(CC_{Ar}) 1582 (с); ν(C–O) 1223 и 1204 (ср-с), ν(C–O) 1126 (ср-с); δ(CH_{Ar}) 809 (ср). HRMS-ESI^+, *m/z*: рассч. для $C_{15}H_{16}O_3^+$ 244.1099, найдено 244.1112 (2); рассч. для $C_{15}H_{16}IO_3^+$ 371.0144, найдено 371.0144 (36).

1a ($Ph_2I)_2[Ni(CN)_4$]. ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): ν(CH_{Ar}) 3077 (ср-сл); ν(C≡N) 2111 (с); ν(CC_{Ar}) 1467 и 1439 (ср); δ(CH_{Ar}) 987 (ср) и 733 (ср-с). HRMS-ESI^+: *m/z*: найдено 280.9820, рассч. для $C_{12}H_{10}I^+$ 280.9822. HRMS-ESI^-: *m/z*: найдено 135.9445, рассч. для $C_3N_3Ni^-$ 135.9451.

1b $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$. ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): ν(CH_{Ar}) 3079 (ср-сл) и 3055 (сл); ν(C≡N) 2126 (с); ν(CC_{Ar}) 1469 и 1440 (ср); δ(CH_{Ar}) 989 (ср) and 734 (ср-с). HRMS-ESI^+: *m/z*: найдено 280.9827, рассч. для $C_{12}H_{10}I^+$ 280.9822. HRMS-ESI^-: *m/z*: найдено 183.9128, рассч. для $C_3N_3Pd^-$ 183.9134.

4. Основные результаты и выводы

В работе получено 19 новых соединений и один сокристаллизат, которые были охарактеризованы методом РСА. 8 соединений охарактеризованы дополнительно методами ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгенофазового анализа. На основании данных РСА выявлены и описаны основные структурные мотивы кристаллических образцов, определены важнейшие типы нековалентных межмолекулярных взаимодействий. Во всех случаях установлено образование галогенной связи между донорными центрами – атомами иода(I) и (III) в составе органических соединений иода и акцепторными центрами – атомами Cl, N и Pt в составе комплексных анионов: тетрахлороплатината и тетрацианометаллатов. Нековалентный характер изучаемых контактов, их направленность и отнесение к галогенным связям дополнительно подтверждены с привлечением результатов квантово-химических расчетов.

Показана способность тетрахлороплатината выступать в роли акцепторного тектона в отношении органических производных иода, доноров галогенной связи, с образованием контактов вида C–I···Cl–Pt. В зависимости от выбора донора галогенной связи реализуются различные типы связывания: так, при участии бифункциональных тектонов $[Ar^1IAr^2]^+$ реализуется бидентатное связывание за счет галогенных связей μ_2-I···(Cl,Cl) между одним атомом иода, донором двух σ-дырок, и одним фрагментом *цис*-{Cl_2Pt}. С участием катиона иодметилентрифенилфосфония и в одном из примеров структур с диарилиодониевым катионом $(PhIPh)_2[PtCl_4]$ образуются двуцентровые контакты C–I···Cl, в которых ион $[PtCl_4]^{2-}$ связывается монодентатно с каждым из донорных центров. При участии 1,4-дииодтетрафторбензола образуется несимметричный бифуркатный контакт μ_2-I···(Cl,Cl), в котором σ-дырка атома иода одновременно связывается с двумя нуклеофильными центрами – атомами хлора фрагмента *цис*-{Cl_2Pt}. Склонность тетрахлороплатинатного аниона образовывать контакты вида μ_2-I···(Cl,Cl) обеспечивается близостью атомов хлора друг к другу в лигандном окружении металлоцентра и низкими значениями электростатического потенциала на электронных поясах данных атомов.

На примере структуры соли $(PhI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)_2[PtCl_4]$ впервые показана возможность образования галогенной связи между атомом гипервалентного иода в диарилоидониевом катионе и нуклеофильным металлоцентром – платиной(II). Это взаимодействие реализуется в составе четырехцентрового контакта μ_3-I···(Cl,Cl,Pt). Образование четырехцентрового контакта установлено на основании анализа данных РСА и подтверждено расчетами.

Установлено, что анионные тетрацианометаллаты металлов подгруппы платины $[M(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) образуют терминальные галогенные связи C–I···N с атомом иода

диарилоидониевых катионов. При этом анионы $[M(CN)_4]^{2-}$ выступают в роли тетрадентатных 90/180°-ориентирующих акцепторных тектонов. В отличии от тетрахлороплатирната, для цианометаллатов не характерно образование бидентатных и/или бифуркатных контактов с атомом иода в катионах $[Ar^1IAr^2]^+$. Это связано с различием в распределении электронной плотности для атомов азота и хлора в соответствующих тетарциано- или тетрахлорометаллатных анионах, а также с большей пространственной удаленностью акцепторных центров в $[M(CN)_4]^{2-}$ по сравнению с $[PtCl_4]^{2-}$. Сочетание тетрадентатных 90/180°-ориентирующих акцепторных тектонов $[M(CN)_4]^{2-}$ и уголковых бидентаных донорных тектонов $[Ar^1IAr^2]^+$ приводит к образованию бесконечных цепочек или двумернопериодических псевдослоистых структур.

В зависимости от выбора заместителей в иодониевом катионе в составе солей $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ возможно образование трех основных типов супрамолекулярных структур: прямоугольных гетеротетрамерных кластеров, которые далее собираются в бесконечные цепи для солей $(PhIPh)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd); гетерооктамерных галогенносвязанных циклов, которые организуются в бесконечные двумернопериодические псевдослои для солей $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)_2[M(CN)_4]$; островной структуры, в которой анион тетрацианоплатината образует галогенную связь только с двумя катионами диарилиодония в $(4\text{-}(CN)C_6H_4)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4]$. Следует отметить, что природа металлоцентра влияет на строение солей незначительно.

Компланарность фрагмента C–I–C по отношению к атомам хлора/азота в струкутрах солей $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ и $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$ показывает, что σ-дырка на атоме иода в значительной степени определяет характер межионных взаимодействий и их геометрию. Направленный характер такого взаимодействия позволяет судить о присутствии галогенного связывания на фоне электростатического притяжения между ионами.

Показано, что супрамолекулярная организация исследованных кристаллических соединений определяется количеством донорных центров в молекуле органического производного иода. С 1,4-дииодтетрафторбензолом, у которого два донорных центра расположены на противоположных концах молекул, тетрахлороплатинатный анион образует бесконечные одномернопериодические цепочки, образованные галогенными связями. С монодентатным донором – иодметилентрифенилфосфонием, у которого один донорный центр в стерически затруднённом окружении, $[PtCl_4]^{2-}$ образует терминальную галогенную связь. Бифункциональные катионы $[Ar^1IAr^2]^+$ образуют с анионом тетрахлороплатината гетеротримеры вида $(Ar^1Ar^2I^+)$–$([PtCl_4]^{2-})$–$(Ar^1Ar^2I^+)$ за счет образования двух μ_2-I···(Cl,Cl) контактов. Катионы $[Ar^1IAr^2]^+$ образуют с аннонами $[M(CN)_4]^{2-}$ бесконечные цепи или псевдослоистые структуры за

счет контактов I···N, где каждый атом иода связывает нуклеофильные центры двух разных анионов.

Таким образом, резюмируя, можно сделать следующие **выводы**:

1. Тетрахлороплатинатный анион способен выступать в качестве моно- и полидентатного акцептора галогенных связей за счет четырех хлоридных лигандов в системах с заряженными и нейтральными донорами галогенной связи на основе органических соединений иода(I) и иода(III).

2. Атом платины в тетрахлороплатинатном анионе способен выступать в качестве акцептора галогенной связи по отношению к атому иода(III) в диарилиодониевом катионе, образуя четырехцентровой контакт μ_3-I···(Cl,Cl,Pt).

3. Анионы $[M(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) в составе диарилиодониевых солей тетрацианометаллатов выступают в роли тетрадентатных 90/180°-направляющих тектонов – акцепторов галогенной связи C–I···N. Сочетание этих анионов с бифункциональными уголковыми 90°-направляющими тектонами $[Ar^1IAr^2]^+$ – донорами галогенной связи – приводит к образованию супрамолекулярных систем на основе одномерных бесконечных цепей или двумернопериодических псевдослоистых структур в результате галогенного связывания.

4. Супрамолекулярная организация диарилиодониевых солей зависит от заместителей в диарилиодониевом катионе: соли $(Ph_2I)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd) организуются в бесконечные цепи, построенные на основе супрамолекулярных прямоугольных кластеров $([M(CN)_4]^{2-})([Ar^1IAr^2]^+)_2([M(CN)_4]^{2-})$ с общими вершинами, занятыми анионом $[M(CN)_4]^{2-}$; соли $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)_2[M(CN)_4]$ (Ar = 4-X-C_6H_4, X = H, F, Cl, Me, CN, NO_2; M = Ni, Pd, Pt) образуют двумернопериодические псевдослои, составленные из гетерооктамерных галогенносвязанных циклов $([M(CN)_4]^{2-})_4([Ar^1IAr^2]^+)_4$ с общими вершинами, занятыми анионом $[M(CN)_4]^{2-}$.

5. Иодониевые соли тетрацианометаллатов и тетрахлороплатината проявляют различные типы галогенного связывания: для $[PtCl_4]^{2-}$ характерно бидентаное связывание фрагмента *цис*-$\{Cl_2Pt\}$ с иодониевым катионом, ионы $[M(CN)_4]^{2-}$ связываются с иодониевыми катионами монодентатно. Различие в характере связывания обусловлено различием в распределении электронной плотности для атомов азота и хлора в соответствующих анионах, а также с большей пространственной удаленностью акцепторных центров в $[M(CN)_4]^{2-}$ по сравнению с $[PtCl_4]^{2-}$.

5. Приложение

Соединение	**1a**	**1b**	**2a**	**2c**
Эмпирическая формула	$C_{28}H_{20}I_2N_4Ni$	$C_{28}H_{20}I_2N_4Pd$	$C_{34}H_{32}I_2N_4NiO_6$	$C_{35}H_{34}Cl_2I_2N_4O_6Pt$
Молекулярная масса	724.99	772.68	905.14	1126.45
Температура, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	I2/a	I2/a	C2/c	C2/c
a, Å	17.8582(10)	16.2644(7)	22.1030(4)	22.5854(6)
b, Å	10.4326(5)	10.3804(3)	11.6786(2)	12.6395(4)
c, Å	16.1713(8)	17.9824(8)	13.5125(2)	13.6359(4)
α, °	90	90	90	90
β, °	116.451(7)	116.387(5)	101.041(2)	97.257(2)
γ, °	90	90	90	90
Объём ячейки, $Å^3$	2697.4(3)	2719.7(2)	3423.45(10)	3861.4(2)
Z	4	4	4	4
ρ_{calc}, г/$см^3$	1.785	1.887	1.756	1.938
μ, $мм^{-1}$	19.186	23.506	15.394	5.419
F(000)	1400.0	1472.0	1784.0	2152.0
Размер кристалла, $мм^3$	0.2 × 0.2 × 0.15	0.3 × 0.199 × 0.122	0.2 × 0.15 × 0.15	0.2 × 0.15 × 0.1
Излучение	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)
Диапазон углов 2Θ, °	10.124 – 139.958	10.138 – 139.958	8.152 – 139.98	6.024 – 54.996
Диапазоны индексов Миллера	-19 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 10	-19 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 21	-26 ≤ h ≤ 26, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 14	-29 ≤ h ≤ 29, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Количество собранных рефлексов	8499	5366	22888	19769
Количество независимых рефлексов	2544 [R_{int} = 0.0418, R_{sigma} = 0.0380]	2581 [R_{int} = 0.0459, R_{sigma} = 0.0461]	3249 [R_{int} = 0.0403, R_{sigma} = 0.0202]	4427 [R_{int} = 0.0250, R_{sigma} = 0.0195]
Данные/ограничения/ параметры	2544/0/160	2581/0/160	3249/0/217	4427/0/244
Параметр GooF	1.097	1.082	1.084	1.081
R-фактор для $I \geq 2\sigma(I)$	R_1 = 0.0306, wR_2 = 0.0802	R_1 = 0.0484, wR_2 = 0.1171	R_1 = 0.0195, wR_2 = 0.0508	R_1 = 0.0183, wR_2 = 0.0395
R-фактор для всех данных	R_1 = 0.0336, wR_2 = 0.0817	R_1 = 0.0502, wR_2 = 0.1198	R_1 = 0.0198, wR_2 = 0.0510	R_1 = 0.0231, wR_2 = 0.0418
Величины электронной плотности макс./мин., $e/Å^3$	1.15/-0.52	1.80/-2.46	0.32/-1.22	0.72/-1.09

Таблица 13. *Кристаллографические данные для структур **1a**, **1b**, **2a**, **2c***

Соединение	**3a**	**3c**	**4a**	**4b**
Эмпирическая формула	$C_{36}H_{36}I_2N_4NiO_6$	$C_{36}H_{36}I_2N_4O_6Pt$	$C_{34}H_{30}F_2I_2N_4NiO_6$	$C_{34}H_{30}F_2I_2N_4O_6Pd$
Молекулярная масса	933.20	1069.58	941.13	988.82
Температура, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	C2/c	$P2_1/c$	C2/c	$P2_1/a$
a, Å	21.8152(10)	21.7417(4)	22.1322(2)	13.74985(10)
b, Å	12.0026(8)	12.15538(17)	11.73310(10)	11.84465(8)
c, Å	13.9655(5)	14.1226(2)	13.5756(2)	22.15801(14)
α, °	90	90	90	90
β, °	100.071(4)	100.2216(17)	101.7830(10)	102.0222(7)
γ, °	90	90	90	90
Объём ячейки, $Å^3$	3600.4(3)	3673.05(10)	3451.02(7)	3529.55(4)
Z	4	4	4	4
ρ_{calc}, $г/см^3$	1.722	1.934	1.811	1.861
μ, $мм^{-1}$	14.658	5.551	15.387	18.494
F(000)	1848.0	2048.0	1848.0	1920.0
Размер кристалла, $мм^3$	0.15 × 0.15 × 0.15	0.2 × 0.15 × 0.1	0.391 × 0.313 × 0.159	0.25 × 0.15 × 0.15
Излучение	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)
Диапазон углов 2Θ, °	8.232 – 139.992	5.042 – 54.996	8.162 – 139.958	4.078 – 140.832
Диапазоны индексов Миллера	$-26 \le h \le 26$, $-14 \le k \le 14$, $-15 \le l \le 17$	$-28 \le h \le 28$, $-15 \le k \le 15$, $-18 \le l \le 18$	$-25 \le h \le 26$, $-14 \le k \le 14$, $-16 \le l \le 16$	$-16 \le h \le 16$, $-14 \le k \le 14$, $-27 \le l \le 23$
Количество собранных рефлексов	10852	70815	15921	25537
Количество независимых рефлексов	3409 [R_{int} = 0.0570, R_{sigma} = 0.0447]	8428 [R_{int} = 0.0434, R_{sigma} = 0.0248]	3273 [R_{int} = 0.0639, R_{sigma} = 0.0382]	6742 [R_{int} = 0.0419, R_{sigma} = 0.0345]
Данные/ограничения/параметры	3409/1/340	8428/0/453	3273/0/226	6742/0/451
Параметр GooF	1.073	1.238	1.120	1.034
R-фактор для $I \ge 2\sigma(I)$	R_1 = 0.0412, wR_2 = 0.1018	R_1 = 0.0358, wR_2 = 0.0721	R_1 = 0.0484, wR_2 = 0.1210	R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0758
R-фактор для всех данных	R_1 = 0.0477, wR_2 = 0.1072	R_1 = 0.0427, wR_2 = 0.0745	R_1 = 0.0494, wR_2 = 0.1224	R_1 = 0.0314, wR_2 = 0.0775
Величины электронной плотности макс./мин., $е/Å^3$	1.06/-0.76	2.44/-1.50	2.13/-1.70	1.05/-1.04

Таблица 14. *Кристаллографические данные для структур **3a**, **3c**, **4a**, **4b***

Соединение	**5a**	**5b**	**5c**
Эмпирическая формула	$C_{35}H_{32}Cl_2I_2N_6NiO_{10}$	$C_{35}H_{33}I_2N_7O_{12}Pd$	$C_{35}H_{33}I_2N_7O_{12}Pt$
Молекулярная масса	1080.07	1103.88	1192.57
Температура, K	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	C2/c	C2/c	C2/c
a, Å	22.4636(5)	22.5407(2)	22.5831(3)
b, Å	12.6983(3)	12.83600(10)	12.8189(2)
c, Å	13.5865(2)	13.66040(10)	13.6642(2)
α, °	90	90	90
β, °	98.051(2)	97.8870(10)	98.0300(10)
γ, °	90	90	90
Объём ячейки, $Å^3$	3837.33(14)	3915.01(6)	3916.87(10)
Z	4	4	4
ρ_{calc}, г/$см^3$	1.870	1.873	2.022
μ, $мм^{-1}$	15.207	16.820	5.230
F(000)	2128.0	2160.0	2288.0
Размер кристалла, $мм^3$	0.25 × 0.2 × 0.2	0.2 × 0.15 × 0.1	0.2 × 0.15 × 0.12
Излучение	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)
Диапазон углов 2Θ, °	7.95 – 139.98	7.92 – 139.978	6.022 – 54.98
Диапазоны индексов Миллера	-27 ≤ h ≤ 27, -13 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 15	-27 ≤ h ≤ 27, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 16	-28 ≤ h ≤ 19, -15 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 17
Количество собранных рефлексов	16840	49287	8309
Количество независимых рефлексов	3639 [R_{int} = 0.0567, R_{sigma} = 0.0328]	3723 [R_{int} = 0.0494, R_{sigma} = 0.0152]	4307 [R_{int} = 0.0179, R_{sigma} = 0.0257]
Данные/ограничения/параметры	3639/0/258	3723/0/259	4307/0/286
Параметр GooF	1.045	1.089	1.043
R-фактор для $I \geq 2\sigma(I)$	R_1 = 0.0436, wR_2 = 0.1179	R_1 = 0.0264, wR_2 = 0.0735	R_1 = 0.0184, wR_2 = 0.0415
R-фактор для всех данных	R_1 = 0.0455, wR_2 = 0.1209	R_1 = 0.0267, wR_2 = 0.0738	R_1 = 0.0216, wR_2 = 0.0429
Величины электронной плотности макс./мин., $е/Å^3$	3.02/-1.70	0.73/-1.00	0.67/-0.74

Таблица 15. *Кристаллографические данные для структур **5a**, **5b**, **5c***

Соединение	**6a**	**6b**	**6c**
Эмпирическая формула	$C_{37}H_{32}Cl_2I_2N_6NiO_6$	$C_{36}H_{30}I_2N_6O_6Pd$	$C_{36}H_{30}I_2N_6O_6Pt$
Молекулярная масса	1040.09	1002.86	1091.55
Температура, K	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	C2/c	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a, Å	22.9632(6)	14.2388(2)	8.7994(3)
b, Å	12.3305(2)	11.8768(2)	9.0345(4)
c, Å	14.0005(3)	22.1127(4)	12.3098(6)
α, °	90	90	76.114(4)
β, °	101.845(2)	97.043(2)	72.616(4)
γ, °	90	90	80.177(3)
Объём ячейки, $Å^3$	3879.80(15)	3711.29(11)	901.43(7)
Z	4	4	1
ρ_{calc}, г/$см^3$	1.781	1.795	2.011
μ, $мм^{-1}$	2.283	2.217	5.658
F(000)	2048.0	1952.0	520.0
Размер кристалла, $мм^3$	0.2 × 0.15 × 0.15	0.25 × 0.2 × 0.15	0.2 × 0.15 × 0.15
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Диапазон углов 2Θ, °	6.298 – 55	5.054 – 55	5.198 – 54.99
Диапазоны индексов Миллера	$-29 \le h \le 23$, $-15 \le k \le 16$, $-17 \le l \le 17$	$-18 \le h \le 18$, $-8 \le k \le 15$, $-23 \le l \le 28$	$-11 \le h \le 11$, $-11 \le k \le 11$, $-15 \le l \le 15$
Количество собранных рефлексов	15881	17159	14252
Количество независимых рефлексов	4401 [R_{int} = 0.0226, R_{sigma} = 0.0227]	8162 [R_{int} = 0.0221, R_{sigma} = 0.0314]	4141 [R_{int} = 0.0301, R_{sigma} = 0.0292]
Данные/ограничения/параметры	4401/0/249	8162/0/466	4141/0/235
Параметр GooF	1.050	1.044	1.074
R-фактор для $I \ge 2\sigma(I)$	R_1 = 0.0181, wR_2 = 0.0389	R_1 = 0.0219, wR_2 = 0.0447	R_1 = 0.0197, wR_2 = 0.0417
R-фактор для всех данных	R_1 = 0.0212, wR_2 = 0.0404	R_1 = 0.0293, wR_2 = 0.0473	R_1 = 0.0252, wR_2 = 0.0438
Величины электронной плотности макс./мин., $е/Å^3$	0.51/-0.38	0.46/-0.39	0.94/-0.68

Таблица 16. *Кристаллографические данные для структур **6a**, **6b**, **6c***

6. Список литературы

1. Zapata F., Caballero A., Molina P. Ferrocene–Triazole Combination as a Benchmark for the Electrochemical Detection of Noncovalent Halogen-Bonding Interactions // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 2017, № 2. P. 237–241.
2. Lim J.Y.C. et al. Halogen bonding-enhanced electrochemical halide anion sensing by redox-active ferrocene receptors // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 78. P. 14640–14643.
3. Wang Z. et al. Octanuclear Ni(II) cubes based on halogen-substituted pyrazolates: synthesis, structure, electrochemistry and magnetism // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 19. P. 3462–3471.
4. Awwadi F.F. et al. Dual Behavior of Bromine Atoms in Supramolecular Chemistry: The Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Copper(II) Coordination Polymers // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2015. Vol. 15, № 8. P. 3746–3754.
5. Jeon I.-R. et al. Photoinduced reversible spin-state switching of an Fe(III) complex assisted by a halogen-bonded supramolecular network // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 53, № 74. P. 10283–10286.
6. Torrance J.B. The difference between metallic and insulating salts of tetracyanoquinodimethone (TCNQ): how to design an organic metal // Accounts of Chemical Research. 1979. Vol. 12, № 3. P. 79–86.
7. Adonin S.A. et al. Halobismuthates with halopyridinium cations: appearance or non-appearance of unusual colouring // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 20, № 48. P. 7766–7772.
8. Sivchik V. et al. Improvement of the Photophysical Performance of Platinum-Cyclometalated Complexes in Halogen-Bonded Adducts // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24, № 44. P. 11475–11484.
9. Sivchik V. v et al. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54, № 47. P. 14057–14060.
10. Moore T.S., Winmill T.F. CLXXVII.—The state of amines in aqueous solution // J. Chem. Soc., Trans. 1912. Vol. 101.
11. Bauza A., Mooibroek T.J., Frontera A. The Bright Future of Unconventional sigma/-Hole Interactions // Chemphyschem. 2015. Vol. 16, № 12. P. 2496–2517.
12. Hassel O. et al. The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate. // Acta Chemica Scandinavica. 1954. Vol. 8.
13. Bent H.A. Structural chemistry of donor-acceptor interactions // Chemical Reviews. 1968. Vol. 68, № 5.
14. Guthrie F. XXVIII.—On the iodide of iodammonium // J. Chem. Soc. 1863. Vol. 16.
15. Benesi H.A., Hildebrand J.H. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons // J Am Chem Soc. 1949. Vol. 71, № 8.

16. Mulliken R.S., Person W.B. Molecular complexes: A lecture and reprint volume. New York: Wiley-Interscience, 1969.

17. 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 // Angewandte Chemie International Edition. 1999. Vol. 38, № 18.

18. Clark T. et al. Halogen bonding: the σ-hole // Journal of Molecular Modeling. 2007. Vol. 13, № 2.

19. Jelsch C., Guillot B. Directional O...F halogen bonds // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2017. Vol. 73, № 2.

20. Sirohiwal A. et al. Characterization of fluorine-centered `F...O' σ-hole interactions in the solid state // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2017. Vol. 73, № 2.

21. Alkorta I., Elguero J., Frontera A. Not Only Hydrogen Bonds: Other Noncovalent Interactions // Crystals (Basel). 2020. Vol. 10, № 3. P. 180.

22. Wang H., Wang W.Z., Jin W.J. sigma-Hole Bond vs pi-Hole Bond: A Comparison Based on Halogen Bond // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 9. P. 5072–5104.

23. Lim J.Y.C., Beer P.D. Sigma-Hole Interactions in Anion Recognition // Chem. 2018. Vol. 4, № 4. P. 731–783.

24. Mahmudov K.T. et al. Chalcogen bonding in synthesis, catalysis and design of materials // Dalton Transactions. 2017. Vol. 46, № 31. P. 10121–10138.

25. Cavallo G. et al. The Halogen Bond // Chemical Reviews. 2016. Vol. 116, № 4. P. 2478–2601.

26. Desiraju G.R. et al. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) // Pure and Applied Chemistry. 2013. Vol. 85, № 8. P. 1711.

27. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii of Metals in Covalent Compounds // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1966. Vol. 70, № 9. P. 3006–3007.

28. Rowland R.S., Taylor R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii // The Journal of Physical Chemistry. 1996. Vol. 100. P. 7384–7391.

29. Rissanen K. Halogen bonded supramolecular complexes and networks // CrystEngComm. 2008. Vol. 10, № 9.

30. Cavallo G. et al. Halogen bonding in hypervalent iodine and bromine derivatives: halonium salts // IUCrJ. 2017. Vol. 4, № 4.

31. Richard F.W. Bader. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford, 1990. 438 p.

32. Bader R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications // Chem. Rev. American Chemical Society, 1991. Vol. 91, № 5. P. 893–928.

33. Otero-de-la-Roza A., Johnson E.R., Contreras-García J. Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited // Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. Vol. 14, № 35. P. 12165–12172.

34. Johnson E.R. et al. Revealing Noncovalent Interactions // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2010. Vol. 132, № 18. P. 6498–6506.

35. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds // Russian Chemical Reviews. 2014. Vol. 83, № 12. P. 1181–1203.

36. Bartashevich E. et al. Testing the tools for revealing and characterizing the iodine–iodine halogen bond in crystals // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2017. Vol. 73, № 2. P. 217–226.

37. Murray J.S., Politzer P. Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions // WIREs Computational Molecular Science. 2017. Vol. 7, № 6.

38. Vener M.V. et al. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // Journal of Computational Chemistry. 2012. Vol. 33, № 29.

39. Metrangolo P., Resnati G. Type II halogen···halogen contacts are halogen bonds // IUCrJ. 2014. Vol. 1, № 1.

40. Aliyarova I.S. et al. Bifurcated Halogen Bonding Involving Diaryliodonium Cations as Iodine(III)-Based Double-σ-Hole Donors // Crystal Growth & Design. 2021. Vol. 21, № 2.

41. Novák M., Foroutan-Nejad C., Marek R. Asymmetric bifurcated halogen bonds // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. Vol. 17, № 9.

42. Terraneo G., Resnati G., Metrangolo P. Iodine and Halogen Bonding // Iodine Chemistry and Applications. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2014. P. 159–194.

43. Decato D.A., John E.A., Berryman O.B. Halogen Bonding: An Introduction // Halogen Bonding in Solution. Wiley, 2021. P. 1–41.

44. Robidas R. et al. Iodine(III)-Based Halogen Bond Donors: Properties and Applications // The Chemical Record. 2021. Vol. 21, № 8. P. 1912–1927.

45. Ivanov D.M. et al. Metal Centers as Nucleophiles: Oxymoron of Halogen Bond-Involving Crystal Engineering // Chemistry – A European Journal. 2022. Vol. 28, № 2.

46. Heinen F. et al. Iodine(III) Derivatives as Halogen Bonding Organocatalysts // Angewandte Chemie International Edition. 2018. Vol. 57, № 14. P. 3830–3833.

47. Nishida Y. et al. A Hypervalent Cyclic Dibenzoiodolium Salt as a Halogen-Bond-Donor Catalyst for the [4+2] Cycloaddition of 2-Alkenylindoles // Chempluschem. 2021. Vol. 86, № 5. P. 741–744.

48. Reinhard D.L. et al. Tuning the Halogen Bonding Strength of Cyclic Diaryliodonium Salts // Helvetica Chimica Acta. 2021. Vol. 104, № 2.

49. Heinen F. et al. Hypervalent Iodine(III) Compounds as Biaxial Halogen Bond Donors // J Am Chem Soc. 2020. Vol. 142, № 19. P. 8633–8640.

50. Olenyuk B., Whiteford J.A., Stang P.J. Design and Study of Synthetic Chiral Nanoscopic Assemblies. Preparation and Characterization of Optically Active Hybrid, Iodonium−Transition-Metal and All-Transition-Metal Macrocyclic Molecular Squares // J Am Chem Soc. 1996. Vol. 118, № 35. P. 8221–8230.

51. Catalano L. et al. Halogen Bonding in Hypervalent Iodine Compounds. 2016. P. 289–309.

52. Yannacone S. et al. A Continuum from Halogen Bonds to Covalent Bonds: Where Do λ^3 Iodanes Fit? // Inorganics (Basel). 2019. Vol. 7, № 4. P. 47.

53. Hartmann C., Meyer V. Ueber eine neue Klasse jodhaltiger, stickstofffreier organischer Basen // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1894. Vol. 27, № 1. P. 426–432.

54. Merritt E., Olofsson B. Diaryliodonium Salts: A Journey from Obscurity to Fame // Angewandte Chemie International Edition. 2009. Vol. 48, № 48.

55. Soldatova N. et al. Mild and efficient synthesis of iodylarenes using Oxone as oxidant // Tetrahedron Letters. 2016. Vol. 57, № 37.

56. Aakeroy C.B. et al. Definition of the chalcogen bond (IUPAC Recommendations 2019) // Pure and Applied Chemistry. 2019. Vol. 91, № 11.

57. Mahmudov K.T. et al. Pnictogen bonding in coordination chemistry // Coordination Chemistry Reviews. 2020. Vol. 418.

58. Soldatova N.S. et al. Halogen Bonding Provides Heterooctameric Supramolecular Aggregation of Diaryliodonium Thiocyanate // Crystals (Basel). 2020. Vol. 10, № 3. P. 230.

59. Suslonov V.V. et al. Diaryliodonium Tetrachloroplatinates(II): Recognition of a Trifurcated Metal-Involving μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) Halogen Bond // Crystal Growth & Design. 2021. Vol. 21, № 9. P. 5360–5372.

60. Wang Y.-K. et al. Halobismuthate/diphenyliodonium hybrids stabilized by secondary hypervalent I(III)···X interactions: Structures, optical studies and thermochromisms // Journal of Molecular Structure. 2018. Vol. 1151.

61. Cavallo G. et al. Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination // Chemical Society Reviews. 2010. Vol. 39, № 10.

62. Allen F.H., Wood P.A., Galek P.T.A. Role of chloroform and dichloromethane solvent molecules in crystal packing: an interaction propensity study // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2013. Vol. 69, № 4.

63. Sellin M. et al. Bi- and Trifurcated Halogen Bonding M–C≡N···I in 1D, 2D, and 3D Supramolecular Network Structures of Co-Crystallized Diiodoacetylene C_2I_2 and Tetracyanonickelate $[Ni(CN)_4]^{2-}$ // Crystal Growth & Design. 2020. Vol. 20, № 11.

64. Dabranskaya U. et al. Metal-Involving Bifurcated Halogen Bonding C–Br···η^2 (Cl–Pt) // Crystal Growth & Design. 2019. Vol. 19, № 2.

65. Johnson M.T. et al. Neutral Organometallic Halogen Bond Acceptors: Halogen Bonding in Complexes of PCPPdX (X = Cl, Br, I) with Iodine (I_2), 1,4-Diiodotetrafluorobenzene (F4DIBz), and 1,4-Diiodooctafluorobutane (F8DIBu) // Crystal Growth & Design. 2012. Vol. 12, № 1.

66. Mínguez Espallargas G. et al. Rational Modification of the Hierarchy of Intermolecular Interactions in Molecular Crystal Structures by Using Tunable Halogen Bonds // Chem. Eur. J. 2009. Vol. 15, № 31. P. 7554–7568.

67. Bertani R. et al. Halogen bonding in metal–organic–supramolecular networks // Coordination Chemistry Reviews. 2010. Vol. 254, № 5–6. P. 677–695.

68. Mahmudov K.T. et al. Noncovalent Interactions at Lanthanide Complexes // Chemistry – A European Journal. 2021. Vol. 27, № 58. P. 14370–14389.

69. Gilday L.C. et al. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry // Chemical Reviews. 2015. Vol. 115, № 15. P. 7118–7195.

70. Kryukova M.A. et al. Four-Center Nodes: Supramolecular Synthons Based on Cyclic Halogen Bonding // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25, № 60. P. 13671–13675.

71. Aakeröy C.B. et al. Halogen bonding or close packing? Examining the structural landscape in a series of Cu(II)-acac complexes // Dalton Transactions. 2011. Vol. 40, № 45. P. 12160.

72. Gamekkanda J. et al. The Role of Halogen Bonding in Controlling Assembly and Organization of Cu(II)-acac Based Coordination Complexes // Crystals (Basel). 2017. Vol. 7, № 7. P. 226.

73. Nemec V. et al. Crystal engineering strategies towards halogen-bonded metal–organic multi-component solids: salts, cocrystals and salt cocrystals // CrystEngComm. 2021. Vol. 23, № 17. P. 3063–3083.

74. Ormond-Prout J.E., Smart P., Brammer L. Cyanometallates as Halogen Bond Acceptors // Crystal Growth & Design. 2012. Vol. 12, № 1. P. 205–216.

75. Rozhkov A.V. et al. Structure-Directing Weak Interactions with 1,4-Diiodotetrafluorobenzene Convert One-Dimensional Arrays of $[M^{II}(acac)_2]$ Species into Three-Dimensional Networks // Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18, № 6. P. 3626–3636.

76. Rozhkov A.V. et al. Ligand Steric Hindrances Switch Bridging $(\mu_2\text{-I})\cdots O,O$ to Two-Center $I\cdots O$ Halogen-Bonding Mode in the Assembly of Diketonate Copper(II) Species // Crystal Growth & Design. 2021. Vol. 21, № 7. P. 4073–4082.

77. Zelenkov L.E. et al. Electron belt-to-σ-hole switch of noncovalently bound iodine(I) atoms in dithiocarbamate metal complexes // Inorganic Chemistry Frontiers. 2021. Vol. 8, № 10. P. 2505–2517.

78. Zelenkov L.E. et al. Semicoordination Bond Breaking and Halogen Bond Making Change the Supramolecular Architecture of Metal-Containing Aggregates // Crystal Growth & Design. 2020. Vol. 20, № 10. P. 6956–6965.

79. Li B. et al. Halogen bonding: A powerful, emerging tool for constructing high-dimensional metal-containing supramolecular networks // Coordination Chemistry Reviews. 2016. Vol. 308. P. 1–21.

80. Zordan F. et al. Halometallate and halide ions: nucleophiles in competition for hydrogen bond and halogen bond formation in halopyridinium salts of mixed halide–halometallate anions // CrystEngComm. 2005. Vol. 7, № 57. P. 350.

81. Eliseeva A.A. et al. Hexaiododiplatinate(II) as a useful supramolecular synthon for halogen bond involving crystal engineering // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 2. P. 356–367.

82. Rosokha S.V., Vinakos M.K. Hybrid Network Formation via Halogen Bonding of the Neutral Bromo-Substituted Organic Molecules with Anionic Metal–Bromide Complexes // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2012. Vol. 12, № 8. P. 4149–4156.

83. Upmann D., Jones P.G. Synthesis and X-ray structural characterization of the (chlorochalcogeno)phosphonium cations $R_2R'PSCl^+$ and $R_2R'PSeCl^+$ as their $AuCl_4^-$ salts // Dalton Transactions. 2013. Vol. 42, № 21. P. 7526–7528.

84. Imakubo T. et al. A supramolecular superconductor θ-$(DIETS)_2[Au(CN)_4]$ // Journal of Materials Chemistry. 2002. Vol. 12, № 2. P. 159–161.

85. Imakubo T. et al. Hybrid Organic/Inorganic Supramolecular Conductors $D_2[Au(CN)_4]$ [D = Diiodo(ethylenedichalcogeno)tetrachalcogenofulvalene], Including a New Ambient Pressure Superconductor // European Journal of Inorganic Chemistry. 2007. Vol. 2007, № 30. P. 4727–4735.

86. Wang Y. et al. Direct optical lithography of functional inorganic nanomaterials // Science (1979). 2017. Vol. 357, № 6349.

87. Eliseeva A.A. et al. Recognition of the π-hole donor ability of iodopentafluorobenzene – a conventional σ-hole donor for crystal engineering involving halogen bonding // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 21, № 4. P. 616–628.

88. Suslonov V.V. et al. Tetrachloroplatinate(II) anion as a square-planar tecton for crystal engineering involving halogen bonding // CrystEngComm. 2020. Vol. 22, № 24. P. 4180–4189.

89. Novikov A.S. et al. Diiodomethane as a halogen bond donor toward metal-bound halides // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 18. P. 2517–2525.

90. Ivanov D.M. et al. Halogen bonding between metal centers and halocarbons // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 52, № 32. P. 5565–5568.

91. Vogt H. et al. Synthese und Kristallstruktur von Iodmethyltriphenylphosphonium-iodid $(C_6H_5)_3PCH_2I^+I^-$ / Synthesis and Crystal Structure of Iodomethyltriphenylphosphonium Iodide $(C_6H_5)_3PCH_2I^+I^-$ // Z. Naturforsch. B. 1993. Vol. 48, № 12. P. 1760.

92. Scherfise K.D., Weller F., Dehnicke K. Die Kristallstrukturen von $[(CH_3)P(C_6H_5)_3][C(NO_2)_3]$ und $[(ICH_2)P(C_6H_5)_3][C(NO_2)_3]$ // Z. Naturforsch. 1985. Vol. 40b. P. 906–912.

93. Holynska M., Lis T. Ethyltriphenylphosphonium perrhenate and (iodomethyl)triphenylphosphonium perrhenate // Acta Cryst. Secti. C. 2004. Vol. 60, № 12. P. m648–m650.

94. Trifonov A.L. et al. Interaction of difluoromethylene phosphobetaine with heteroatom-centered electrophiles // J. Fluorine Chem. 2019. Vol. 220. P. 78–82.

95. Adams C.J. et al. Coordination chemistry of platinum and palladium in the solid-state: Synthesis of imidazole and pyrazole complexes // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 39, № 15. P. 3714–3724.

96. Kumar D.K., Das A., Dastidar P. N−H···Cl2−M Synthon as a Structure-Directing Tool: Crystal Structures of Some Perchlorometallates // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2006. Vol. 6, № 1. P. 216–223.

97. Khotsyanova T.L. et al. Crystal structure and NQR spectra of ^{79}Br, ^{81}Br, ^{127}I diphenyliodonium bromide // Koord. Khim. (USSR Coord. Chem.). 1976. Vol. 2. P. 1567–1569.

98. Struchkov Y.T., Khotsyanova T.L. Crystal structure of diphenyliodonium borfluoride // Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. (Russ. Chem. Bull.). 1960. P. 821–831.

99. Lucchetti N. et al. Sterically Congested 2,6-Disubstituted Anilines from Direct C−N Bond Formation at an Iodine(III) Center // Angewandte Chemie International Edition. 2016. Vol. 55, № 42.

100. Koseki D. et al. Efficient N-arylation of azole compounds utilizing selective aryl-transfer TMP-iodonium(III) reagents // Tetrahedron Letters. 2019. Vol. 60, № 18.

101. Yamamoto H.M., Yamaura J.-I., Kato R. Multicomponent Molecular Conductors with Supramolecular Assembly: Iodine-Containing Neutral Molecules as Building Blocks // J Am Chem Soc. 1998. Vol. 120, № 24.

102. Shaffer D.W. et al. Ligand Effects on the Oxidative Addition of Halogens to (dpp-nacnac^{R})Rh(phdi) // Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 51, № 22.

103. Kucheriv O.I. et al. Spin Crossover in Fe(II)–M(II) Cyanoheterobimetallic Frameworks (M = Ni, Pd, Pt) with 2-Substituted Pyrazines // Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 55, № 10.

104. Bikbaeva Z.M. et al. Electrophilic–Nucleophilic Dualism of Nickel(II) toward Ni···I Noncovalent Interactions: Semicoordination of Iodine Centers via Electron Belt and Halogen Bonding via σ-Hole // Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 56, № 21.

105. Yamashina Y., Kataoka Y., Ura Y. Inclusion of an Iodine Molecule in a Tiara-Like Octanuclear Palladium Thiolate Complex // European Journal of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 2014, № 25.

106. Baykov S.V. et al. Pt/Pd and I/Br Isostructural Exchange Provides Formation of C–I···Pd, C–Br···Pt, and C–Br···Pd Metal-Involving Halogen Bonding // Crystal Growth & Design. 2018. Vol. 18, № 10.

107. Gossage R.A. et al. Models for the Initial Stages of Oxidative Addition. Synthesis, Characterization, and Mechanistic Investigation of η1-I2 Organometallic “Pincer” Complexes of Platinum. X-ray Crystal Structures of [PtI(C6H3{CH2NMe2}2-2,6)(η1-I2)] and exo-meso-[Pt(η1-I3)(η1-I2)(C6H3{CH2N(t-Bu)Me}2-2,6)] // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 2488–2497.

108. Katlenok E.A. et al. Supramolecular Assembly of Metal Complexes by (Aryl)I···d[Pt^{II}] Halogen Bonds // Chemistry – A European Journal. 2020. Vol. 26, № 34.

109. Rozhkov A.V. et al. Metal-involving halogen bond Ar–I···[d_{z2} Pt^{II}] in a platinum acetylacetonate complex // CrystEngComm. 2020. Vol. 22, № 3.

110. Blakey I. et al. Interactions of iodoperfluorobenzene compounds with gold nanoparticles // Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. Vol. 14, № 10.

111. Komoto Y. et al. Single Molecular Bridging of Au Nanogap Using Aryl Halide Molecules // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. Vol. 117, № 46.

112. Peng L.-L. et al. Low Tunneling Decay of Iodine-Terminated Alkane Single-Molecule Junctions // Nanoscale Research Letters. 2018. Vol. 13, № 1.

113. Xu L., Solowey D.P., Vicic D.A. Stepwise Conversion of a Platinum Dimethyl Complex to a Perfluorometallacyclobutane Derivative // Organometallics. 2015. Vol. 34, № 14.

114. Eliseeva A.A. et al. Bifurcated Halogen Bonding Involving Two Rhodium(I) Centers as an Integrated σ-Hole Acceptor // JACS Au. 2021. Vol. 1, № 3.

115. Heinen F. et al. Hypervalent Iodine(III) Compounds as Biaxial Halogen Bond Donors // J Am Chem Soc. 2020. Vol. 142, № 19.

116. Ochiai M. et al. Effects of Complexation with 18-Crown-6 on the Hypernucleofugality of Phenyl-λ^3 -iodanyl Groups. Synthesis of Vinyl-λ^3 -iodane·18-Crown-6 Complex // Organic Letters. 2005. Vol. 7, № 14.

117. Ochiai M. et al. Synthesis and structure of supramolecular complexes between 1-alkynyl(phenyl)(tetrafluoroborato)-λ^3-iodanes and 18-crown-6 // Tetrahedron. 2003. Vol. 59, № 51.

118. Ochiai M. et al. Secondary Hypervalent I(III)···O Interactions: Synthesis and Structure of Hypervalent Complexes of Diphenyl-λ^3 -iodanes with 18-Crown-6 // J Am Chem Soc. 2003. Vol. 125, № 3.

119. Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N. Polymeric Lead(II) Iodoacetate: Pb···I and I···I Non-Covalent Interactions in the Solid State // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 2019, № 39–40. P. 4221–4223.

120. Adonin S.A. et al. Halogen Contacts-Induced Unusual Coloring in BiIII Bromide Complex: Anion-to-Cation Charge Transfer via Br···Br Interactions // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23, № 62. P. 15612–15616.

121. Escudero-Adán E.C. et al. Solid-state inclusion of C60 and C70 in a co-polymer induced by metal–ligand coordination of a Zn–porphyrin cage with a bis-pyridyl perylene derivative // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 33. P. 4911–4919.

122. Espinosa E. et al. 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 // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117, № 12. P. 5529–5542.

123. Parsaee F. et al. Radical philicity and its role in selective organic transformations // Nature Reviews Chemistry. 2021. Vol. 5, № 7. P. 486–499.

124. Ormazábal-Toledo R., Contreras R. Philicity and Fugality Scales for Organic Reactions // Advances in Chemistry. 2014. Vol. 2014. P. 1–13.

125. Chattaraj P.K., Maiti B., Sarkar U. Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity // The Journal of Physical Chemistry A. 2003. Vol. 107, № 25. P. 4973–4975.

126. Wang J.-H. et al. Recent progress on cyano-bridged transition-metal-based single-molecule magnets and single-chain magnets // Coordination Chemistry Reviews. 2021. Vol. 428. P. 213617.

127. Argazzi R. et al. Solvatochromic Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells // Nano Letters. 2002. Vol. 2, № 6. P. 625–628.

128. Fang Z. et al. Crosslinked cyanometallate–chitosan nanosheet assembled aerogels as efficient catalysts to boost polysulfide redox kinetics in lithium–sulfur batteries // Journal of Materials Chemistry A. 2020. Vol. 8, № 37. P. 19262–19268.

129. Liu Y.-L., Zhang W. Cation-templated cyanometallate-based supramolecular rectangular cage compounds showing dielectric transitions // Inorganic Chemistry Frontiers. 2017. Vol. 4, № 8. P. 1304–1310.

130. Evju J.K., Mann K.R. Synthesis and Spectroscopic Investigations of a Crystalline Humidity Sensor: Bis(triphenylphosphine)iminium 2,2‘-Bipyridyltetracyanoruthenate // Chemistry of Materials. 1999. Vol. 11, № 6. P. 1425–1433.

131. Bokach N.A., Izotova Y.A., Haukka M. Bis(benzyltriphenylphosphonium) tetrachloridoplatinate(II) trichloromethane disolvate // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. 2007. Vol. 63, № 5. P. m1261–m1262.

132. Soldatova N. et al. One-pot synthesis of diaryliodonium salts from arenes and aryl iodides with Oxone–sulfuric acid // Beilstein J. Org. Chem. 2018. Vol. 14. P. 849–855.

133. Suslonov V.V. et al. Diaryliodonium Tetracyanidometallates Self-Assemble into Halogen-Bonded Square-Like Arrays // Crystal Growth & Design. 2022. P. acs.cgd.2c00175.

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

As a manuscript

SUSLONOV Vitalii Valerievich

INTERMOLECULAR INTERACTIONS WITH THE PARTICIPATION OF ANION COMPLEXES OF PLATINUM(II)

Speciality: 1.4.4. – Physical chemistry

dissertation

for a degree

PhD in Chemistry

Translation from Russian

Supervisor:

Dr. in Chemistry

Bokach Nadezhda Arsenievna

Saint Petersburg

2022

CONTENTS

List of abbreviations ... 3
Introduction ... 4
1. Literature overview ... 9
1.1 Development of ideas on non-covalent interactions ... 9
1.2 General consideration of halogen bond ... 12
1.3 Structure and supramolecular organization of diaryliodonium salts in the solid phase ... 16
1.4 Halogen bonds involving transition metal complexes ... 23
2. Objects and methods ... 32
2.1 Research object selection ... 32
2.2 Synthesis and characterization of salts and cocrystallizate of tetrachloroplatinate $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ and $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$ ... 34
2.3 Synthesis and characterization of tetracyanometallate salts $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt) ... 38
3. Results and discussion ... 41
3.1 Crystal structure of $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ ... 41
3.2 Crystal structure of $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$ ... 45
3.3 Theoretical investigation of structures $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ and $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$ ... 54
3.4 Crystal structures of $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ and $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$ ... 60
3.5 Theoretical investigations of strutures $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ and $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$ ... 65
3.6 Crystal structures of $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[M(CN)_4]$ ... 70
4. Experemental ... 76
4.1 Physical and physico-chemical methods of analysis ... 76
4.2 Synthesis of complexes and preparation of co-crystallizates ... 77
4.3 Identification of compounds ... 79
5. Main results and conclusions ... 81
6. Application ... 84
7. Bibliography ... 88

List of abbreviations

QTAIM – quantum theory of atoms in molecules

CCDC – Cambridge crystallographic data centre

DFT – density functional theory

IR – infrared (spectroscopy)

HaB – halogen bond

NCI – non-covalent interaction (method)

NMR – nuclear magnetic resonance

MEP – molecular electrostatic potential (method)

ED – electron density (method, in conjunction with ESP)

ESP – electrostatic potential (method, in conjunction with ED)

PPN^+ – bis-(triphenylphosphoranylidene)ammonium cation

1,4-FIB – 1,4-diiodtetrafluorobenzene

UV/VIS – ultraviolet, visible

XRD – X-ray diffraction

Introduction

Relevance of the topic. Supramolecular chemistry is an actively developing interdisciplinary field of natural sciences, that is located at the intersection of chemistry, physics, crystallography, biology, medicine, nanotechnology, and materials science. It uses non-covalent interactions as a tool for creating supramolecular structures and, based on them, new materials with predictable and controllable properties. At present, many types of non-covalent interactions are known - hydrogen bonding, π-stacking, halogen, chalcogen, metalophilic, and other interactions.

Halogen bonds (HaBs) are one of the most actively studied types of non-covalent interactions in recent years, which are successfully used for crystal engineering, construction of supramolecular systems, and in the creation of new materials. Despite the fact that the formation of HaB was noted in the middle of the 20th century, the definition of HaB was given by IUPAC only in 2013. In the last few years, there has been an avalanche-like increase in the number of publications related to this topic. The pronounced directionality of the HaB and the interaction energy comparable with typical hydrogen bonds make it a convenient tool for crystal engineering. By now, the information on the role of HaBs in supramolecular chemistry, catalysis (including non-covalent organic catalysis), preparative coordination chemistry, chemistry of macromolecular compounds, and drug design has been accumulated and summarized in reviews.

Neutral organic molecules containing covalently bonded halogen atoms are widely described in the literature as HaB donors. Hypervalent halogen compounds can act as HaB donors, but until now, much less attention has been paid to the study of their participation in non-covalent binding as compared to compounds of monovalent halogens. The growing interest in the study of HaBs involving hypervalent halogen compounds, and in particular iodine(III), in the last five years is rationalized by the participation of such compounds in metal-free catalytic reactions and their use in crystal chemical design. A separate group of iodine(III) derivatives are diaryliodonium salts $(Ar^1IAr^2)X$, the iodonium cation of which bears two σ -holes on the iodine atom. The presence of two σ-holes on the iodine atom of the iodonium cation and the diversity of acceptor particles (anions and neutral molecules) leads to the realization of many types of supramolecular organization of iodonium salts, therefore $(Ar^1IAr^2)X$ cations are attractive building blocks for creating supramolecular ensembles based on HaB.

Recently, there has been interest in the study of HaB with the participation of metal complexes, which can be explained by the possibility of the effect of HaB on the redox, magnetic, and catalytic properties of materials based on coordination compounds. It should be noted that in the formation of HaBs, metal complexes can provide both acceptor and donor centers for HaBs. Anionic metal

complexes of the $[MX_n]^{m-}$ type (X is an anionic halide or pseudohalide ligand) are widely used in crystal engineering based on noncovalent interactions such as hydrogen bonding and Hab. In particular, anionic square planar complexes of platinum group metals with halide and pseudohalide ligands of the $[MX_4]^{2-}$ type are building blocks that provide acceptor toward noncovalent interaction groups X^-. The electron donor metal center in such complexes is sterically accessible for the formation of noncovalent interactions. It should be noted that before the present study, the supramolecular organization of compounds based on anionic complexes of the $[MX_n]^{m-}$ type and diaryliodonium cations $[Ar^1Ar^2I]^+$ has not been studied.

The goal of this work was to establish the specifics and main patterns of halogen bonding involving anionic square planar platinum group metal complexes in systems with iodine(I) and (III) compounds, which are neutral and charged donors of halogen bond.

To achieve the goal, it is necessary to solve the following tasks: 1) establish the possibility of participation of anionic platinum(II) complexes in the formation of halogen bonds with iodine(I) and (III) compounds and determine the main acceptor binding centers in the anionic platinum complexes; 2) on example of diaryliodonium salts of tetrachloroplatinate, to establish the possibility of participation of platinum(II) as a halogen bond acceptor toward hypervalent iodine as a σ-hole donor; 3) by comparing the structures of diaryliodonium salts of tetracyanometallates of platinum group metals (Ni, Pd, Pt) to reveal the main factors that determine the supramolecular organization of crystalline salts – the geometric features of the donor and acceptor tectons, the choice of a substituent in the diaryliodonium cation $[Ar^1IAr^2]^+$, the nature of the metal center in the anion $[M(CN)_4]^{2-}$; 4) by comparing the structure of diaryliodonium salts of tetrachloroplatinate and tetracyanometallates, to establish the influence of the geometric parameters of the anionic tecton and the nature of the acceptor center on the features of the supramolecular organization.

Scientific novelty. The HaB-based supramolecular assembly of diaryliodonium salts of tetrachloroplatinate and tetracyanometallates has been systematically studied for the first time. It has been shown that $[M(CN)_4]^{2-}$ anions act as tetradentate 90/180° orienting acceptor tectons in the composition of such salts; in combination with angular bidentate donor tectons $[Ar^1IAr^2]^+$, they form infinite chains or two-dimensional pseudolayered structures, depending on the nature of the substituents in the iodonium cation $[Ar^1IAr^2]^+$. It has been established that the nature of the supramolecular organization of iodonium salts is determined by the parameters of the complex anion: in contrast to $[M(CN)_4]^{2-}$, the $[PtCl_4]^{2-}$ derivatives are characterized by the formation of heterotrimers due to the involvement of *cis*-Cl_2Pt fragments into HaB and bidentate binding to the iodine atom of the iodonium cation. The formation of a halogen bond between the nucleophilic metal center and the

iodine atom of the hypervalent iodine was demonstrated on example of four-center contact μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) in the structure of the salt $(PhI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)_2[PtCl_4]$.

The practical significance of the work lies in the fact that patterns of the HaB-based supramolecular assembly of diaryliodonium tetracyanometallates have been established. Since cyanometallates found their applications in various fields – the creation of magnetic nanomaterials, components of lithium batteries, photosensitive elements, conductive materials – understanding the laws of supramolecular organization opens up the possibility to control the structure of cyanometallates and, consequently, the properties of materials based on them. Methods for the preparation of diaryliodonium salts with anionic chloride/cyanide metal complexes are proposed, which contributes to the development of synthetic inorganic and coordination chemistry.

Research methods and methodologies. The main research method in this work is X-ray diffraction analysis (XRD). Based on the X-ray diffraction data of single crystals, the geometric parameters of HaB and the general topology of halogen bonding in a solid were determined. To explain the features of the geometry and nature of the HaB, the results of X-ray diffraction analysis are supplemented with the data of quantum chemical calculations in the framework of the density functional theory, followed by an analysis of the electron density function by the Bader “atoms in molecules” quantum theory method (QTAIM). The IR spectroscopy and mass spectrometry, X-ray phase analysis methods were used to identify the compounds.

The following thesis are presented for defense:

1. Patterns of halogen bonding of the derivatives of $[PtCl_4]^{2-}$ anion with iodine(I) on example of the cocrystallizate of the $(Ph_2PNPPh_2)_2[PtCl_4]$ salt with 1,4-diiodotetrafluorobenzene and the $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ salt.

2. Structure of crystalline iodonium salts of tetrachloroplatinate $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$. Bidentate binding of the iodine atom, a bifunctional HaB donor, with the $[PtCl_4]^{2-}$ ion.

3. Formation of I···Pt HaB in the structure of the iodonium salt of tetrachloroplatinate $(PhI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4]$.

4. Structure of iodonium salts of tetracyanometallates. Formation of infinite chains based on I···N HaB in structures of $(PhIPh)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd).

5. Dependence of the structure of iodonium salts of tetracyanometallates on the choice of substituents in the iodonium cation $[Ar^1IAr^2]^+$. Formation of two-dimensionally periodic structures based on I···N HaB.

The structure of the dissertation. The dissertation consists of introduction, literature review, discussion of the results, experimental part, conclusion, list of references, including 133 references, and an appendix. The materials are presented on 96 pages of typewritten text and contain 16 tables and 53 figures.

Approbation and publication of the work.

The results of the work were presented in the form of 3 reports at international and national Russian conferences: X National Crystal Chemistry Conference (July 5-9, 2021, Elbrus region); XXII International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists "Chemistry and Chemical Technology in the XXI Century" (May 17–20, 2021, Tomsk) and International Student Conference "Science and Progress" (November 10–12, 2020, St. Petersburg).

Publications:

1. Suslonov, V. V.; Eliseeva, A. A.; Novikov, A. S.; Ivanov, D. M.; Dubovtsev, A. Y.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y., Tetrachloroplatinate(II) anion as a square-planar tecton for crystal engineering involving halogen bonding. *Crystengcomm* 2020, 22 (24), 4180-4189; doi: 10.1039/D0CE00576B.

2. Suslonov, V. V.; Soldatova, N. S.; Ivanov, D. M.; Galmés, B.; Frontera, A.; Resnati, G.; Postnikov, P. S.; Kukushkin, V. Yu.; Bokach, N. A. Diaryliodonium tetrachloroplatinates(II):

recognition of a trifurcated metal-involving μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) halogen bond, *Crystal Growth & Design* 2021, 21(9), 5360–5372; doi: 10.1021/acs.cgd.1c00654.

3. Suslonov, V. V.; Soldatova, N. S.; Postnikov, P. S.; Resnati, G.; Kukushkin, V. Yu.; Ivanov, D. M.; Bokach, N. A. Diaryliodonium tetracyanometallates self-assemble into halogen bonded square-like arrays, *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(4), 2749–2758; doi: 10.1021/acs.cgd.2c00175.

The author's personal contribution consisted in the collection and analysis of literature data; participation in formulation of goals; direct experimental work on the synthesis and identification of complexes, obtaining crystalline samples for X-ray diffraction analysis, conducting X-ray diffraction analysis, solving and refining structures; data processing and interpretation; preparation of materials for publication; participation in writing articles; preparation of reports at scientific conferences on the topic of work.

Theoretical calculations were carried out by A.S. Novikov (for two systems), Bartomeu Galmés, Antonio Frontera (for 4 systems) and D.M. Ivanov (for two systems).

The syntheses of diaryliodonium trifluoroacetates were carried out by N.S. Soldatova.

Connection of work with scientific programs, plans, topics: The work was carried out at the Institute of Chemistry of St. Petersburg State University (2018-2021) with financial support from RFBR (19-33-90059), RScF (19-13-00013 and 20-13-00144) and MScHEdu (075-15-2021-585).

1. Literature overview

1.1 Development of ideas on non-covalent interactions

Interest in the study of intermolecular interactions continues to increase, which is mainly conditioned by their significant effect on the physicochemical properties of materials, such as redox [1,2], magnetic [3–5], electric [6] and optic [7–9], thereby providing the opportunity to obtain new materials with controllable properties. Intermolecular interactions can be conditionally divided into "strong" and "weak". The former are understood to be mainly ionic and covalent interactions, while the latter are van der Waals and donor-acceptor ones. "Strong" interactions are the main structure-determining forces in the construction of matter, so they have been studied since the dawn of chemistry. The description and thorough study of "weak" interactions in the context of physical and chemical properties originates from the work devoted to hydrogen bonding at the beginning of the 20th century[10,11]. The study of the influence of such interactions on the structure of substances became possible with the appearance of the X-ray diffraction method (XRD) at the beginning of the 20th century and subsequent its development. The study of the structure of crystalline substances using the XRD method made it possible to directly establish quantitative relationships between the structure of a substance and its physicochemical properties.

An important stage in the study of "weak" intermolecular interactions begins in 1954 with the work of O. Hassel and co-authors in the study of the adduct of 1,4-dioxane with molecular bromine by XRD [12], where it was shown that there is a short contact between oxygen and bromine atoms equal to 2.71 Å, which is less than the sum of the van der Waals radii of the corresponding atoms. This observation and the work that followed led to the discovery of a new type of interaction: the halogen bond. Later, such anomalously short contacts were found in a large number of other adducts, in particular: 1,4-dioxane with chlorine, oxalyl bromide, oxalyl chloride, diiodoacetylene; hexamethylenetetramine acetone, methanol, acetonitrile with bromine [13] and in many other crystal structures involving oxygen, nitrogen, sulfur and selenium on the one hand, and chlorine, bromine and iodine on the other. It has been demonstrated that ethers, ketones and amines easily form adducts with halogenated compounds [13]. Similar observations have been noted since at least the middle of the 19th century[14], however, at that time there were no direct methods (e.g. XRD) for studying the structure of matter.

It was also noted that in adducts of molecular halogens with amines, along with the presence of short halogen–nitrogen contacts, a significant elongation of halogen–halogen bonds occurs in comparison with bonds in elemental halogens [13], which in the limit, in the case of iodine, led to a heterolytic cleavage of the iodine–iodine bond and the formation of a full-fledged covalent bond

instead of a short contact. A similar effect was less pronounced in other halogenated compounds [13]. In earlier works devoted to the study of iodine solutions in organic solvents by UV/VIS spectroscopy [15], possible heterolytic cleavage of the iodine–iodine bond explained the differences in the absorption spectra, as well as the presence of an anomalously high polarizability in such solutions. This phenomenon was explained by the presence of Lewis acid-base interactions, in which the halogen acted as a Lewis acid and, accordingly, played the role of an acceptor according to early terminology. Donors could be molecules containing lone pairs: alcohols, ketones, amines, halogens [13]. According to Mulliken's acid-base theory[16,17], used to interpret such interactions, it is possible to distinguish two types of complexes: external (outer) type B···XY, without significant charge transfer, and internal (inner) type $[BX]^{+}\cdots Y^{-}$, with significant charge transfer.

Further interest in such contacts remained relatively low and began to increase sharply by the mid-1990s, when the nature of these interactions became better understood. Significant parallels were demonstrated between the halogen–Lewis base interactions and hydrogen bonds already well studied by that time[17]. Based on the results of gas-phase short-wavelength spectroscopy of associates, it is shown that the model of electrostatic attraction well describes such interactions. However, unlike hydrogen bonds, these interactions are more directed. Since that time, halogen–Lewis base interactions have acquired an independent status and have been referred to as halogen bonds (HaBs).

Another important stage in the study of non-covalent interactions was the introduction of the concept of *σ-hole*. Given the fact that halogen atoms (chlorine, bromine or iodine) themselves have three lone pairs of electrons, it seems strange that they can be attracted to the lone pairs of other atoms. However, the results of quantum chemical calculations [18] show that for iodine, bromine and, sometimes, chlorine, but not for fluorine, opposite the covalent bond in a certain solid angle, a region of partial positive electrostatic potential (σ-hole) appears, and the electron density from lone pairs is localized along the perimeter of this region, creating electron density belt. This electron density distribution forms, respectively, electrophilic and nucleophilic centers on the surface of the halogen atom. The values of the solid angles of the σ-hole increase upon passing from chlorine to iodine and with an increase in the acceptor capacity of the substituent at the corresponding halogen atom (**Figure 1**). The fluorine atom, in this case, has too high electronegativity, which, due to the lower polarization, leads to the absence of a σ-hole on the fluorine atom. This position is indirectly confirmed by the fact that in the earliest and later works it was indicated [13,18] that short intermolecular contacts were not observed directly with fluorine. The same is true for the chlorine atom with donor substituents, such as in chloromethane. However, recent works [19,20] demonstrated evidences that the fluorine atom is also capable of participating in halogen bonding.

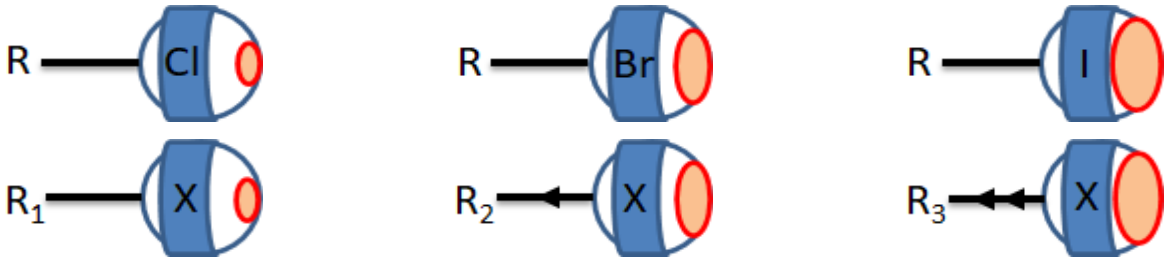


Fig. 1 *When passing from chlorine to iodine, as well as with an increase in the acceptor effect of a substituent, the solid angle of the σ-hole increases. The blue region is the electron density belt, the red region is the σ-hole*

At present, the existence of non-covalent interactions with many other donor sites (or Lewis acids) has been established and confirmed. In addition to the halogen bond, these are chalcogen, pnictogenic, tetral, triel, etc. [21]. The assignment of these types of contacts indicates the position in the periodic system of the element whose atoms participate in the formation of the interaction as a donor center. σ-Hole interactions (which include HaBs) are considered in comparison with π-hole interactions [22]. The latter differ in the location of the region of the partial positive electrostatic potential relative to the covalent bonds connecting the atoms in the noncovalent interaction donor species.

Interest in non-covalent interactions is associated with their significant role in supramolecular chemistry and crystal engineering [23]. For a structural element of a molecule that forms specific interactions with the environment, realizing strong directed interactions, a special name is applied – a *tecton*. The characteristic pattern of connectivity between groups of neighboring molecules is designated as a *supramolecular synthon*. Directed creation of non-covalent interactions, including halogen bonds, is used in the design of liquid crystals, nonlinear optic materials, in the creation and tuning of sensors, fine tuning of solid-state luminescence, drug design, biomolecular engineering and self-assembly of peptides and proteins, etc. [23–25].

1.2 General consideration of halogen bond

A halogen bond, according to the definition officially adopted by IUPAC in 2013, is an attractive interaction between the electrophilic region of a halogen atom in some molecular object and the nucleophilic region in the same or another molecular object [26]. The IUPAC Standardization Commission has determined a set of criteria that the HaB must meet: 1) the distance between the indicated electrophilic and nucleophilic centers must be less than the sum of the van der Waals radii of the atoms of these centers; 2) the angle corresponding to the R–X···B contact should be close to 180°, which formally determines the direction of such interaction with respect to the σ-hole (**Figure 2**).

These two main criteria, in essence, require a number of refinements, the most principal of which is the choice of the radii of the atoms participating in the HaB. In the literature, the Bondi base of the van der Waals radii is most often used [27]. The radii given in this database for most atoms are close to the minimum, which increases the severity of the assessment by this criterion. Also, the radii presented in the Rowland base can be taken as a basis [28], which are based on the analysis of crystal chemical data for organic substances. However, the Rowland base contains radii for a limited set of atoms.

Fig. 2 *Angle distribution for halogen bonds involving monovalent (left) and hypervalent (right) iodine uoda (α_1 = 160–180°; α_2 = 70–95°)*

The next clarification concerns the angular criteria of the HaB. Standard criteria are postulated for monovalent iodine in molecules. However, as was shown on the basis of a statistical analysis of crystal structures [29,30], for systems containing hypervalent iodine, a bimodal distribution of the coupling angle with modes in 160–180° and 70–95° (**Figure 2**).

The use of these criteria to determine the existence of HaBs is possible only if crystal chemical data are available for the systems under study. However, for a large number of systems, it is not possible to obtain a crystal suitable for X-ray diffraction studies. To determine the presence of HaB in such systems, one has to use indirect methods: determining the vibration frequency shifts of the R–X bond using IR spectroscopy and Raman spectroscopy, the appearance of a violet shift in the absorption

band of donor in the UV/VIS spectra, and the changes in chemical shifts in the NMR spectra relative to non-halogen bound forms [26].

Also, the presence of halogen bonds is confirmed theoretically on the basis of quantum chemical calculations using topological analysis of electron density. According to this criterion, to confirm the presence of a HaB, it is necessary that the electron density function along the bond path have a critical point (3, -1) with a zero gradient value, which corresponds to local maxima in two directions and a local minimum in the third (saddle point). Among the methods based on the atomistic principles of representation of electron density and based on the analysis of the properties of functions associated with the distribution of electron density and its gradient, we should note the method of Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), proposed by Bader [31,32]. The use of this method is recommended by IUPAC for the detection and confirmation of HaB [26]. Later it was shown that QTAIM does not always allow one to reliably reveal non-covalent interactions, in particular, to find the critical bond point for multiple non-local van der Waals interactions [33], therefore, in recent works, it is common to use several methods to confirm non-covalent bonding. For example, another method used to detect HaB is the identification of non-covalent interactions (Non-covalent Interactions, NCI) [34]. Within the framework of this method, non-covalent interactions are visualized based on the calculation of the NCI index based on the distribution of the electron density $\rho(r)$ and its derivatives, in particular, the reduced density gradient s(r) and the Laplacian density $\nabla^2\rho(r)$. In this case, non-covalent contacts are depicted as isosurfaces of different widths between individual atoms or functional groups.

The use of additional tools makes it possible to describe the HaB even more reliably. Thus, the calculation of the electron localization function (ELF) for the atoms/groups forming the contact makes it possible to reveal the directionality of the interaction [35,36]. The calculation of the Molecular Electrostatic Potential (MEP) for the molecules/particles involved in the HaB makes it possible to find donor and acceptor centers and quantify their donor/acceptor ability [37]. Based on quantum chemical calculations, it is additionally possible to estimate the energies of the corresponding intermolecular interactions [38].

Since the electron density is redistributed on the surface of the halogen atom, an electron density belt is formed at the periphery of the σ-hole [18]. This region can also be involved into halogen bonding, but already as a Lewis base [39]. This possibility leads to two types of short halogen-halogen contacts: mutual and unilateral donor-acceptor interaction. These contacts have been designated in the literature as contacts of the first (I) and second (II) types, respectively (**Figure 3**) [39].

Contacts of type I are not HaBs, they are characterized by comparable bond angles and it is believed that they are due to packing effects and are forced. Whereas type II contacts represent a full-fledged halogen–halogen HaB. As a rule, short type II contacts are realized more often than type I contacts, which is of greater interest for crystal engineering.

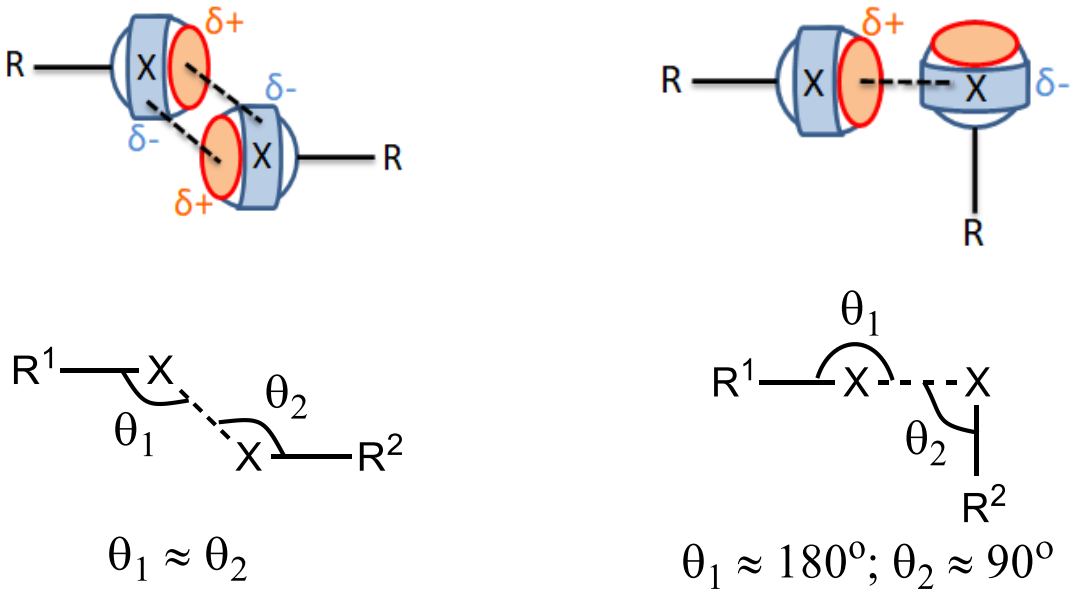


Fig. 3 *Short contacts halogen-halogen: on the left - type I, on the right - type II*

In addition to the above classical HaBs, the literature describes cases of the formation of a HaB of one σ-hole with more than one electron-donor center [40], or with a delocalized π-system of another molecule [41]. Such halogen bonds are belonging to bifurcate (**Figure 4**).

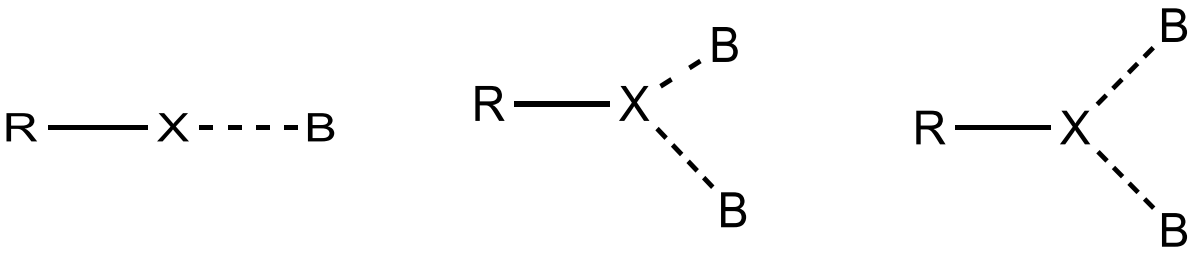


Fig. 4 *From left to right: two-center HaB, asymmetric and symmetric bifurcated HaBs*

Bifurcate HaBs are less common than classical two-centered HaBs due to the previously noted directional nature of HaB and the lower energy efficiency of such interactions [41]. The study of bifurcate contacts is more important in the context of understanding the nature of HaBs rather than for the purposes of crystal engineering due to their sporadic nature.

As noted earlier in Section **1.1**, the value of the σ-hole, and hence the donor ability in the formation of HaBs, is determined by the nature of the halogen, and iodine has the largest value of the σ-hole among the halogens studied in systems with HaBs. As a rule, among other halogen compounds used in the design of HaBs, iodine derivatives form the strongest and directed HaBs. It is this circumstance that explains the wide prevalence of iodine compounds in research works devoted to various aspects of the use of HaB in crystal engineering and catalysis [25,42,43]. It should be noted that, until recently, iodine(I) compounds were mainly studied as HaB donors. [25]. Compounds of hypervalent iodine, in particular iodine(III), as participants in non-covalent interactions, began to be studied relatively recently. [44]. A separate group of iodine(III) compounds are derivatives of the R_2I^+ type – iodonium cations, demonstrating the existence of two regions of low electron density opposite two C–I bonds (Figure 2). The presence of two σ-holes determines a greater variety of HaB-based supramolecular structures with the participation of iodonium cations, compared to iodine(I) derivatives. The little exploration of iodine(III) compounds as HaB donor compounds, as well as structural features of iodonium cations R_2I^+, which have two σ-holes, determined the choice of diaryliodonium cations as the object of our study. The main synthetic ways to iodonium salts and the features of their structure are discussed in Section **1.3**.

A HaB is formed by the interaction of two components, a σ-hole donor, halogen atom, and a HaB acceptor. In most cases, HaB acceptors are atoms with lone pairs of electrons – halogens, light chalcogens and pnictogens, HaBs with the participation of carbon atoms are also encountered. At the same time, the use of transition metal atoms, in particular, positively charged metal centers with partially filled d-orbitals, as HaB acceptors remains an unusual and little-studied phenomenon. Recently, it was shown that a metal center can behave as an electron donor with respect to the vacant σ*-orbital of a halogen if it contains at least one sterically accessible lone pair of electrons [45]. Compared to other HaB acceptors, metal centers in this role have recently begun to be studied, and the number of studies in this direction is still small [45].

Of particular interest is the study of the structure of compounds formed with the participation of HaB donors and metal complexes, which exhibit an acceptor ability with respect to HaB due to the simultaneous presence of several acceptor centers in the complex molecule: nonmetal atoms in the composition of ligands, bearing a lone pair, and a metal centers. Features of HaB formation with the participation of transition metal complexes are considered in Section **1.4**.

1.3 Structure and supramolecular organization of diaryliodonium salts in the solid phase

Neutral molecules containing covalently bonded halogen atoms are widely described in the literature as HaB donors (see Section **1.1**). The presence of a charge distribution anisotropy on the surface of halogen(I) atoms has been confirmed and studied in detail in many works[30]. Compounds of hypervalent halogens can also act as HaB donors, but so far much less attention has been paid to the study of their participation in non-covalent binding as compared to compounds of monovalent halogens. The growing interest in the last five years in the study of HaBs involving hypervalent halogen compounds, and in particular iodine(III), is due to the use of such compounds in metal-free catalytic reactions, for example, [4+2] cycloaddition to alkenes [46,47], C–X bond solvolysis [46,48] and other transformations. Also, iodine(III) derivatives have recently been used in crystal engineering. [49,50].

Iodine(III) compounds are characterized by a wide variety of structures [51], among them, neutral compounds of the type $IR^1R^2R^3$ ($R^1/R^2/R^3$ = Ar, OAc, OR, halogen, etc.), λ^3-iodanes, which as HaB donors can provide one σ-hole for non-covalent binding, same as iodine(I) compounds (**Figure 5**). In the case of weak binding of the R^3 group (R^3 ligand) to the iodine atom in neutral λ^3-iodanes, the transition from the $IR^1R^2R^3$ type structure with all covalent bonds to the $[IR^1R^2]^+(R^3)^-$ salts is possible, where in the limiting case the $I\cdots R^3$ contact can be interpreted as HaB [52]. In work [52] on the basis of DFT calculations, it was shown that in λ^3-iodanes a smooth transition from the $I–R^3$ covalent bond to the $I\cdots R^3$ HaB is possible, which is determined by the the nucleophilic properties of the R^3 substituent.

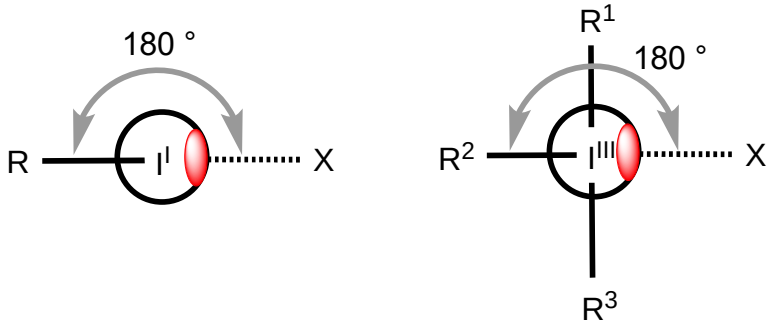
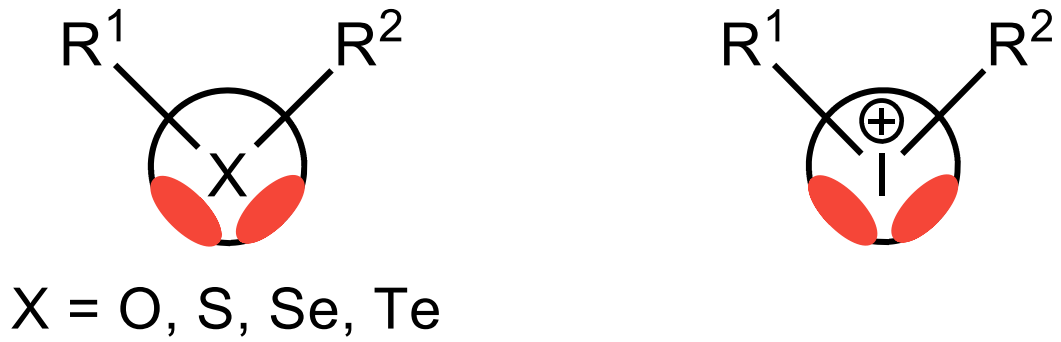


Fig. 5 *Comparison of HaB involving iodine(I) compounds (left) and neutral λ^3-iodanes (right)*

A special group of iodine(III) derivatives are diaryliodonium salts $(Ar^1IAr^2)X$ containing an iodonium cation that does not form a covalent bond with the X^- anion. The preparation of diaryliodonium salts was first reported in 1894 by Hartmann and Meyer [53,54]. Diaryliodonium salts have mainly been of interest as arylating agents by electrophilic substitution mechanism. In the 1950s,

in the works of Beringer and co-authors, various methods for obtaining diaryliodonium salts and their improvement were investigated[54]. Early methods for the preparation of diaryliodonium salts were characterized by a number of disadvantages: the yields and structure of the resulting cations strongly depended on the structure of the corresponding arenes, as well as poor controllability of reactions in general. The first regiospecific method of preparation was described in the 1980s by Koser et al. [54] and is based on the reactions of hydroxy(tosyloxy)iodobenzenes (Koser's reagents) with arylsilanes. Later, numerous modifications of this method were proposed, with the replacement of arylsilanes with derivatives of arylboronic acids and with arylstannanes, as more reactive analogues [54]. However, the original procedure and its modifications assumed the isolation and purification of intermediate Coser reagents, which complicated the synthesis by the presence of an additional stage. In subsequent studies, these shortcomings were eliminated by *in situ* oxidation of the corresponding iodarenes. Peroxybenzoic acid and its derivatives, peracetic acid [54], potassium persulfate, oxone [55] and electrochemical oxidation[54]. Thus, to date, many methods have been developed for the preparation of cationic iodine(III) derivatives; these compounds represent a wide class of compounds whose properties can be varied by introducing various substituents.

Electron-deficient $[Ar^1IAr^2]^+$ cations of diaryliodonium salts contain two σ-holes on the iodine atom, which are directed orthogonally. Thus, in terms of halogen bonding, the diaryliodonium cation acts as a 90° orienting tecton (**Figure 6**) [30]. It is noteworthy to compare the donor ability of iodonium cations in non-covalent binding with that of compounds of other elements two σ-hole donors in non-covalent interactions. The chalcogens [56] and pnictogens [57], similarly to halogens, bear regions of partial positive charge opposite covalent bonds and the possibility of formation of interactions similar to halogens was described. Accordingly, chalcogens and pnictogens have more than one σ-hole, which leads to the presence of a larger number of binding sites for intermolecular interactions [30]. From the point of view of the structure of the center involved in intermolecular interactions, halonium and, in particular, iodonium cations are similar to covalently bonded chalcogens(II), with the difference that the former have a net positive charge (**Figure 6**).



X = O, S, Se, Te

Fig. 6 *Comparative scheme of the structure of chalcogen (left) and halogen binding centers for the case of hypervalent iodine (right)*

The analysis of the structures of the $(Ar^1IAr^2)Y$ compounds presented in the Cambridge Crystallographic Database CCDC, carried out in [51], showed that in most cases the structures contain a short (distance less than the sum of van der Waals radii) directional ($\angle$C–I–Y $\rightarrow$ 180°) I···Y contact between the iodonium cation $(Ar^1IAr^2)Y$ and the Y^- anion. On the one hand, short distances are explained by the electrostatic attraction between cations and anions; on the other hand, the location of Y^- anions on the continuation of C–I bonds suggests a significant contribution of halogen bonding to the formation of a short contact. The linear directionality of the I···Y contact is a consequence of the presence and localization of σ-holes on iodine atoms. It also shown the formation of supramolecular structures involving $[Ar^1IAr^2]^{+\cdot}$, based on a HaB between the iodine atom of the iodonium cation and a neutral nucleophilic molecule with N-, O-, S-, and other donor centers in the case when the Y^- counterion does not exhibit nucleophilic properties or is a weak nucleophile[51].

Since two R–I bonds in the $[R^1IR^2]^{+\cdot}$ cation form an angle close to a right angle (median 95°[51]), two HaBs formed with the participation of two σ-holes on an iodine atom are orthogonally directed (Figure 6). This leads to the formation of an environment of the iodine atom close to a square planar one and determines the features of the supramolecular organization of the crystal structures of iodonium salts. The presence of two σ-holes on the iodine atom of the iodonium cation and the variety of acceptor particles (Y^- anions and neutral molecules) leads to the realization of many types of supramolecular organization of iodonium salts, the main types are shown in the generalizing figure **7**. A common structural motif is heterotetramers of the type $(R^1IR^2)_2Y_2$ (**Figure 7.A**), in which the ionic cation acts as a donor of two σ -holes, and the Y^- anion (monatomic, like Cl^-, Br^-, I^-, or polyatomic, as CN^-, I_3^-, N_3^-, SCN^-, ClO_4^-) is involved in binding as a bifunctional bridging nucleophile. Also, iodonium salts are characterized by the formation of one-dimensional infinite chains, as in the structure with the anion $[BF_4]^-$ **B**. In work [58] heteroctamers $(R^1IR^2)_4Y_4$ (**C**) in the structure of $[PhI(4\text{-}MeOC_6H_4)](SCN)$salts with the ambident anion μ-(*S*,*N*)-SCN^- are described; the same structure

C forms the salt [(2-$HCO_2C_6H_4$)I(CF_3)]Cl. Heteroctamers of another structure **D** are represented in the structure [(4-$MeC_6H_4)_2$I]Br[58].

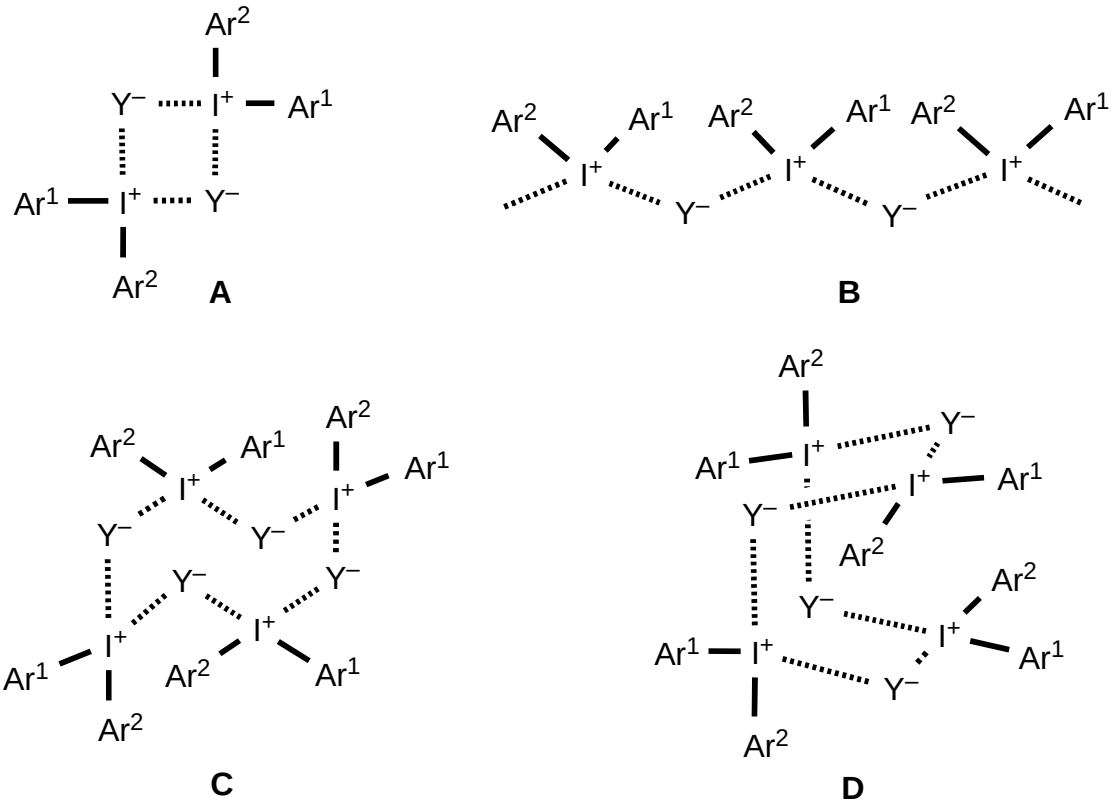
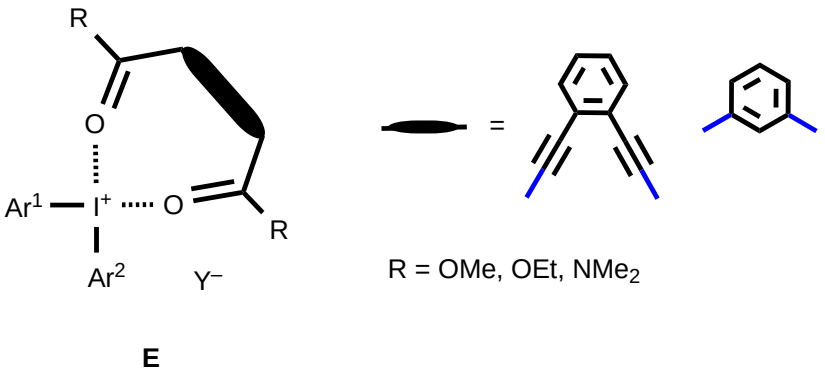


Fig. 7 *Supramolecular assemblies in the structures of iodonium salts*

Compounds with anions of a more complex structure containing several functional centers, as well as iodonium salts, the cations of which form HaB with neutral polyfunctional compounds in co-crystals, are capable of forming other structural types (**Figure 8**). For example, in cocrystals of iodonium salts [[R_2I][BAr^F_4] with bidentate esters and amides dimers E are formed based on HaB [51]. The nucleophilic centers of the ester or amide are spatially separated in such a way that there are no steric hindrances for the bidentate binding of the bifunctional nucleophile with the participation of two σ-holes of the iodonium cation.



E

Fig. 8 *Supramolecular structures of co-crystals of iodonium salts*

In Section **1.1**, it was reported that iodine(I) compounds with one σ-hole are capable to form bifurcate HaBs simultaneously with two acceptor centers. Compounds of hypervalent iodine are potentially capable to form such bonds along each of the two σ-holes (**Figure 9**). In this case, the C–I–X angles can deviate more strongly from the unfolded one than in the case of the formation of a two-center HaB.

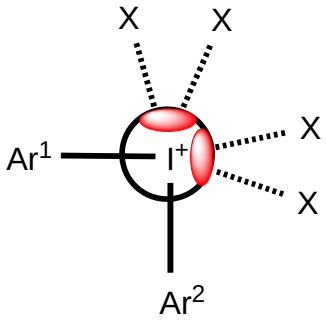


Fig. 9 *Schematic representation of the formation of two bifurcated HaB with the participation of two σ-holes of the iodine atom of the iodonium cation and four nucleophilic centers X*

In the work [40], the CCDC data were analyzed for the existence of structures containing bifurcate HaBs with the participation of hypervalent iodine. It has been shown that in the overwhelming majority of cases such contacts are formed with the participation of bidentate nucleophiles with a relatively close arrangement of two nucleophilic centers X. Most often, two nucleophilic centers are separated by one, two, less often three atoms (**Figure 10**). In total, each iodonium cation forms three or four contacts with nucleophilic centers.

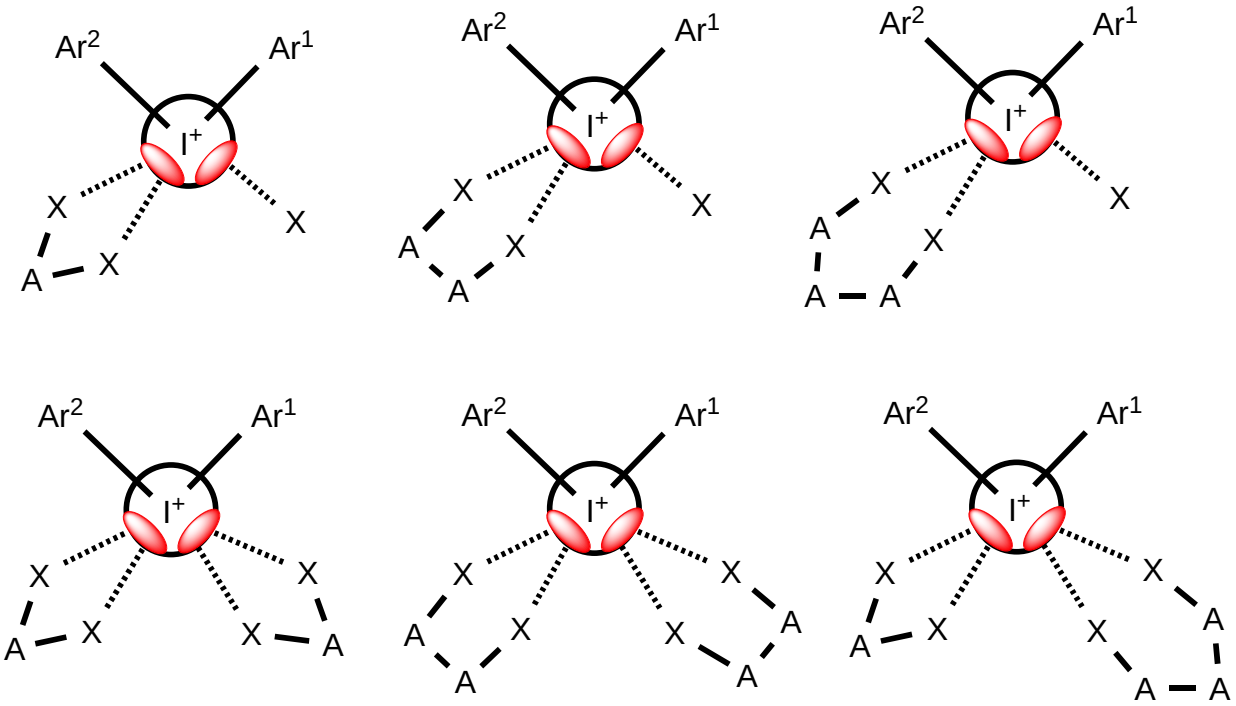


Fig. 10 *Types of bifurcate halogen bonds involving iodonium cations. X - nucleophilic atom, A - any atom, X–A and A–A bonds of any multiplicity* [40]

In the work [59], the data of the CCDC database for systems containing two contacts between the iodine atom of the $[R^1R^2I]^+$ and *cis*-X_2[A] fragments (A = any atom) were analyzed; a total of 67 structures were identified and analyzed. Most structures contain short contacts between the $[R^1IR^2]^+$ cation and the corresponding anion (for example, BF_4^-, PF_6^-, $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, p-tol-SO_3^-). For such structures, the distance between two nucleophilic centers in anions (for example, F···F in BF_4^-: 1.95–2.37 Å) is rather small, and the proximity of these centers favors the formation of a bifurcated interaction. The bite angle X···I···X in these adducts is within 34.3–46.1°, which corresponds to the binding of two nucleophilic centers X to one of the two σ-holes of the iodonium cation and the formation of one bifurcated contact (**Figure 11.G**). Only in some structures the bite angle X···I···X is larger and lies in the range of 54.9–77.6° (**H**), such as in $[Ph_2I]_4[Bi_2Br_{10}]\cdot 2H_2O$ and $[Ph_2I]_4[Bi_2I_{10}]$ [60]. In this case, the contacts can be interpreted as a bidentate bonding of the *cis*-X_2-A fragment with both σ-holes of the iodonium cation, or as an intermediate case **I** between **G** and **H**. In all these cases, it can be expected that the electrostatic attraction of cations and anions plays a major role in formation of short contacts.

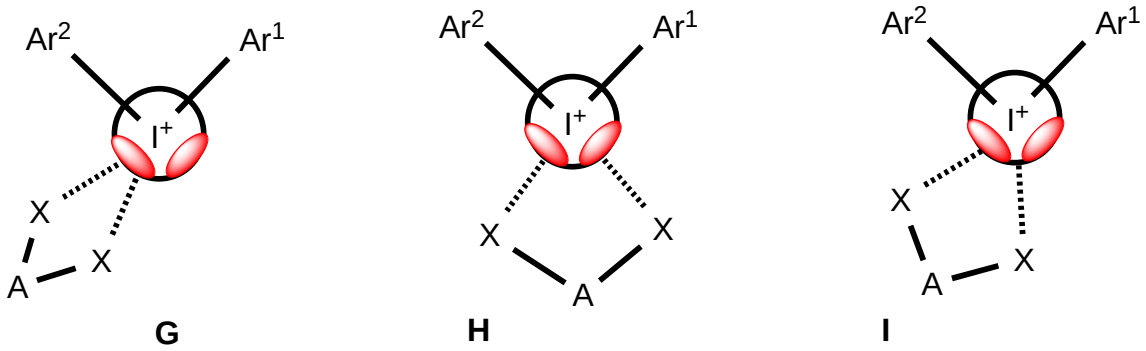


Fig. 11 *Types of contacts μ_2-I···(X,X) in cocrystals of iodonium cations with a cis-X_2[A] fragment*

Thus, systems based on iodonium cations are distinguished by a wide variety of types of supramolecular organization. Iodonium cations, which provide two σ-holes for HaBs, can form from one to four contacts with nucleophilic centers. $[R^1IR^2]^+$ cations are an attractive building block for creating HaB-based supramolecular assemblies.

1.4 Halogen bonds involving transition metal complexes

Among the many supramolecular systems containing HaB described in the literature, most refer to organic compounds and salts of inorganic anions [61,62]. Recently, a sufficient number of works have appeared with examples of HaBs with the participation of metal complexes [40,63–66]. The study of these objects is of great interest in the light of the effect of HaB on the macroscopic properties of materials. Metal ions in the composition of complex compounds can determine the redox, magnetic, catalytic properties of materials [25,67]. Most often, compounds of transition metals or lanthanides are used in such materials [68]. The advantages and features of supramolecular assembly, including those based on HaB, using metal complexes as building blocks (tectons) are as follows [67]: the metal center ensures the existence of a certain coordination geometry, while the kinetic inertness/lability of the metal center can determine the possibility of reversible assembly/decomposition of supramolecular architectures under the action of various external influences. As a rule, with the participation of metal complexes, it is possible to create structures containing channels and cavities, which is important for creating "guest-host" systems and adsorbing materials. Different types of coordination geometry of complexes in combination with different ligands (chiral and nonchiral) make it possible to obtain chiral complexes that can be used for asymmetric catalysis and in the search for materials with nonlinear optical properties. The presence of partially occupied d- and f-orbitals at the metal center often causes the manifestation of luminescent properties and the possibility of tuned redox states, which can be used to create photovoltaic devices. The possibility of splitting d-orbitals depending on the strength of the ligand field can cause spin crossover phenomena with a sharp change in physical properties, which can be useful in the creation of magnetically active solid-phase materials.

During the formation of HaBs, metal complexes are able to act both as acceptors and as donors of interaction [69]. As HaB donors, complex compounds form non-covalent contacts when halogen atoms covalently bonded to the carbon atom in the ligand exist, for example, X' in systems *trans*-$[M^{II}X_2(A{\equiv}BC_6H_4\text{-}X'\text{-}4)_2]$ (M = Pd, Pt; X = Cl, Br; A≡B = C≡N N≡C; X’ = Cl, Br, I) [70], $[MX_2(NC_5H_3\text{-}X'\text{-}n)_2]$ (M = Pt, Pd; X = Cl, I; X’ = Cl, Br, I; n = 2, 3, 4) [67], или $[Cu\{(OCMe)_2CC_6H_4C{\equiv}CX\text{-}4\}]$ (X = Br, I) [71,72]. This situation does not fundamentally differ from the HaB in metal-free systems.

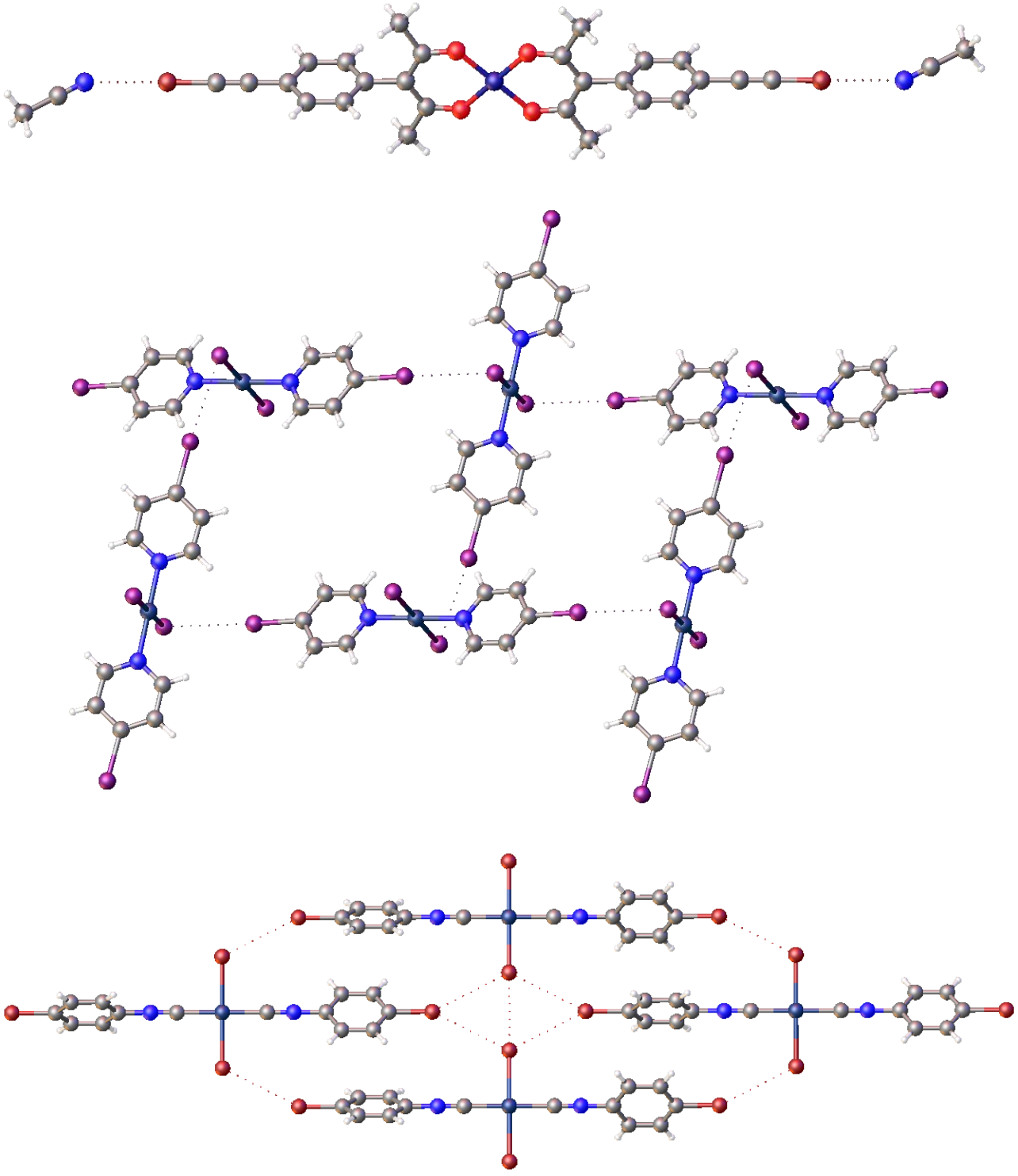


Fig. 12 *Examples of structures where the halogen atom in the organic ligand acts as a HaB donor. Above: a fragment of the structure of the сольвата [Cu{(OCMe)$_2$CC$_6$H$_4$C≡CBr-4}]·2MeCN solvate demonstrating the formation of a HaB with an acetonitrile molecule. Middle: fragment of the molecular structure of the [PdI$_2$(NC$_5$H$_3$-I-4)$_2$] complex. Bottom: fragment of the molecular structure of the trans-[PdBr$_2$(C≡NC$_6$H$_4$-Br-4)$_2$] complex. Here and below, HaBs are shown by dotted lines*

Metal complexes in the role of HaB acceptors are more diverse. The HaB acceptor centers in complexes can be both groups far from the metal center and groups/atoms directly bonded with the metal center (for example, halide ligands) (Figure 12). The electron donor atoms of nonmetals in the composition of ligands that are directly bound to the metal center are often able to form additional noncovalent bonds with HaB donors. Ligands containing a HaB-acceptor group are very diverse – these can be halide and pseudohalide ligands [67,73,74], *O*-donor ligands (oxo complexes [67]; 1,3-diketonates [75,76]), *S*-donor ligands (dithiocarbamates [77] and dithiocarbonates [78]) etc.

In addition, a metal center with a certain d-configuration and geometry of the complex can itself act as an electron density donor. The possibility of participation of the metal center as a HaB acceptor was revealed relatively recently, and such HaBs are still quite unusual. Data on HaB involving a metal center are summarized in a recent review [45]. Authors of [46] demonstrated that electron-rich d^8- (Rh^I, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) and d^{10}-configuration (Cu^I, AuI) metal centers in a sterically accessible square-planar or linear geometry can be HaB donors.

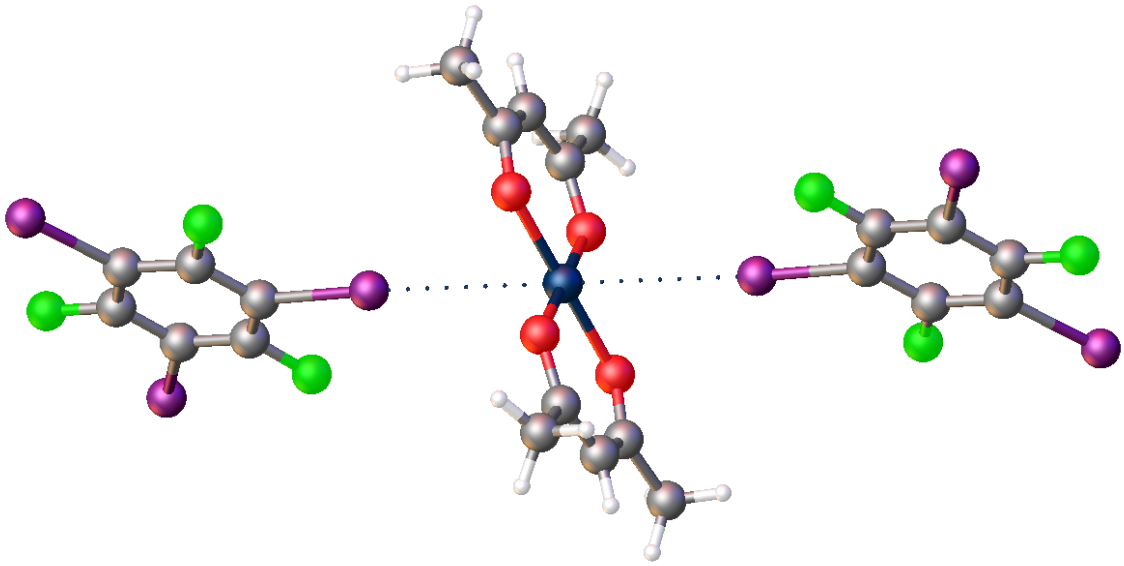


Fig. 13 *Structural fragment of the cocrystaizatel [Pt{(O=CMe)$_2$CH}$_2$)]·1,3,5-$C_6F_3I_3$ demonstrating the formation of HaB I···Pt*

It should be noted that the metal center can act both as a sole nucleophilic center and as an integrated two-center nucleophile in the fragments $\underline{Rh^I}X_2\underline{Rh^I}$ (X=Cl, Br; **Figure 14.K**), M^{II}–X (M = Pt, X = Cl, I; M = Pd, X = C, **L**) or even as four-center $Rh^I_2Cl_2$ (**M**, [45]).

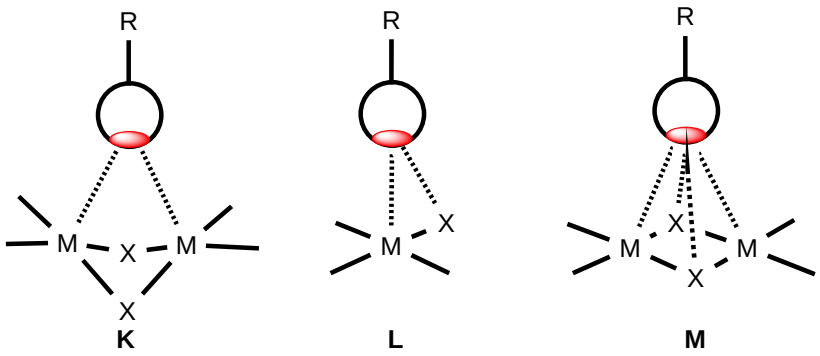


Fig. 14 *Schematic representation of systems in which the metal center is a part of an integrated HaB acceptor*

Anionic metal complexes of the type $[MX_n]^{m-}$ (X is an anionic halide or pseudohalide ligand) are widely used in crystal engineering based on noncovalent interactions such as hydrogen bonding and HaB. $[MX_n]^{m-}$ anions are convenient building blocks containing acceptor (electron donor) X^- groups that can be involved into noncovalent interaction[79]. The coordination geometry of the metal center largely determines the potential number and orientation of short contacts formed with the participation of X^- ligands. The total negative charge $[MX_n]^{m-}$ affects the nucleophilic properties of the acceptor center, leading to the formation of relatively strong contacts. The above properties make the $[MX_n]^{m-}$ anions attractive tectons for crystal engineering, which make it possible to predict the direction of binding and control the process of supramolecular assembly. The use of many salts based on $[MX_n]^{m-}$ anions to create materials with magnetic properties, photosensitizers, light-absorbing components of photosynthetic systems, moisture-sensitive sensors, etc. [67,74,80] determines the importance of studying the HaB-based supramolecular assembly involving anionic complexes.

In the context of development of supramolecular chemistry based on non-covalent interactions, anionic square-planar complexes with halide and pseudohalide ligands of the type $[MX_4]^{n-}$ (M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Au^{III}; X = Cl, Br, I, CN, SCN; n = 2, 1) or $[Pt_2X_6]^{2-}$ (X = Br, I). In such complexes, the metal center is surrounded by four anionic ligands capable of acting as HaB acceptors, and the electron-donating metal center itself is also sterically accessible for the formation of short contacts in the direction orthogonal to the coordination plane.

In [81], the cocrystallization of dinuclear halide platinum(II) complexes $Q_2[Pt_2I_6]$ (Q = P^nBu_4, $NAlk_4$) with halogen bond donors, 1,3,5-triiodotrifluorobenzene (1,3,5-FIB), 1,4 - diiodotetrafluorobenzene (FIB), iodoperfluorobenzene (IPFB) and tetraiodoethylene C_2I_4 were studied and co-crystals were obtained, in the structures of which there is a HaB between the iodine atom of the HaB donor and the terminal iodide ligands as HaB acceptors (**Figure 15**).

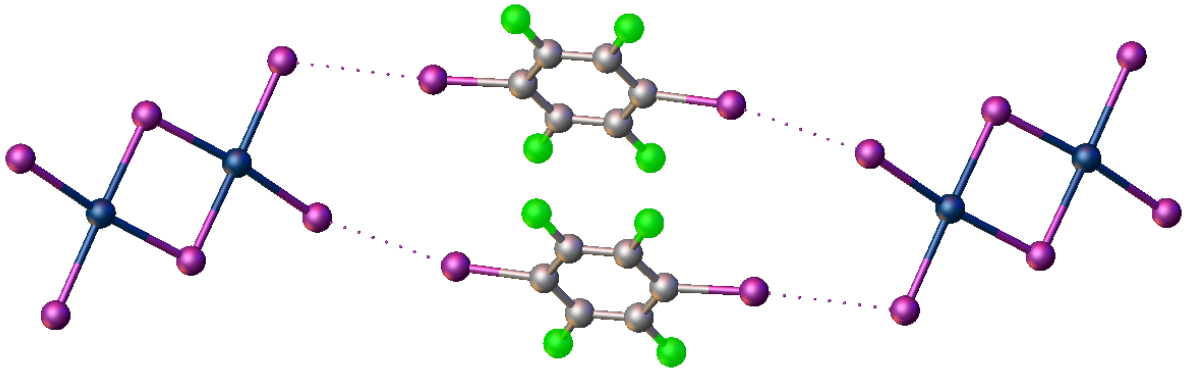


Fig. 15 *A fragment of the molecular structure of the* $(NEt_4)_2[Pt_2I_6]\cdot 2FIB$ *co-crystal, demonstrating the formation of a HaB between a neutral FIB molecule, a HaB donor, and the* $[Pt_2I_6]^{2-}$ *anion. Cations are not shown for simplicity.*

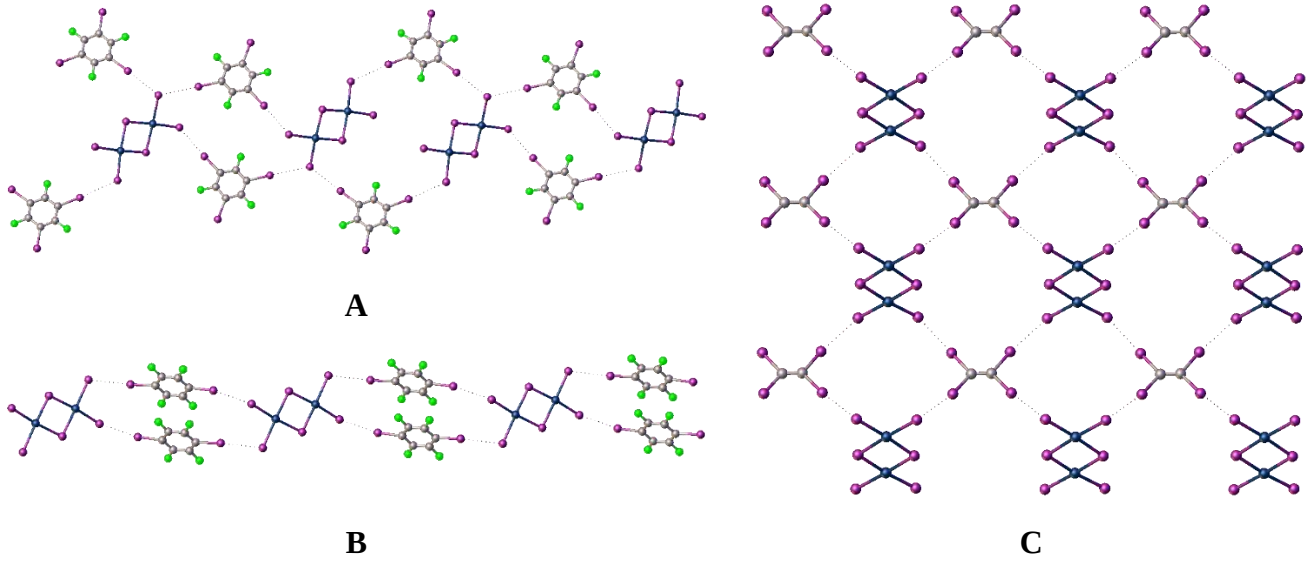


Fig. 16 *Molecular structure fragments of the adducts of* $[Pt_2I_6]^{2-}$ *complex with HaB donors. Cations are not shown for simplicity.*

The $[Pt_2I_6]^{2-}$ anion contains four terminal I^- ligands, which can potentially participate in the HaB as acceptors. In combination with the bi-, tri- and tetrafunctional HaB donors (FIB, 1,3,5-FIB and C_2I_4, respectively), the formation of extended chains or two-dimensional supramolecular structures built on HaB is possible (**Figures 15, 16**). In all these structures, the $[Pt_2I_6]^{2-}$ anion provides from two to four terminal iodide ligands as HaB acceptors.

In [82], the structure of the adduct $(NBu_4)_2[Pt_2Br_6]\cdot 2CBr_4$ was studied, in the structure of which each $[Pt_2Br_6]^{2-}$ anion forms six HaBs with CBr_4 bromine atoms, which leads to assembly into a three-

dimensional framework structure (**Figure 17**). The $[Pt_2Br_6]^{2-}$anion is considered by the authors as a rectangular supramolecular tecton in comparison with anionic halogen metallates of another structure - tetrahedral $[ZnBr_4]^{2-}$ and linear $[CuBr_2]^-$.

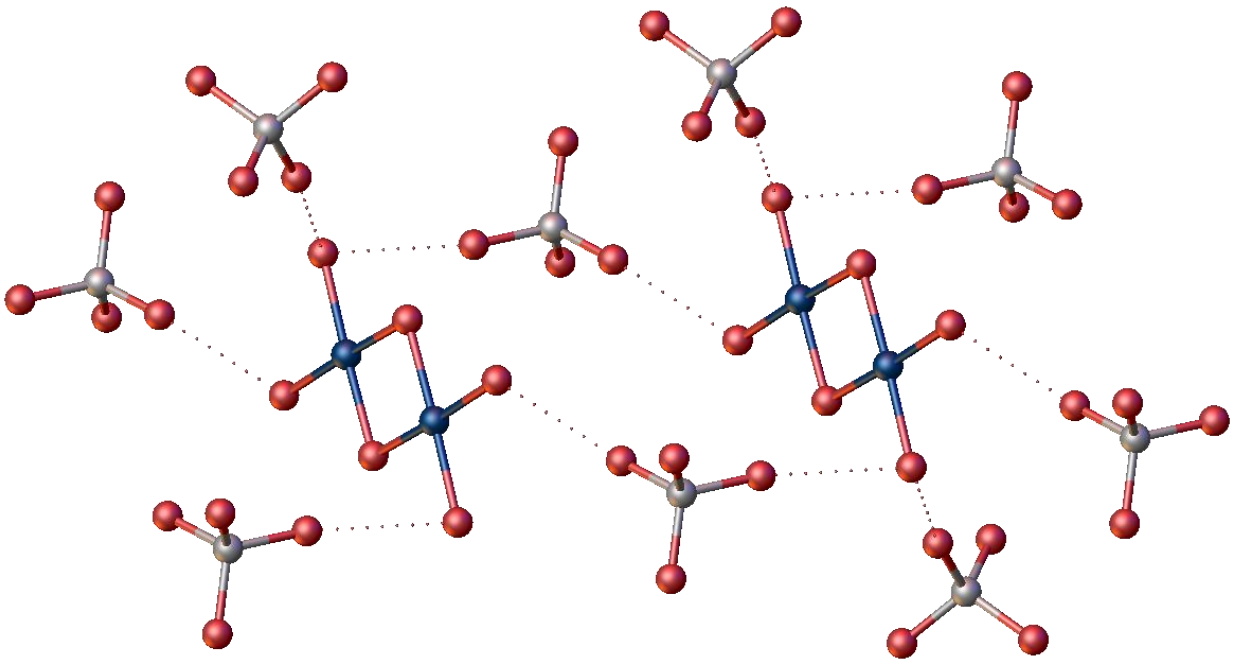


Fig. 17 *HaB formation in the $(NBu_4)_2[Pt_2Br_6]\cdot 2CBr_4$ structure*

The formation of short contacts in salts between $[AuX_4]^-$ anions and halogen atoms in $[R_2R'PEX]^+$ (halochalcogen)phosphonium cations (E = S, Se; X = Cl, Br) was mentioned in [83]. Contacts X···X between the cation and anion can be attributed to the HaB in terms of their geometrical parameters (the X–X distances are less than the sum of the Bondi van der Waals radii, the X–X–E angle tends to 180°). Probably, the ion–ion electrostatic interaction also contributes to the formation of these contacts.

In a recent work [40], the structures of gold(III) salts $(Ar^1IAr^2)[AuCl_4]$ are described. Structures of salts contain HaB I···Cl between the iodine atom of the iodonium cation and the chloride ligands of the complex anion. Due to the presence of two σ -holes on the iodine atom and the square planar structure of the $[AuCl_4]^-$ anion, which can provide up to 4 HaB acceptor centers, several types of HaB-based supramolecular organization of salts are realized (Figure 18). In all these structures, each iodonium cation forms three or four contacts with chloride anions. Each $[AuCl_4]^-$ anion forms from 3 to 4 I···Cl contacts involving from two to four chloride ligands in the HaB. It is noteworthy that each of the two σ-holes of the iodine atom of the cation is involved either in the formation of the terminal

HaB I···Cl or bifurcate μ_2-I···(Cl,Cl). For the bifurcated contact, there is a noticeable deviation (up to 55°) of the C–I–Cl angles from the 180°, which disagrees with the accepted geometric criterion for determining the HaB [26]. Nevertheless, the data of quantum-chemical calculations carried out in the framework of the density functional theory with subsequent analysis of the electron density function in the framework of Bader's "atoms in molecules" theory (QTAIM), as well as an analysis of the electron pair localization function along the bond paths, made it possible to unambiguously attribute the considered contacts to the HaB [40].

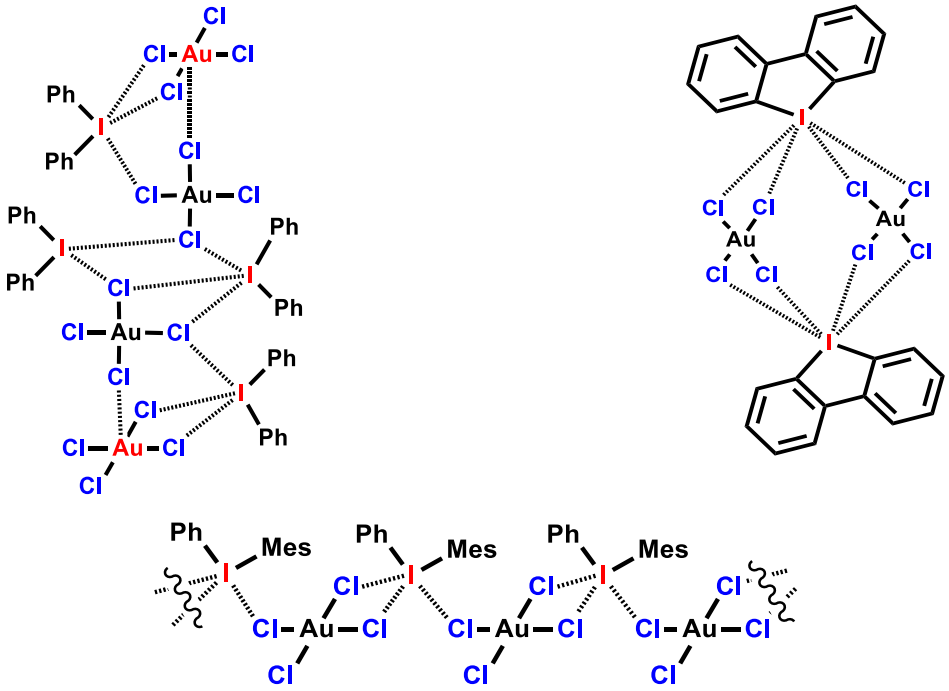


Fig. 18 *Types of HaB-Based Supramolecular Organization of Salts [Ar^1IAr^2][$AuCl_4$]*

An estimation of the energy of non-covalent contacts demonstrated [40] that bifurcate HaBs μ_2-I···(Cl,Cl) are about 50% stronger than two-centered I···Cl. It is also noted that in iodonium cations, the iodine atom has a wide range of electrophilicity, the gradient of which decreases smoothly with distance from the center of the σ-hole. Owing to the latter the iodine(III) in iodonium cations can exhibit the properties of a HaB donor in a wide range of C–I–Nu angles and the formation of bifurcate contacts becomes possible.

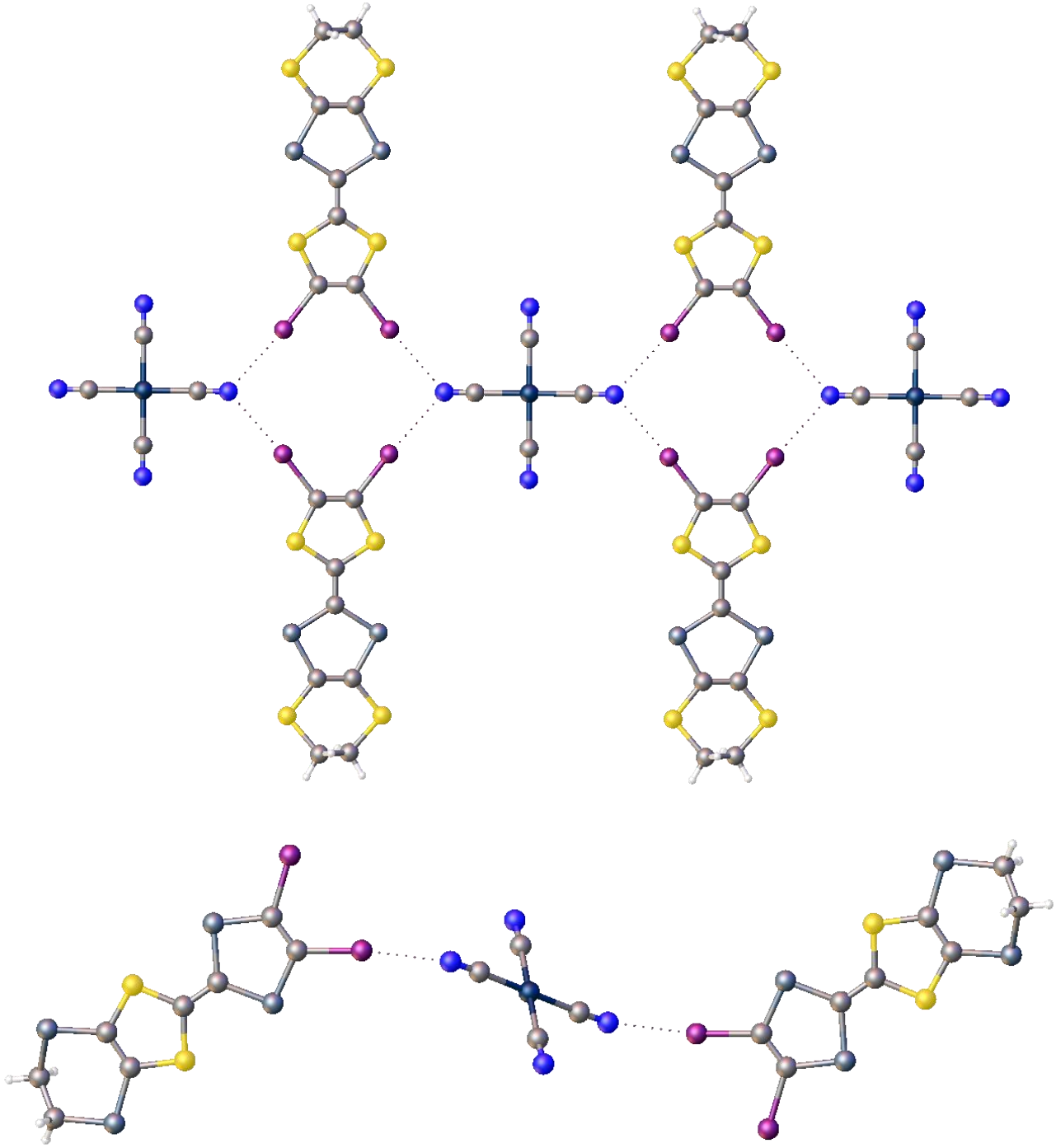


Fig. 19 *A fragment of the supramolecular structure of two salts* $(D)_2[Au(CN)_4]$ *(D is the cation of diiodo(ethylenedisulfo)diselenadisulfofulvalene and diiodo(ethylenediseleno)disulfadiselenafulvalene, respectively)*

Among the cyanometallates whose supramolecular structure is determined by HaB, the conducting salts $(D)_2[Au(CN)_4]$ deserve attention (D is diiodo(ethylenedichalcogeno)dischalkagenadichalkagenafulvalene, chalcogen is S, Se). In the structure of the salts, the iodine atoms of the HaB donor are bound to the $[Au(CN)_4]^-$ anion by short I···N

contacts (**Figure 19**) [84,85]. Depending on the arrangement of selenium atoms in the cation, various structural motifs of salts are realized, some of the salts have superconductivity properties.

The crystallographic database of CCDC also contains the structures of cocrystallizations of two salts $[Ph_4P]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2(IC{\equiv}CI)\cdot 3CH_2Cl_2$ (HURNAM) and $[nBu_4N]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2(IC{\equiv}CI)\cdot 2CH_2Cl_2$ (HURNEC). A feature of their supramolecular organization is the formation of extended chains due to the binding of diiodoacetylene with tetracyano-nickelate anion via I···N HaB (**Figure 20**).

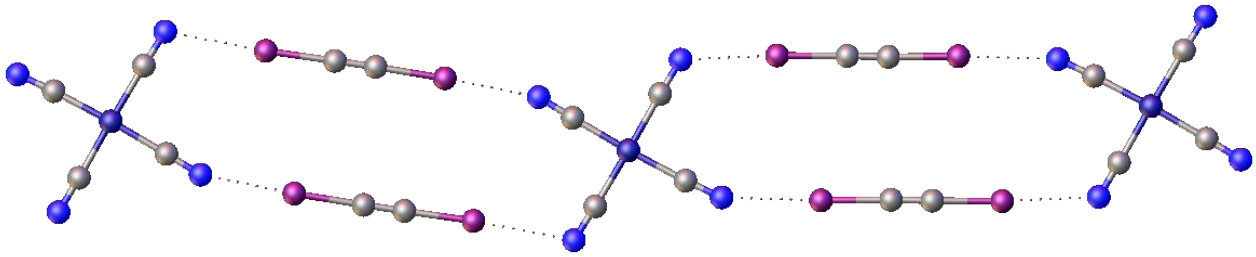


Fig. 20 *Formation of one-dimensional chains in the structure of* $[Ph_4P]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2(IC{\equiv}CI)\cdot 3CH_2Cl_2$

Almost all of the above works that study the structure of salts and cocrystals of anionic halide/cyanometallates of the $[MX_4]^{n-}$ type with HaB donors use iodine(I) compounds, neutral or in the composition of the cation, and hypervalent iodine compounds are represented only by iodonium salts of tetrachloroaurates [40]. Also in the literature are presented iodonium salts of anionic transition metal complexes of other than a square planar structure. For example, short I···Cl contacts between the iodonium cation and the chloride ligand of the tetrahedral complex anion are present in $[Ph_2I]_2[MCl_4]$ salts (M = Zn, Cd)[86]. According to their geometrical parameters, the contacts can be assigned to the HaBs (d(I–Cl) = 3.1367(8)–3.3536(8) Å, when the sum of the Bondi van der Waals radii [27] $\sum R_{vdW}$(I,Cl) = 3.73 Å; ∠C–I–Cl = 165.19(6)–175.92(8)°). In [86], these iodonium salts are used as photochemically active compounds for photolithography, but molecular structure of the compounds is not discussed from the point of view of noncovalent interactions.

Structural features and donor abilities of iodonium cations as HaB donors, the importance of anionic halide/cyanometallates $[MX_4]^{n-}$ as building blocks for creating HaB-based ensembles, and the little level of knowledge of systems based on iodonium salts and $[MX_4]^{n-}$anions determined the choice of objects for this study. Square-planar halide and pseudohalide complexes of Group 10 metals are attractive candidates as model systems for studying intermolecular interactions and the influence of such interactions on the structure and properties of molecular crystals.

2. Objects and methods

2.1 Research object selection

As described earlier in Section **1.4**, square-planar metal complexes of 10 group are of great interest as halogen-binding supramolecular tectons for crystal engineering in the context of possible prediction of the structure of functional materials. This interest is due to both the low level of knowledge of such systems from the standpoint of structural chemistry and their features, in particular, the steric accessibility of the metal center to participate in intermolecular interactions.

In our work, square-planar tetrachloro- and tetracyanoplatinates, as well as nickel and palladium tetracyanometallates are considered as HaB acceptors (**Figure 21**). Such model systems, as noted earlier in Section **1.3**, were chosen mainly because of the steric accessibility of the metal center, and also because of their relative stability with respect to possible anion dimerization and reactions between the cations and anions (for the considered systems).

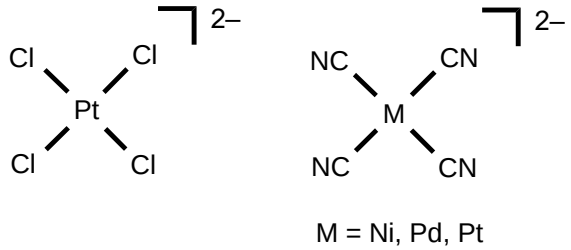


Fig. 21 *Anionic tetrachloro- and tetracyanometallates as HaB acceptors*

These anions contain several potential acceptor centers (Pt^{II}, Cl^- in $[PtCl_4]^{2-}$ and $Ni^{II}/Pd^{II}/Pt^{II}$, N (lone pair of electrons) or C≡N (π-electron density) in $[M(CN)_4]^{2-}$) capable to participate in the formation of HaB. The replacement of the peripheral acceptor center from Cl^- to CN^- and changing geometric parameters (replacement of $[MCl_4]^{2-}$ to $[M(CN)_4]^{2-}$ with larger linear sizes) allows us to more detail study the nature of the supramolecular assemblies involving iodonium cations. Comparison the structure of tetracyanometallate salts of three metals (nickel, palladium, and platinum) will make it possible to establish the influence of the nature of metal center on the HaB-based supramolecular assembly.

Several iodine(I) compounds were used as HaB donors - neutral 1,4-diiodotetrafluorobenzene (**Figure 22**) and iodomethylenetriphenylphosphonium cation $[Ph_3PCH_2I]^+$, as well as iodine(III) compounds - diaryliodonium cations $[Ar^1IAr^2]^+$ with different substituents (**Figure 22**). That makes it possible to compare HaB donors with different structures with the iodine atom in the different oxidation states (I or III) and the different total molecular charge (0 or +1).

In the iodomethylenetriphenylphosphonium cation $(Ph_3PCH_2I)^+$ (**Figure 22**), the charge is localized not on the iodine atom, while in iodine(III) compounds, viz. diaryliodonium cations $(Ar^1IAr^2)^+$ (**Figure 22**), the charge is localized on the iodine atom.

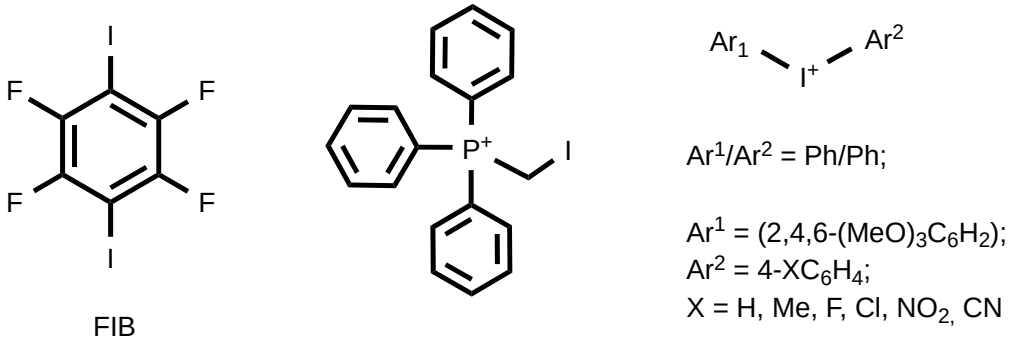


Fig. 22 *Neutral and cationic iodine derivatives as HaB donors*

Such HaB donor as FIB is a classical 180°-orienting tecton for halogen binding, and we are used it in this work due to the earlier investigations in systems based on binuclear platinum iodides [82]. The main emphasis in this work is on electrostatically charged donors with charge localization on the halogen atom (in this case, iodine), viz. cations $[Ar^1IAr^2]^+$, owing the presence of two σ-holes at the iodine atom, which changes the binding pattern at the halogen binding center. The iodomethylenetriphenylphosphonium cation in this case is regarded as an intermediate type halogen binding center.

2.2 Synthesis and characterization of salts and cocrystallizate of tetrachloroplatinate

$(PPN)_2[PtCl_4]\cdot$1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ and $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$

The adduct of 1,4-diiodotetrafluorobenzene with bis-(triphenylphosphoranylidene)ammonium tetrachloroplatinate ($(PPN)_2[PtCl_4]\cdot$1,4-FIB **1·FIB**) (**Figure 23**) was obtained by crystallization from a solution of the starting materials in nitromethane, taken in a molar ratio of 2:1. Crystals of iodomethylenetriphenylphosphonium tetrachloroplatinate ($(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ (**2**) (**Figure 23**) were obtained by slow diffusion at room temperature of solutions of $(Ph_3PCH_2I)(CF_3SO_3)$ and $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ in dichloromethane in a molar ratio 2:1.

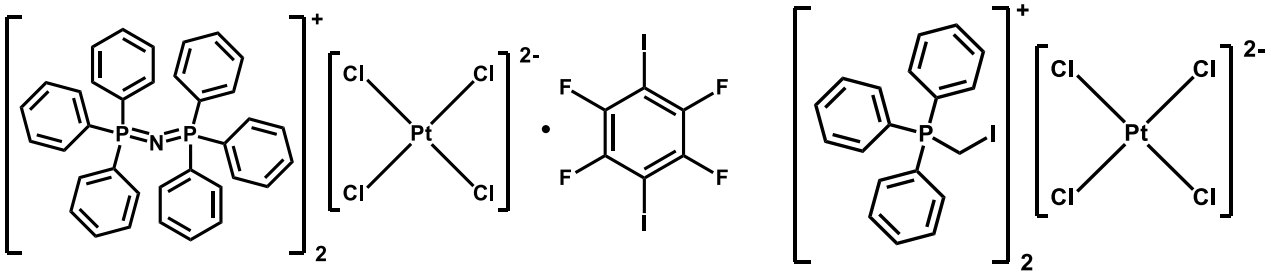


Fig. 23 *From left to right: adduct of bis-(triphenylphosphoranylidene)ammonium tetrachloroplatinate with 1,4-diiodotetrafluorobenzene (**1·FIB**), iodomethylenetriphenylphosphonium tetrachloroplatinate (**2**)*

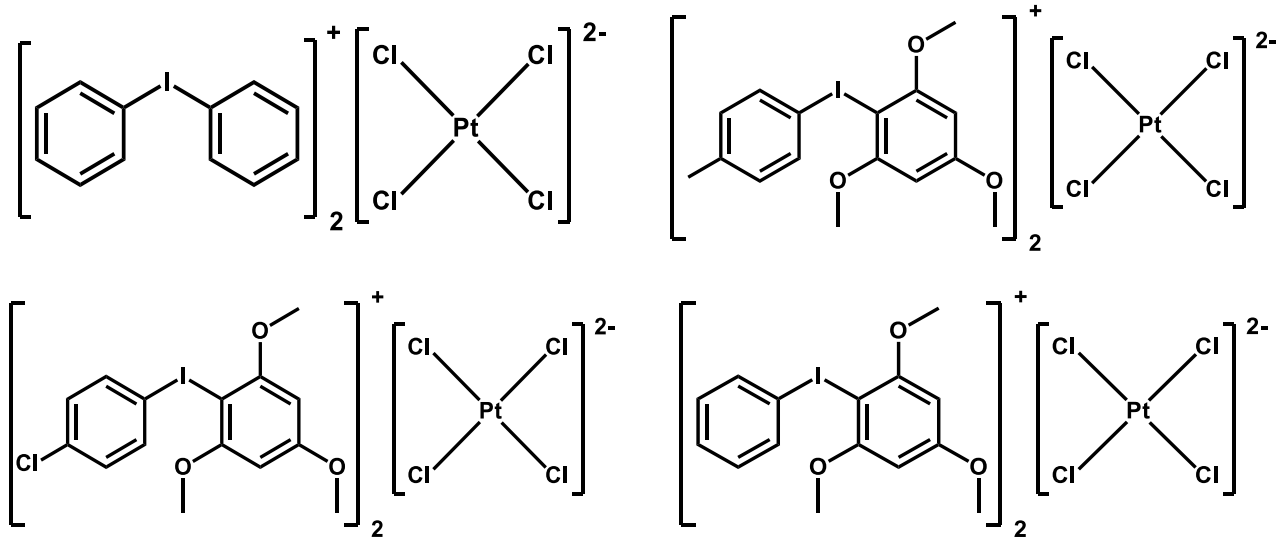


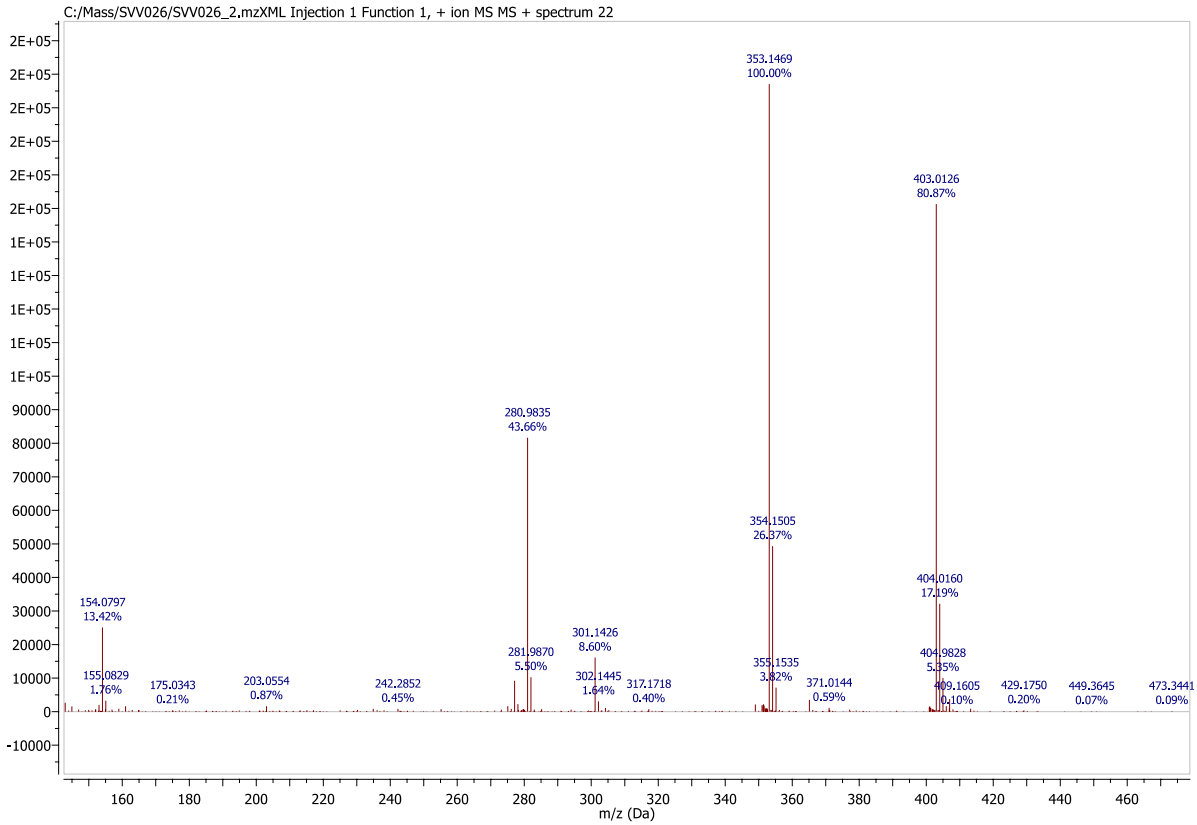
Fig. 24 *From top to bottom, left to right: diphenyliodonium tetrachloroplatinates (**3**), p-chlorophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**4**), p-tolyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**5**), phenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**6**)*

There were obtained four salts of tetrachloroplatinate with diphenyliodonium (**3**), p-chlorophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**4**) and p-tolyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium

(**5**), phenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**6**) (**Figure 24**). Crystals of these compounds were prepared by slow evaporation of solutions in nitromethane $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ and the corresponding diaryliodonium trifluoroacetate in a molar ratio 1:2 at room temperature.

All compounds were characterized using X-ray diffraction analysis (all compounds and one adduct) and powder X-ray diffraction analysis (compounds **4** and **5**), high-resolution mass spectrometry HRESI-MS (compounds **2–6**), and IR spectroscopy (compounds **2–6**). The study of new compounds by NMR methods was not possible due to their extremely low solubility in organic solvents, or due to the occurrence of side reactions with some NMR solvents (for example, with DMSO-d_6).

In the ESI^+ mass spectra of the prepared salts, peaks of the corresponding cations were observed. For diphenylodonium salts, in addition to the main ones, there are peaks of their fragments (**Figure 25**).



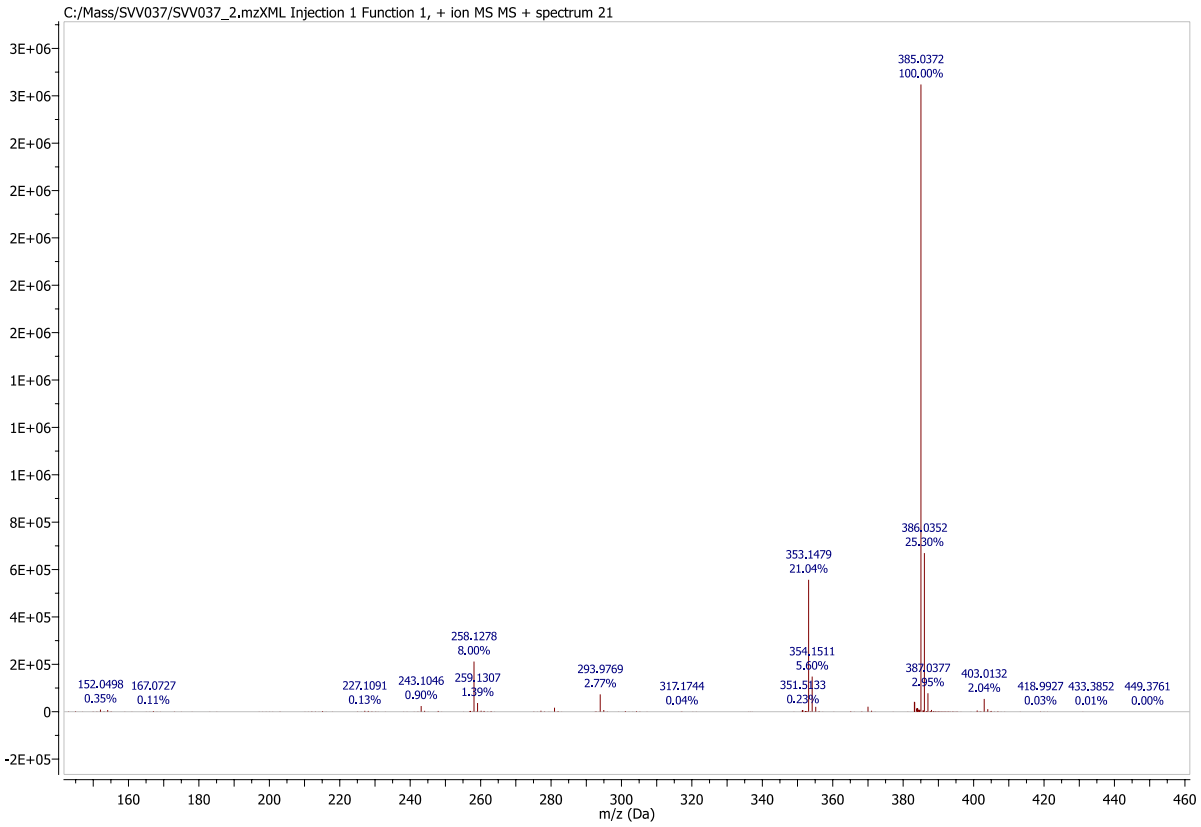


Fig. 25 *From top to bottom, ESI$^+$ mass spectra of compounds **3** and **6** demonstrating the presence of molecular ion peaks with m/z ratio 280.9835 for $[Ph_2I]^+$ and 385.0372 for $[(Tol)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)]^+$*

In the IR spectra of all salts, bands are found in the region of 1500 cm^{-1}, which correspond to stretching vibrations of carbon–carbon bonds in aromatic systems. Compounds **4–6** have bands at 1223 and 1204 cm^{-1} corresponding to stretching vibrations of the C–O bond in the trimethoxyphenyl substituent (**Figure 26**).

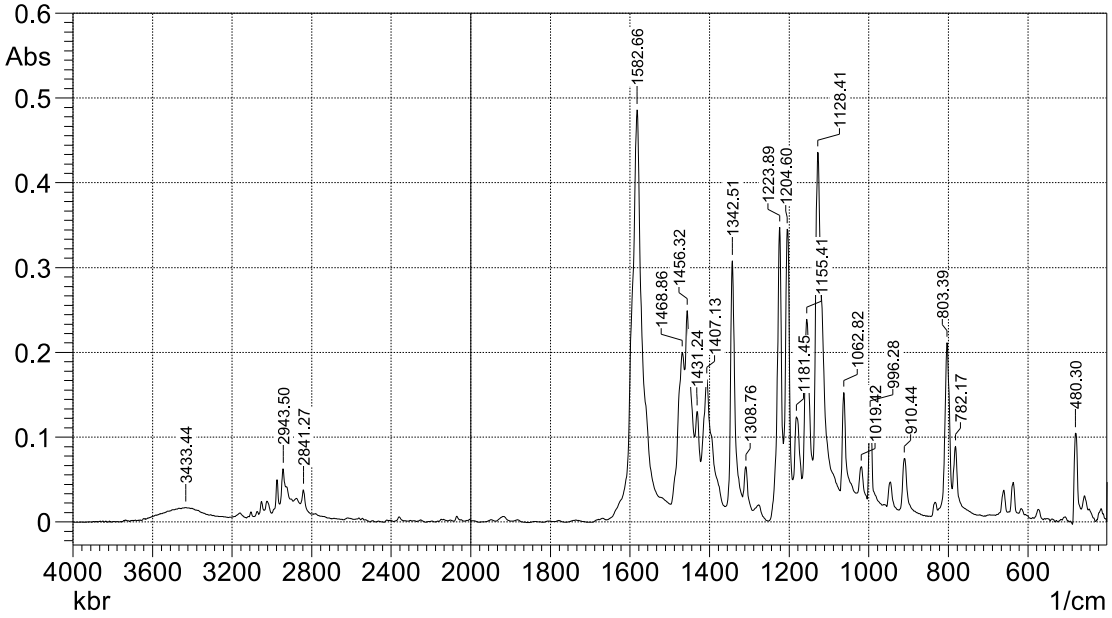


Fig. 26 *IR spectrum of compound **6***

Powder diffraction patterns of compounds **4** and **5** showed complete phase agreement with the data obtained by X-ray diffraction analysis.

2.3 Synthesis and characterization of tetracyanometallate salts $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt)

Crystals of tetracyanometallates were obtained by treating a solution of $(PPN)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt) with a solution of salts $(Ar^1IAr^2)(CF_3CO_2)$, in a molar ratio of 1:2, in all possible combinations, followed by solvent evaporation at room temperature. Dichloromethane and nitromethane were used as solvents (for **5b**, **5c**, **6b**, **6c**). Total 14 salts were crystallized, which are suitable for single crystal XRD studies (**Figures 27–29, Table 1**). The salts were obtained as individual compounds or solvates (**2c**, **5a-c**, **6a**), the structures of all compounds were determined by X-ray diffraction method.

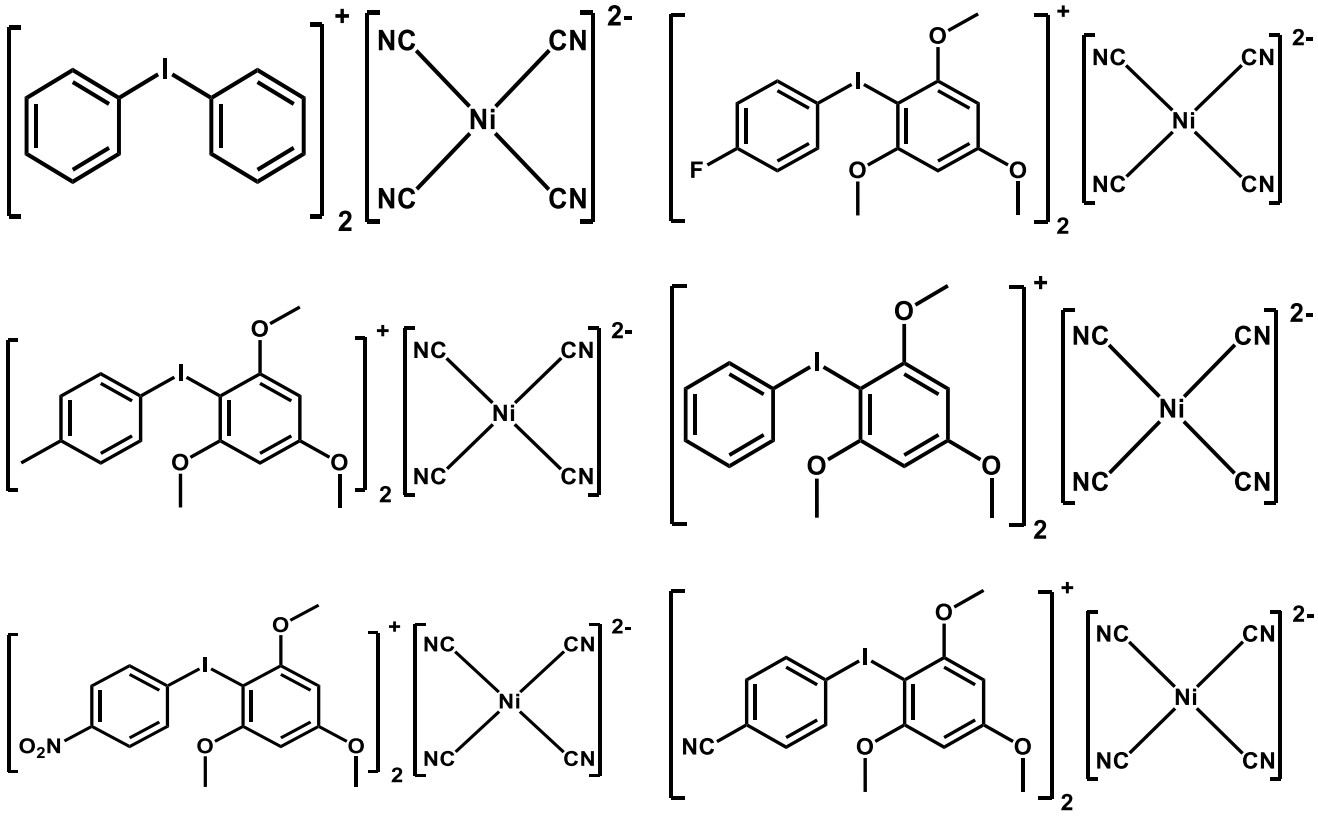
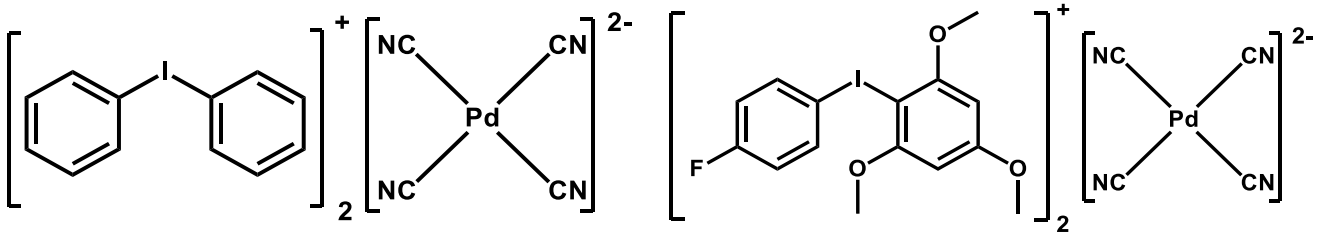


Fig. 27 *From top to bottom, left to right: diphenyliodonium tetracyanonickelates (**1a**), p-tolyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**3a**), p-nitrophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**5a**), p-fluorophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**4a**), phenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**2a**), para-cyanophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**6a**)*



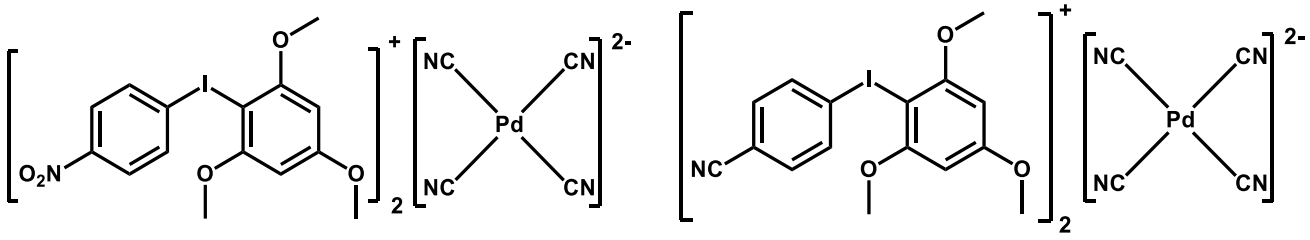


Fig. 28 *From top to bottom, left to right: diphenyliodonium tetracyanopaladates (**1b**), p-nitrophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**5b**), p-fluorophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**4b**), para-cyanophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**6b**)*

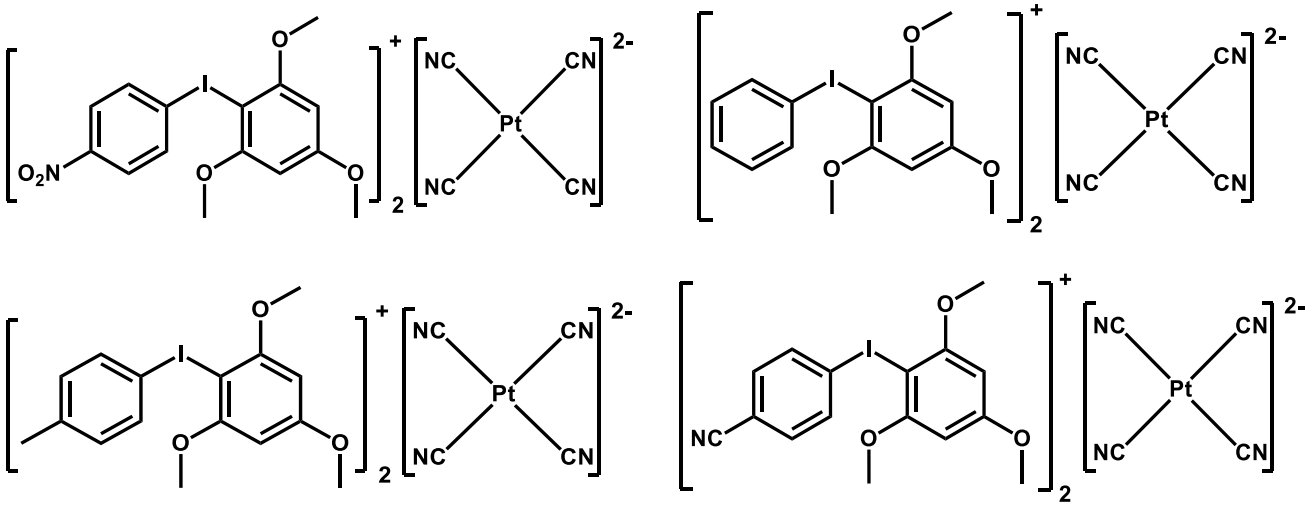


Fig. 29 *From top to bottom, left to right: p-nitrophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium tetracyanoplatinates (**5c**), p-tolyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**3c**), phenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**2c**), p-cyanophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**6c**)*

Iodonium cation	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$[Pd(CN)_4]^{2-}$	$[Pt(CN)_4]^{2-}$
Ph_2I^+	***1a***	***1b***	–
$(Ph)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***2a***	–	***2c****
$(Tol)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***3a***	–	***3c***
$(4\text{-}FC_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***4a***	***4b***	–
$(4\text{-}(NO_2)C_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***5a****	***5b****	***5c****
$(4\text{-}(CN)C_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***6a****	***6b***	***6c***

In a few crystal structures, solvent molecules are enclosed between pseudolayers:

* – dichloromethane, ** – nitromethane.

Table 1. *Numbering scheme of obtained salts $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt)*

Two compounds, **1a** and **1b**, were further characterized by X-ray phase analysis, high resolution mass spectrometry HRESI-MS and IR spectroscopy. The ESI^+ mass spectra of the obtained salts show peaks of the $[Ph_2I]^+$ cation (*m/z* 280.9827, calc. 280.9822 for **1b**), while the ESI^- spectra contain peaks of fragmented anions, for example, $[Pd(CN)_3]^-$ (*m/z* 183.9128[1], calculated 183.9134) for **1b**. In the IR spectra of the salts, bands are found in the region of 1500 cm^{-1}, corresponding to the stretching vibrations of carbon–carbon bonds in the aromatic systems, and an intense band at 2110–2120 cm^{-1}, corresponding to the stretching vibrations of the C≡N bond of the cyanometallate anion. The powder diffraction patterns of the compounds showed complete phase agreement with the data obtained by X-ray diffraction analysis (**Figure 30**).

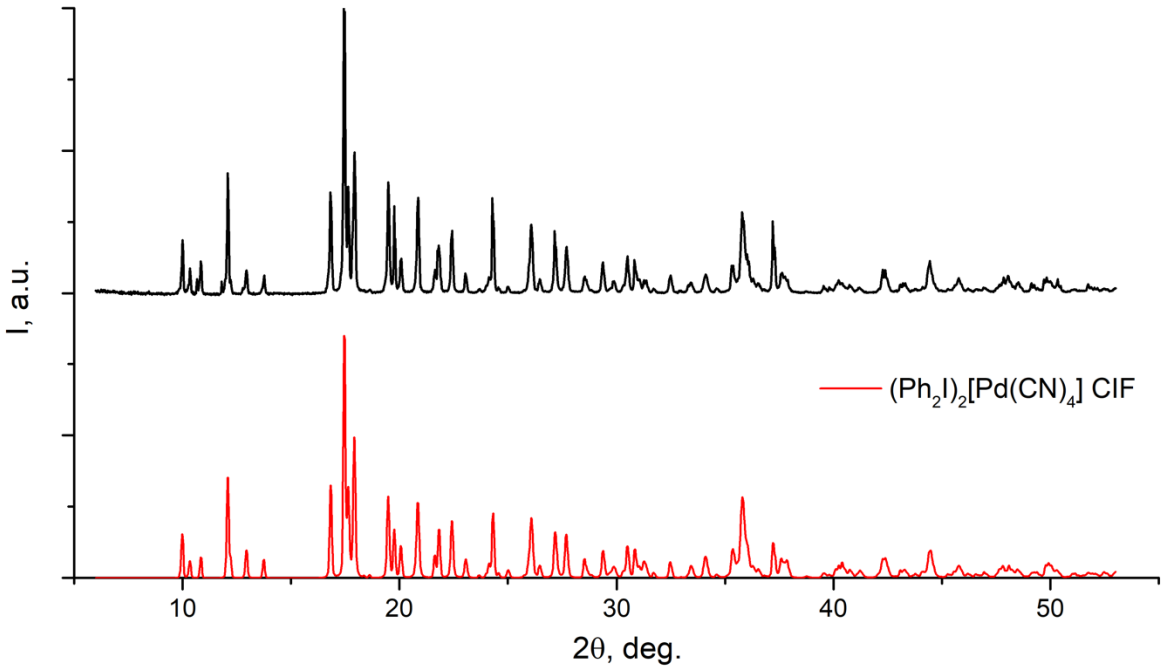


Fig. 30 *Powder diffraction pattern (black line) of the crystalline sample and the theoretical X-ray diffraction pattern calculated from the X-ray diffraction data (red line) for* ***1b***

[1] The *m/z* value of the peak with the highest intensity from the entire cluster of ion peaks is given.

3. Results and discussion

3.1 Crystal structure of $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$

The main research method in this work is single crystal X-ray diffraction analysis (XRD). Based on the data of XRD, there is possible to determine the geometric parameters of the HaB and the general topology of halogen bonding in solids.

The crystal structure of the compound $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB (**1·FIB)** is represented by infinite one-dimensionally periodic chains consisting of the tetrachloroplatinate anion and 1,4-diiodotetrafluorobenzene (**Figure 31**).

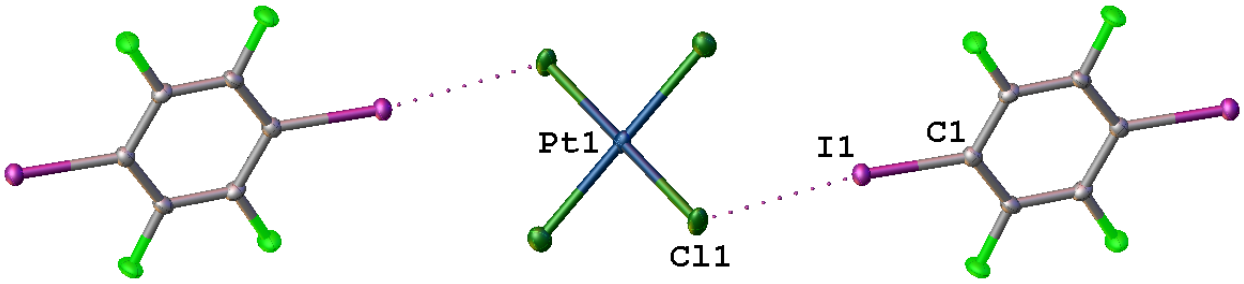


Fig. 31 *HB chains in the **1·FIB** structure (PPN^+ cation not viewed)*

The structure contains a short contact of type II (HaB) C1–I1···Cl1–Pt1 with an interatomic distance of 3.0914(8) Å, which is 83% of the sum of Bondi van der Waals radii (R_{vdW}(I) + R_{vdW}(Cl) = 3.73 Å). The corresponding angle at the iodine center (∠(C–I···Cl) = 169.10(9)°) is close to 180°, while at the chloride ligand tends to 90° (∠(Pt–Cl···I) = 111.12(3)°). Each tetrachloroplatinate anion forms two HaB via chloride ligands located in the trans position to each other. In turn, 1,4-diiodotetrafluorobenzene forms a halogen bond through two donor centers I1, thus forming a one-dimensional periodic chain with an alternating arrangement of tetrachloroplatinate and 1,4-diiodotetrafluorobenzene linked via HaB. The second contact between Cl2 and I1 has a length of 3.7432(7) Å, which is close to the boundary representing the sum of the van der Waals radii of the corresponding atoms (3.73 Å), and the distribution of bond angles corresponds to type I contacts (126.23(10)° and 91.98(2)° for ∠(C–I···Cl) and ∠(I···Cl–Pt), respectively).

In $[PtCl_4]^{2-}$, the Pt–Cl bond lengths of those ligands involved in halogen bonding (2.2962(7) Å) are slightly shorter than the corresponding lengths of ligands not involved in halogen bonding (2.3103(8) Å). However, the significance of these differences is less than 3σ, which does not allow us to draw any reliable conclusions from them.

Some examples of adducts of platinum(II) chloride complexes and perfluorinated iodobenzenes are described earlier. In particular, the C–I···Cl–Pt halogen bond was found in the structures [PtCl(btpy)(PPh_3)]·1,4-FIB (btpy – benzothienylpyridine; NUQTUQ) [9], [PtCl(btpy)(PPh_3)]·IPFB (IPFB – iodoperfluorobenzene; NUQTIE) [9] and [PtCl(btpy)(Me_2SO)]·1,4-FIB·CH_2Cl_2 (btpy – benzothienylpyridine; MIRHUT) [8] (**Table 2**).

Structure/ CSD code	C–I···Cl–Pt	*d*(I···Cl), Å	∠(C–I···Cl), °	∠(I···Cl–Pt), °
1·FIB	C1–I1···Cl1–Pt1	3.0914(8)	169.10(9)	111.12(3)
	C1–I1···Cl2–Pt1	3.7432(7)	126.23(10)	91.98(2)
2	C1–I1···Cl1–Pt1	3.489(2)	157.48(18)	163.92(7)
NUQTUQ		3.2001(3)	173.24(4)	104.603(11)
NUQTIE		3.3330(5)	161.47(4)	159.424(19)
MIRHUT		3.2640(4)	174.35(3)	163.92(7)
Reference values*		3.73	180	90

*Compared to ΣR_{vdW}: R_{vdW}(I) + R_{vdW}(Cl)

Table 2. *Parameters of C–I···Cl–Pt short contacts in structures **1·FIB**, **2** and from literature data*

In all cases, the interatomic distances are longer than in the **1·FIB** structure (3.0914(8) Å), which indicates that the tetrachloroplatinate anion acts as a tecton of the supramolecular assembly, forming stronger halogen bonds with 1,4-diiodotetrafluorobenzene than in the case of neutral platinum(II) complexes.

The structure of **1·FIB** is similar to the previously described adducts of perfluoroiodobenzenes with the hexaiododiplatinate dianion of the compositions $(R_4N)_2[Pt_2(\mu\text{-}I)_2I_4]\cdot 2C_6F_5I$ (R = Et, *n*-Bu), $(Et_4N)_2[Pt_2(\mu\text{-}I)_2I_4]\cdot 2(1,3,5\text{-}I_3C_6F_3)$ and $(n\text{-}Bu_4N)_2[Pt_2(\mu\text{-}I)_2I_4]\cdot 2(1,4\text{-}I_2C_6F_4)$ [81,87]. All these structures contain one-dimensional periodic chains or isolated clusters formed by C–I···I–Pt halogen bonds. The relative lengths of halogen bonds R_r (defined as the ratio of the bond length to the sum of the van der Waals radii of the corresponding atoms according to Bondi [27]) are in the range 0.88 – 0.91, while in the **1·FIB** structure this value is 0.83. Thus, the shorter halogen bond in the case of C–I···Cl–Pt compared to C–I···I–Pt is associated with the higher electronegativity of chlorine compared to iodine.

In the structure $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ (**2**), two crystallographically independent cations $[Ph_3PCH_2I]^+$ and anion $[PtCl_4]^{2-}$ are observed (**Figure 32**).

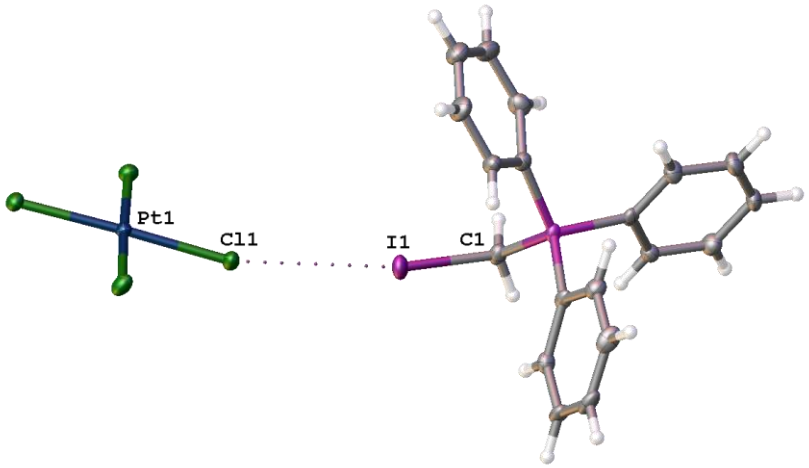


Fig. 32 *Insular organization of the halogen bond in structure* ***2*** *(the second* $[Ph_3PCH_2I]^+$ *cation is not depictured)*

All Pt–Cl bond lengths in complex **2** are different (2.3137(15), 2.3233(16), 2.3257(15), and 2.3303(16) Å), but, as in the previous case, these differences are within 3σ. The geometric characteristics of the $[Ph_3PCH_2I]^+$ cation in compound **2** do not differ from those in the corresponding trifluoromethanesulfonate, the crystal structure of which was also determined [88]. The cation and anion form a short intermolecular contact C1–I1···Cl1–Pt1 with a distance of 3.489(2) Å (R_r = 0.94). This contact is longer than those in the **1·FIB** adduct. Also, the angular parameters of the bond deviate from the reference values even more than in the **1·FIB** adduct.

Based on the analysis of the contact geometric characteristics of contact in compound **2**, it can be concluded that this contact belongs to type I halogen–halogen contacts. However, further quantum chemical calculations showed (based on the analysis of the electron density Laplacian contour line along the bond path [88]), that this contact can be attributed to a type II contact, i.e., to a HaB owing the differences in the nature of the interacting halogen atoms.

These conclusions are confirmed by the calculation of the electron localization function (ELF) of non-covalent interactions I···Cl in **1·FIB** and **2** (see **Figure 42**, section **3.3**). Further, it should be noted that based on earlier studies of halogen bonds involving metal halides [89] with similar deviations of the angular parameters of halogen bonds from 90°, it can be concluded that the halogen atom directly coordinated to the metal center is capable of entering into the halogen binding with the σ-hole of the donor in wide angular ranges and the resulting contact can be interpreted as a full-fledged HaB.

In the crystal structure of compound **2**, tetrachloroplatinate is involved into halogen bonding by the one of the four acceptor centers with only one donor (the second cation does not participate in

halogen bonding). It should also be noted that for the iodomethylenetriphenylphosphonium cation involved in halogen bonding, the C–I bond length (2.149(6) Å) is slightly longer than for the cation not participating in halogen bonding (2.132(7) Å).

Contacts similar to those observed in the structure of compound **2** are described in the literature. In particular, in the structure of the compound [PtCl(PANT)]·CH_2I_2 (PANT – (3,4-diphenyl-1H-pyrrole-2,5-diylidene)bis(2,2'-dimethylpropanimidamidate); MASQEF) [89], a halogen bond ICH_2–I···Cl–Pt appears with the following parameters: *d*(I···Cl) = 3.4071(12) Å; ∠(C–I···Cl) = 173.11(13)°; ∠(I···Cl–Pt) = 108.83(4)°, which agrees with the results obtained for compound **2**. A number of structures exist with C_{Alk}–I···Cl–Pt contacts in adducts with iodoform *trans*-[$PtCl_2(NCNR_2)_2$]·$2CHI_3$ (R = Me UKEKIG; Et UKELED; C_4H_8 UKAWIO; C_5H_{10} UKAWOU)[90] and *trans*-[$PtCl_2(NCNMe_2)_2$]·$1^1/_2CHI_3$·$^1/_2CHCl_3$ (UKEKOM) [90].

In the earlier works the halogen bonding directly with $[Ph_3PCH_2I]^+$ are also mentioned, in particular, short halogen–halogen contacts (*d*(I···I) 3.465(1) and 3.563(1) Å; ∠(C–I–I) 170.9 and 177.4 °) [91]. In the structure of [Ph_3PCH_2I]($C(NO_3)_3$) [92], a there was found bifurcated I···(O,O) contact with a distance d(I···O) of 3.0 and 3.49 Å. In the (Ph_3PCH_2I)[ReO_4] system [93], a contact I···C(π) (d(I···C) 3.509(4) and 3.553(4) Å) with the π-system of phenyl rings of another cation was observed.

For the structurally similar $[Ph_3PCF_2I]^+$ cation in the (Ph_3PCF_2I)I salt, a halogen bond with the I^- anion (d(I···I) = 3.2674(9) Å and ∠(C–I–I) = 172.06(18)°) should be noted [94].

Thus, basing the example of salt **2** and the **1·FIB** adduct, it was shown that the $[PtCl_4]^{2-}$ anion is capable of participating in halogen bonding with iodine(I) compounds. In this case, the anion is possible to form of two-center I···Cl and non-symmetric three-center bifurcate contacts I···(Cl,Cl).

3.2 Crystal structure of $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$

In this chapter, there are discussing the structure of compounds formed by the $[PtCl_4]^{2-}$ anion and iodine(III) species, diaryliodonium cations, as a HaB donor. In compounds **3–6**, according to X-ray diffraction analysis, the geometry of the tetrachloroplatinate anion corresponds to that known from the published data [95,96]. The geometric characteristics of diaryliodonium cations are also comparable, in particular, for salts of the form $(Ph_2I)_n[X]$ (X = $ZnCl_4^{2-}$ [86], $CdCl_4^{2-}$ [86], Br^- [97], BF_4^- [98], Ts_2N^- [99]) and 2,4,6-$(MeO)_3C_6H_4$(Ph)I(OAc) [100].

In the structures of compounds **3–6**, the $[Ar^1IAr^2]^+$ cations and the $[PtCl_4]^{2-}$ anion interact as complementary supramolecular tectons, in which the hypervalent iodine atom is part of several different supramolecular synthons. The first type of synthon was found in structure **6** and represents a four-center trifurcate halogen bond μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) (**Figure 33**, **34.C**). Two iodonium cations with a tetrachloroplatinate anion form a closed three-component halogen-bonded cluster, which leads to the insular organization of the crystal structure.

The second type of synthon is observed in the structures of compounds **3–5** and represents three-center interactions μ_2-I···(Cl,Cl), due to which heterotrimers $(Ar^1Ar^2I^+)$–$([PtCl_4]^{2-})$–$(Ar^1Ar^2I^+)$ are formed (**Figure 34.A**).

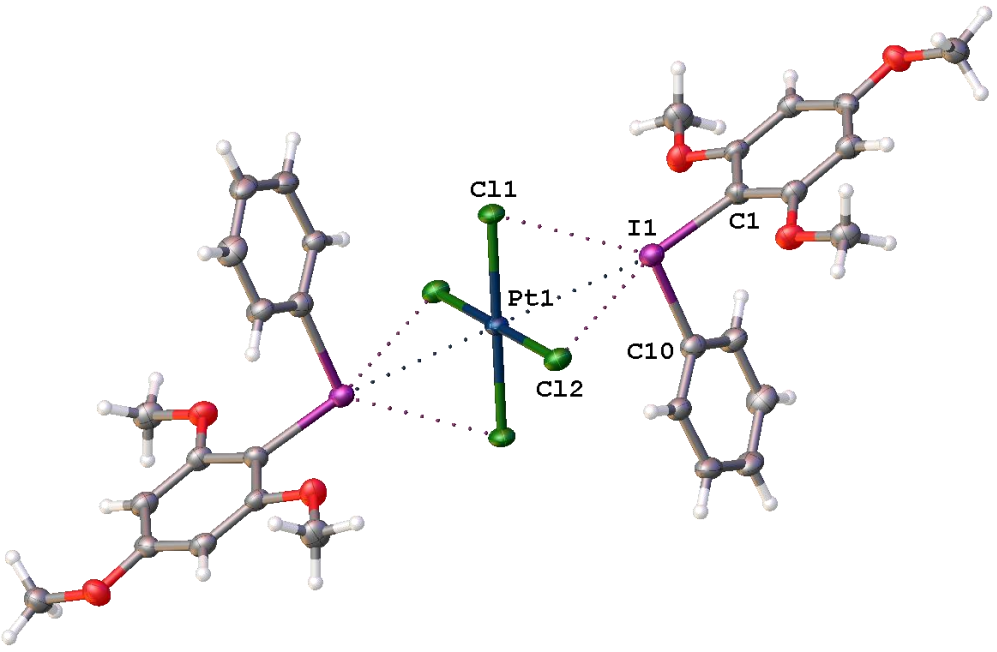


Fig. 33 *Trifurcate halogen bond μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) in the structure of compound* ***6***

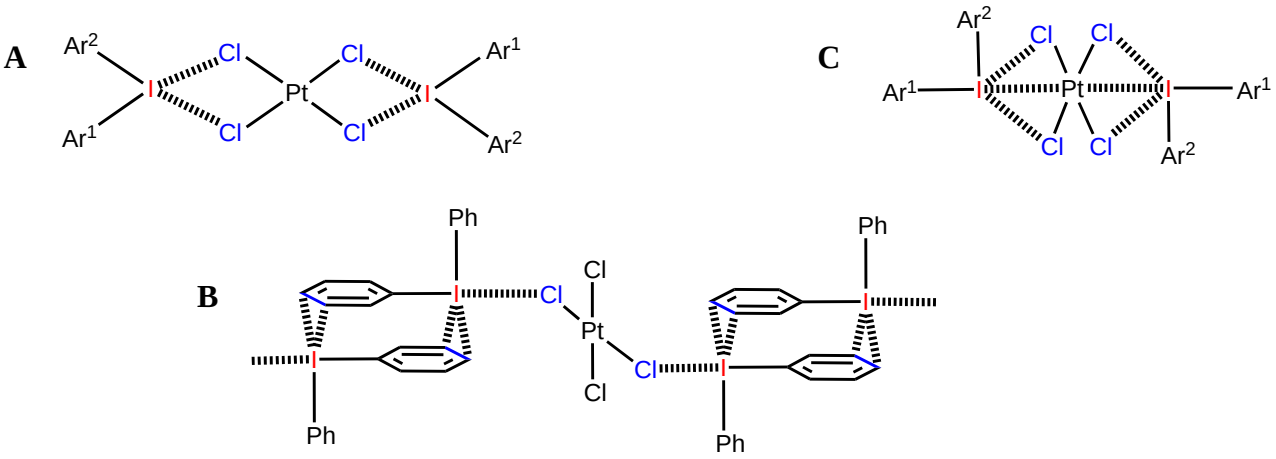


Fig. 34 *Schemes of observed variants of halogen bonding in the structures of diaryliodonium tetrachloroplatinates: A)* ***3–5****, B)* ***3****, C)* ***6***

In the structure of compound **3** are observed two crystallographically independent halogen bonded motifs with involving of the $[Ph_2I]^+$ cation and $[PtCl_4]^{2-}$ anion: 1) trimers are formed through a three-center bifurcate halogen bond μ_2-I···(Cl,Cl) (**Figures 34.A, 35.A**), as in the cases of structures **4** and **5**; 2) cations and anions form endless chains (**Figures 34.B, 35.B**) with alternating classical two-center HaB I···Cl and interaction of iodine with the π-system of the phenyl ring of another diphenyliodonium cation.

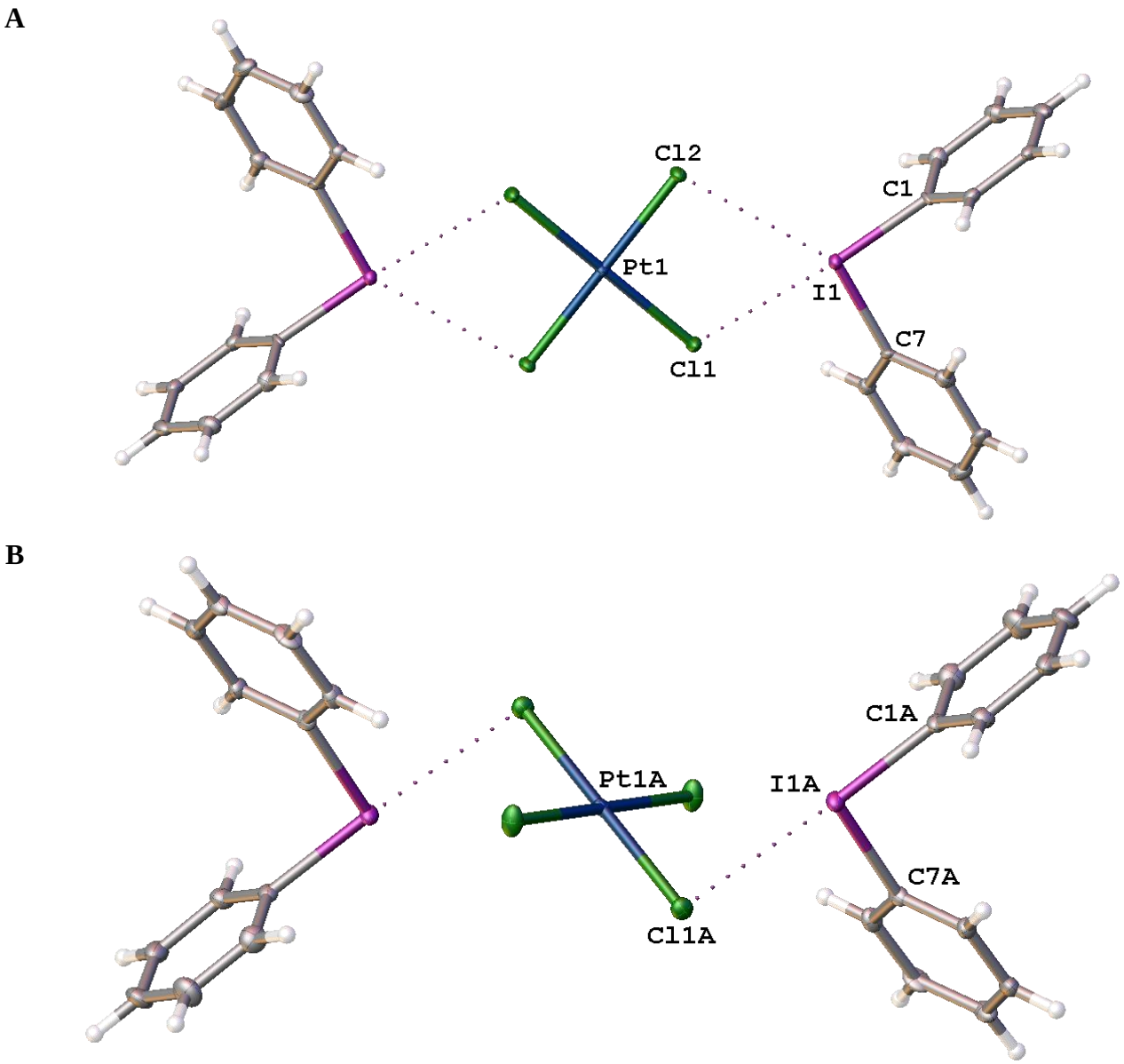


Fig. 35 *Crystallographically independent motifs of halogen bonds in the structure of compound **3**: three-center μ_2-I···(Cl,Cl) (**A**) and two-center I···Cl (**B**)*

In the structures of compounds **3–6**, the chlorine atoms of tetrachloroplatinate lie very close to the plane formed by hypervalent iodine and connected carbon atoms, C–I–C. Thus, in the structure of compound **3** for the two-center contact I···Cl, the distance from the plane C–I–C to Cl–(Pt) is 0.245 Å, in the structure of compound **5** for the three-center bond μ_2-I···(Cl,Cl) these distances are 0.304 and 0.184, respectively. Structure **6** slightly differs from structures **3** and **5**: in the trifurcate bond μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) for chlorine atoms, these distances are 0.307 and 1.880 Å, respectively. The greater distance of the Cl2 ligand from this plane is associated with a greater distance and, as a consequence, with a weaker I···Cl bond in the four-center system.

The strong electrostatic attraction between diaryliodonium cations and tetrachloroplatinate anions plays a significant role in the formation of short I···Cl contacts. But the coplanarity of the chlorine atoms to the C–I–C fragment shows that the σ-hole on the iodine atom is significantly determines the nature of these interactions and their geometry. The observed arrangement of chlorine atoms interacting with iodine is a likely consequence of their attraction tendency to the σ-hole of iodine, which are located approximately in the C–I–C plane [101]. Due to the directed nature of this interaction, there is possible to consequence about the presence of halogen bonding against the background of electrostatic attraction. This orientation of the halogen binding of the tetrachloroplatinate anion with the hypervalent iodine is similar to that for more classical cases of monovalent iodine (both in the case of neutral and charged donors).

The four-center trifurcate μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) supramolecular synthon is a characteristic feature of the structure of compound **6** and observes only in it among all the structures studied. The observed distances I···Pt and I···Cl are 3.3110(3) for the I···Pt contact and 3.4520(11), 3.6005(12) Å for I···Cl. All distances are smaller than the corresponding sums of van der Waals radii (Σ_{vdW}(I + Cl) = 3.73 and Σ_{vdW}(I + Pt) = 3.73 Å). The geometry of the corresponding short contact I···Pt (**Table 3**) makes it possible to reliably state the presence of a HaB with a metal center. Based on the fact that ∠(C1–I1···Pt1) is close to linear (168.52(15)°), on the one hand, and the fact that the angle ∠(I···Pt–Cl) is 106.60(3)° and tends to 90°, on the other hand, one can draw conclusion about the formation of the HaB. These parameters allow us to conclude that platinum is a HaB acceptor with respect to one of the two iodonium σ-holes.

The assignment of short I···Cl contacts in this structure is less obvious. For the shortest of two such contacts I1···Cl1, the angles C1–I1···Cl1 and C10–I1···Cl1–Pt1 are 130.88(16)° and 133.47(12)°, respectively, which are equally intermediate values and does not allow to conclude about the type of this contact based on their geometric characteristics. Apparently, the contact is mainly governed by the electrostatic effects. For the second I1···Cl2 contact, the corresponding angles are 148.00(18)° and 90.68(14)°, which is also anomalous in standpoint of the classical halogen bond geometry.

C–I···X–Y	d(I···X), Å	∠(C–I···X), °	∠(I···X–Y), °
C1–I1···Pt1–Cl1	3.3110(3)	168.52(15)	106.60(3)
C1–I1···Cl1–Pt1	3.4520(11)	130.88(16)	66.80(3)
C10–I1···Cl1–Pt1		133.47(12)	
C1–I1···Cl2–Pt1	3.6005(12)	148.00(18)	63.81(3)
C10–I1···Cl2–Pt1		90.68(14)	

Table 3. *Parameters of the short contacts C–I···Cl–Pt and C–I···Pt–Cl in the structure of compound* ***6***

The structure of compound **6** exhibits the first example of the I···Pt halogen bond with the participation of iodonium cations as HaB donors. Other examples of halogen bonds with metal centers, but with the participation of neutral donors, are described in the literature and are known for nucleophilic metal centers: Rh^{I} [102], Ni^{II} [103,104], Pd^{II} [90,103–106], Pt^{II} [90,103,107–109], Au^{0} [110–112] and Au^{I} [101]. Previously, examples of non-covalent interactions C–I···Pt^{II} were found in the Fe–Pt coordination polymer [103], the [Pt(*n*-C_3F_6I-3)(Me)(cod)] (cod – cyclooctadiene) complex [113], in cocrystals of *trans*-[$PtX_2(NCNR_2)_2$] (X = Cl, Br) with CHI_3 [90], [$Pt(acac)_2$]·2(1,3,5-$I_3C_6F_3$) [109], the binuclear complex [{Pt(C^N)(μ-S^N)}$_2$] (C^N – cyclometallated 2-phenylbenzothiazole; S^N – 2-SH-substituted N-heterocycles) with 1,4-$I_2C_6F_4$ and 1,1'-I_2-C_6F_4-C_6F_4 [108]. Compared to the known structures, the I···Pt contact in the structure of compound **6** is the shortest of those previously discovered and, possibly, one of the strongest due to the electrostatic interaction of the iodonium cation with the tetrachloroplatinate anion. Stronger contacts were found [108] only in co-crystallizates of halogen bond donors with binuclear Pt^{II}_2 complexes, where the metal center exhibits increased d_z^2-nucleophilicity. Also close to the μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) contact is the μ_2-I···(Cl,Pt) three-center contact, which is known only for platinum(II) halide cocrystals and neutral donors, for example, *trans*-[$PtCl_2(NCN(CH_2)_5)_2$]·CHI_3 [90], *trans*-[$PtCl_2(NCNMe_2)_2$]·$CHCl_3$·CBr_4 [64] and *trans*-[$PtCl_2(NCNEt_2)_2$]·2CBr_4 [64].

It should be noted that the four-center trifurcate contact involving a metal center in the structure of compound **6** is the first example of such interaction. Only bifurcate contacts μ_2-X···(Cl,Pt) (X = Br, I) [64,90] and μ_2-I···(C,Pt) [108] are described in the literature (**Figure 36.N**; M = Pt^{II}, X = Cl) with the participation of platinum complexes and five-center tetrafurcate μ_4-I···(Cl,Rh,Cl,Rh) (**Figure 36.Q**; M = Rh^{I}, X = Cl) [114]. This tetrafurcate transforms into the bifurcate μ_2-I···(Rh,Rh) (**Figure 36.P**; M = Rh^{I}, X = Cl, Br) in case of disruption of the planar structure of the {Rh_2X_2} fragment. The trifurcate in structure **6** (**Figure 36.O**; M = Pt^{II}, X = Cl) fills in the gap in this sequence.

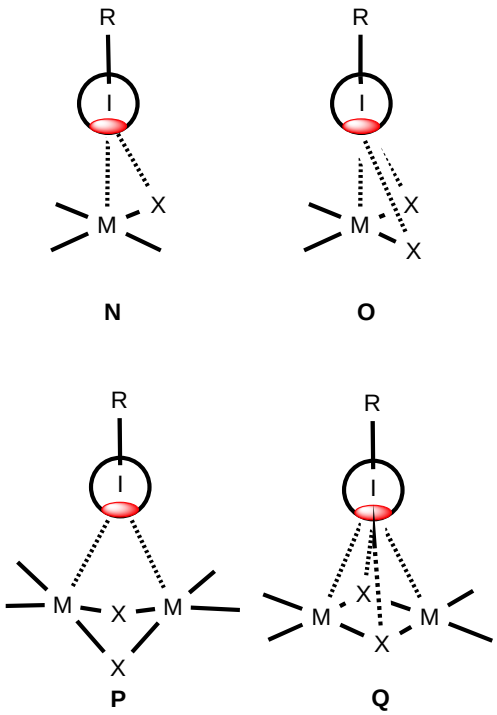


Fig. 36 *Types of multicenter HaB with the participation of metal centers*

Another three-center contact μ$_2$-I···(Cl,Cl) was found in the structures of compounds **3–5**. As mentioned earlier, the structure of compound **3** contains two crystallographically independent contact –forming fragments $[Ph_2I]^+$ and $[PtCl_4]^{2-}$, which are representing two halogen-bonded supramolecular synthons with a three-center bond μ$_2$-I1···(Cl1,Cl2) and with the classical two-center halogen bond I1A···Cl1A (**Figure 35**, **Table 4**).

Structure	C–I···Cl–Pt	d(I···Cl), Å	∠(C–I···Cl), °	∠(I···Cl–Pt), °
3	C1–I1···Cl1–Pt1	3.1636(13)	167.66(10)	106.21(4)
	C7–I1···Cl2–Pt1	3.4129(10)	146.15(13)	99.26(3)
	C1A–I1A···Cl1A–Pt1A	3.1082(10)	175.37(13)	95.12(3)
4	C1–I1···Cl1–Pt1	3.0795(12)	176.00(13)	85.45(4)
	C10–I1···Cl2–Pt1	3.3520(12)	146.47(14)	79.29(3)
5	C1–I1···Cl1–Pt1	3.0957(11)	175.90(12)	86.83(3)
	C10–I1···Cl2–Pt1	3.4303(11)	148.45(10)	79.13(3)
			139.5(2)	

Table 4. *Parameters of short contacts C–I···Cl–Pt in the structures of compounds **3–5***

Also, I1A in the structure of compound **3** forms a short contact with the π-system of the neighboring $[Ph_2I]^+$ cation (I1A···C1A 3.496(5) Å and I1A···C5A 3.507(5) Å). Comparing the two-

center halogen bond with the three-center one in this structure, we can conclude that the two-center contact is shorter than two contacts in the μ_2-I1···(Cl1,Cl2) system, and the corresponding contact angle is closer to 180°.

The structures of compounds **4** and **5** (**Figures 37**, **38**) are isomorphic with, respectively, a similar structure of the μ_2-I···(Cl,Cl) halogen bond, which is also similar to that found in the structure of compound **3**. In all three cases, this contact is formed by two nonequivalent HaB (short and long contacts lie in the ranges 3.0795(2)–3.1636(11) and 3.3520(3)–3.43021(15) Å, respectively). The strongest bidentate contact in series **3–6** has the smallest I···Cl distances and appears for the $[2,4,6\text{-}(OMe)_3C_6H_2(C_6H_4\text{-}Cl\text{-}4)I]^+$ cation in compound **4** (**Table 4**). The largest difference between the contacts among the three-center HaB is found in the structure of compound **5** (0.335 Å, **Table 4**), and the smallest in the structure of compound **3** (0.249 Å). The values of the C–I···Cl angles confirm that iodine forms contacts with two chlorine atoms through two σ-holes, i.e., the iodine atom is bound bidentately with one $[PtCl_4]^{2-}$ anion.

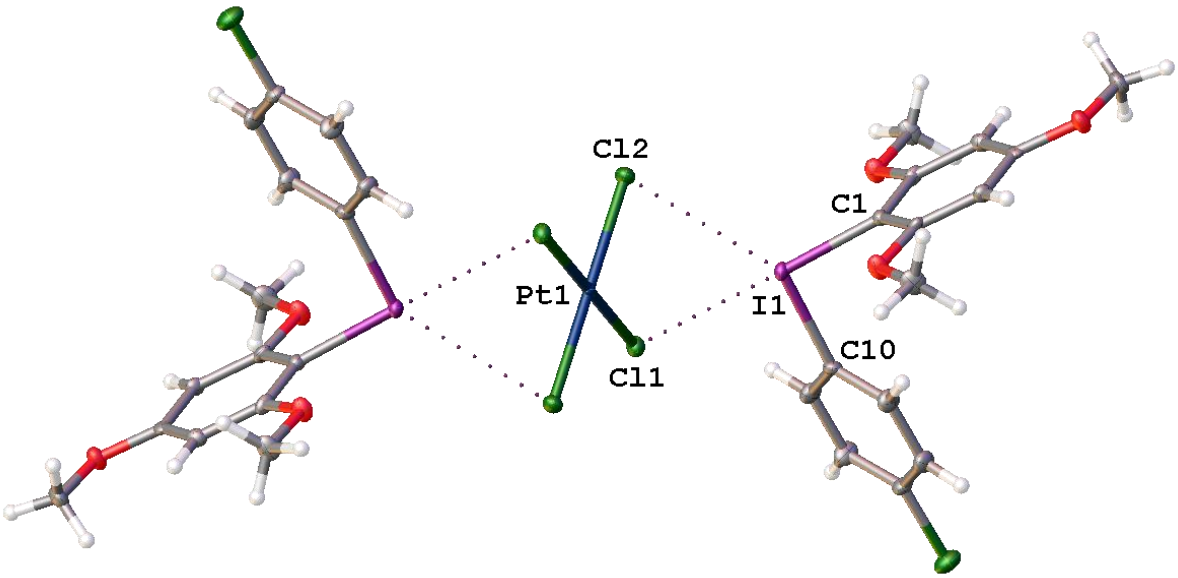


Fig. 37 *Halogen bonds in the structure of compound* ***4***

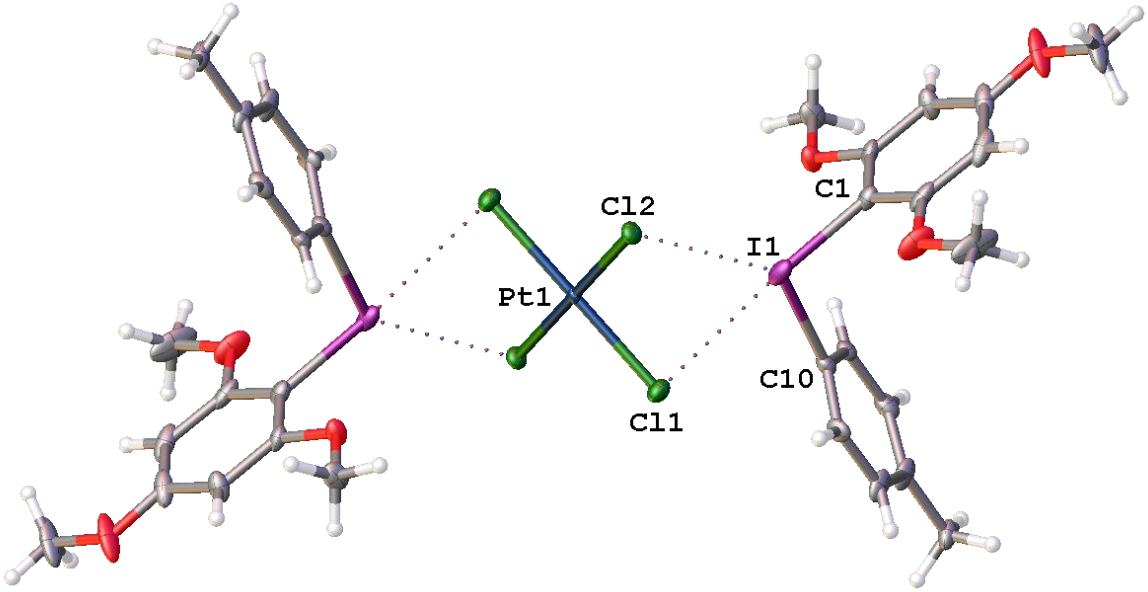


Fig. 38 *Halogen bonds in the structure of compound* ***5***

The literature describes structures containing hypervalent iodine(III) with a three-center halogen bond μ_2-I···(X,X), which is formed through two σ-holes. In particular, examples of contacts with O,O-nucleophiles (polyesters) with 5 or more spacer atoms are known (**Figure 39.A**) [115]. Similar contacts are observed for 18-crown-6 adducts with $(Ar^1Ar^2I)(BF_4)$ salts (**Figure 39.B**) [116–118]. In the latter structures, two oxygen atoms form short contacts with the iodine atom and are separated by a five-atom spacer ($CH_2CH_2OCH_2CH_2$), in which the oxygen atom falls between the iodine σ-holes and forms a much longer contact.

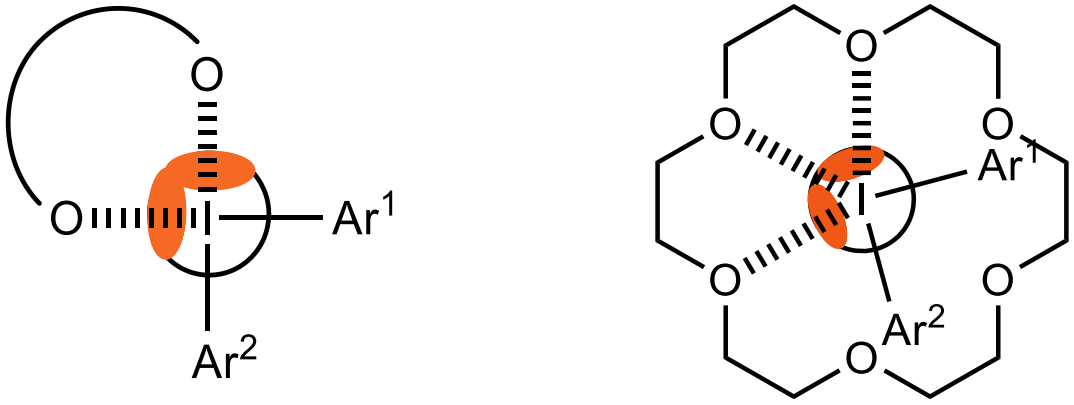


Fig. 39 *Polydentate mono- and bifurcate halogen bonds with participation of hypervalent iodine(III) described in the literature*

The closest analogues of the compounds obtained in this work, which also contain the I···(X,X) contact of iododonium cations with fragments of the *cis*-X_2[M] type, are halobismuthates of the composition $(Ph_2I)_4[Bi_2X_{10}]$ (X = Br, I) [60]. In these systems, two I···X bonds and two C–I bonds have a nearly square-planar organization.

In this section, we have shown that diaryliodonium cations form short I···Cl and I···Pt contacts with the $[PtCl_4]^{2-}$ anion, which, in accordance with geometric criteria, can be assigned to HaB. The formation of HaB with the participation of a metal center as an acceptor and an iodine(III) compound as a HaB donor was shown for the first time. Due to the presence of several HaB acceptor centers in the tetrachloroplatinate anion and two donor centers (two σ-holes) at the diaryliodonium iodine atom, several types of supramolecular organization of salts are possible: heterotrimers based on four-center trifurcate HaB μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) in structure **6**; heterotrimers based on the three-center HaB μ_2-I···(Cl,Cl) in structures **3–5**; infinite chains based on the two-center HaB I···Cl and iodine HaB with the π-system of the phenyl ring of the diphenyliodonium cation in structure **3**.

3.3 Theoretical investigation of structures $(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ and $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$[2]

Short contacts in systems **1·FIB** and **2–6** were studied by quantum chemistry methods using the density functional theory (DFT) with the theory level ωB97XD/DZP-DKH (for **1·FIB** and **2**) and PBE0/def2-TZVP (for **3**, **4**, **5**, **6**) and subsequent topological analysis of the electron density distribution using the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) approach [31]. For **3–5**, we also analyzed the NCI indices with the visualization of contacts by constructing isosurfaces of the reduced density gradient (sign $\lambda^2\rho$, derivative of the electron density function) between the interacting groups.

For 1,4-diiodotetrafluorobenzene, iodomethylenetriphenylphosphonium cation and iodonium cations, the molecular surface electrostatic potential (MEP) was calculated. For 1,4-diiodotetrafluorobenzene and iodomethylenetriphenylphosphonium cation, as expected, on the surface of the electrostatic potential, one maximum is found opposite the C–I bonds of 32 and 85 kcal/mol, respectively (**Figure 41**). For iodonium cations, MEP is calculated at three points (on σ-holes **a**, **b** and **c** between them, **Figure 40**), the values of which are given in Table 5. It should be noted that due to the total positive charge, the MEP of phosphonium cations in **3–6** is positive in any point on the surface, even in the region of localization of electron pairs of the iodine atom. The MEP value between two σ-holes (point **c**) is also quite large, which explains the lower directivity of the HaB with the participation of iodonium cations compared to the HaB of neutral donors (for example, 1,4-FIB). Electrostatic potentials on σ-holes for iodonium salts are expectedly maximum, followed by iodomethylenetriphenylphosphonium cation and 1,4-diiodotetrafluorobenzene.

Among iodonium cations, the maximum potential at σ-holes is realized for diphenyliodonium in compound **3**, which is due to the absence of substituents in the aryl rings, that in other cases lower the electrostatic potential due to the overlap of the σ* orbital of C–I bond with the rich electron density π-system of trimethoxyphenyl rings.

[2] Theoretical calculations were made by A.S. Novikov for **1·FIB** and **2** and Bartomeu Galmés and Antonio Frontera for **3–6**. A description of the calculation methods used and a detailed discussion of the results are given in [59,88].

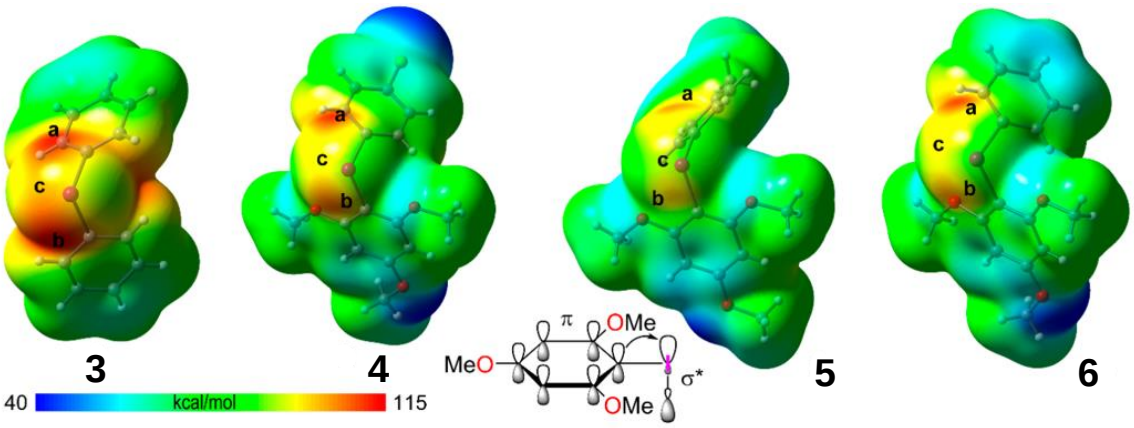


Fig. 40 *Electrostatic potential surfaces of iodonium cations for compounds **3–6***

Compound	**a**	**b**	**c**
3	115.5	112.9	102.9
4	109.2	102.9	95.4
5	102.3	96.0	87.9
6	108.6	99.1	91.6

Table 5. *Molecular electrostatic potential values (kcal/mol) for iodonium cations in the structures of compounds **3–6** at points **a-c** (**Figure 40**)*

Figure 41 shows the MEP surface for the tetrachloroplatinate anion. Based on the data obtained, it can be concluded that due to the presence of a negative electrostatic potential in the tetrachloroplatinate anion, this anion can act as a halogen bond acceptor with its entire surface. However, even in this case an anisotropy of the potential distribution is observed. In the position of the σ-hole of the acceptor, the potential is the least negative, and the values on the electron density belt of chlorine atoms and on the metal atom are relatively close and larger in absolute value, which is evidence of the similar nucleophilicity of these centers.

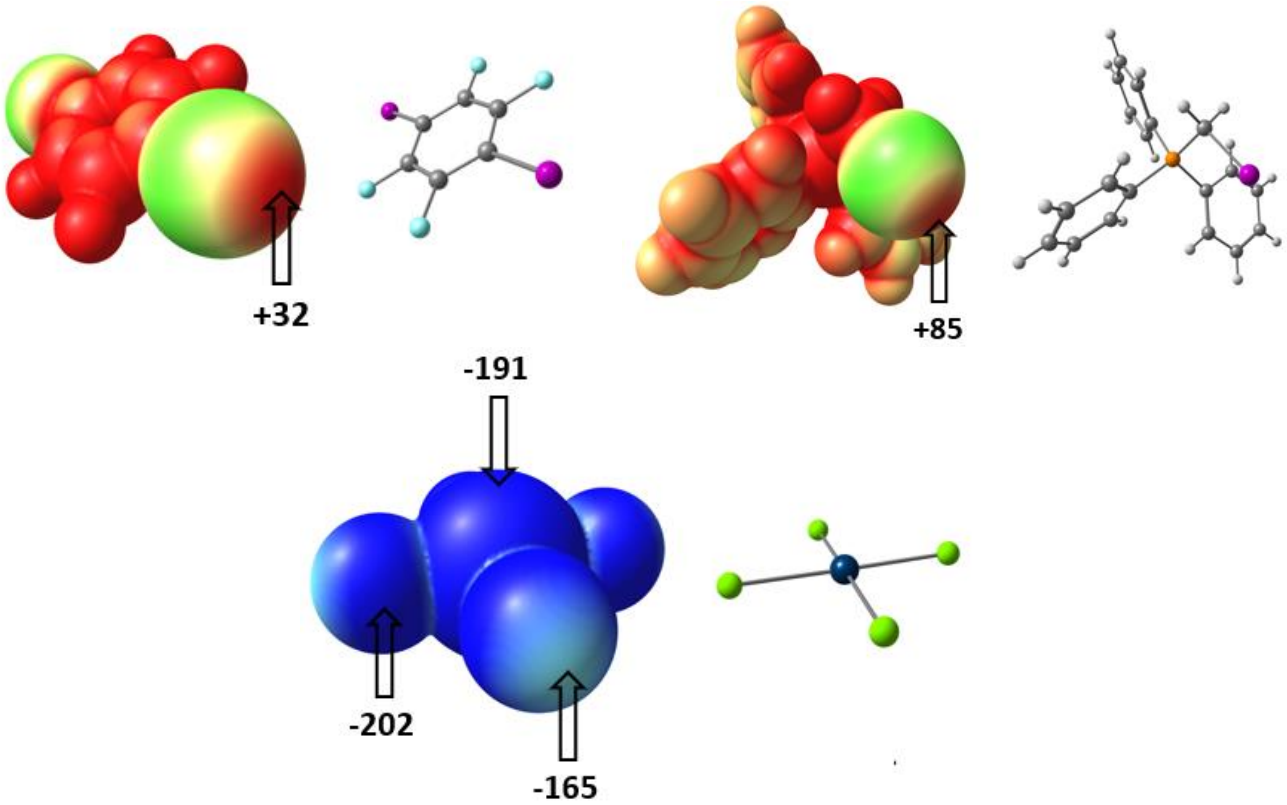


Fig. 41 *Electrostatic potential surfaces for 1,4-diiodotetrafluorobenzene, iodomethylenetriphenylphosphonium and tetrachloroplatinate*

For the structures of all compounds, bond critical points were analyzed using QTAIM. Figure 42 shows the visualization of intermolecular non-covalent interactions for the structures of compounds **1·FIB** and **2**. The contour diagrams show the bond critical points (3, –1) (blue dots) on the bond paths, the nuclei critical points (3, –3) (light brown dots). Low values of electron density (0.008 – 0.023 a.u.), positive Laplacian values (0.026 – 0.057 a.u.) and values of density gradient close to zero (0.000 – 0.001 a.u.) are typical for non-covalent interactions involving halogens [119–121]. The energy of intermolecular interactions, based on the correlations given in the literature [35] for non-covalent interactions involving iodine, is estimated at 1.7 – 6.4 kcal/mol (**Table 6**).

Contact	$\rho(\boldsymbol{r})$	$\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$	λ_2	H_b	V(**r**)	G(**r**)	E_{int}[a]	E_{int}[b]
				1·FIB				
I1···Cl2	0.008	0.026	–0.008	0.001	–0.004	0.005	1.7	2.1
I1···Cl1	0.023	0.057	–0.027	0.000	–0.015	0.015	6.4	6.3
				2				
I1···Cl1	0.011	0.032	–0.013	0.001	–0.006	0.007	2.6	2.9

[a] E_{int} = 0.68(-V(**r**)) [35] (correlation found for non-covalent interactions involving iodine)

[b] E_{int} = 0.67G(**r**) [35] (correlation found for non-covalent interactions involving iodine)

Table 6. *The values of the electron density $\rho(\boldsymbol{r})$, Laplacian $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$, eigenvalues λ_2, electron density H_b, potential V(**r**) and kinetic energy G(**r**) at critical bond points (3, –1) of intermolecular contacts I···Cl for structures of compounds **1·FIB** and **2***

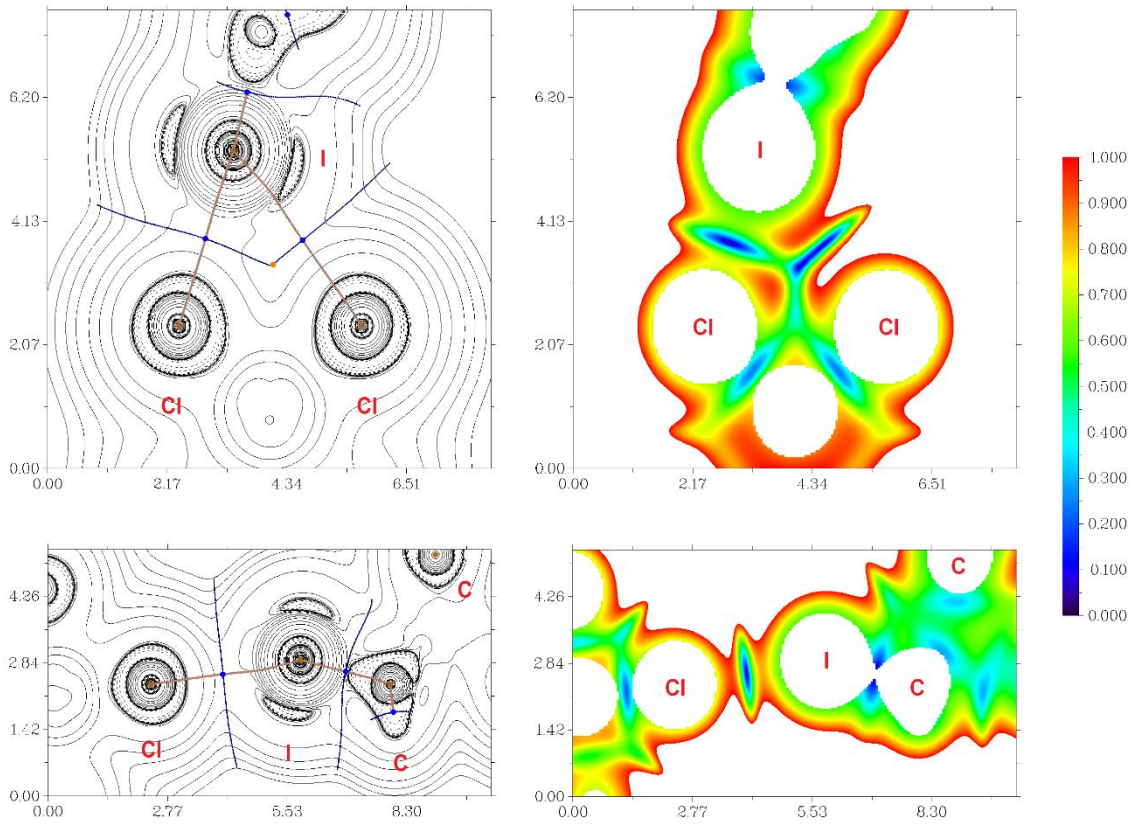


Fig. 42 *Laplacian contour diagram of the electron density $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$ for the structures of compounds **1·FIB** (top) and **2** (bottom). Bond paths and zero flow surfaces (left), density gradient map (right)*

This analysis of the bond critical points for the structures of compounds **3–6** is more complicated due to the multicenter interactions in these structures. QTAIM analysis of bond critical points and bond paths, NCI analysis with visualization of contact isosurfaces, and calculation of

binding energies for HaB-based dimers in structures **3–6**, including two types of dimers presented in structure **3**, were performed.

Table 7 presents the main characteristics of the critical connection points for the respective structures. The values of electron density and Laplacian at critical points also correspond to typical values for weak non-covalent interactions. However, the absolute values of energy characteristics (3.17 – 6.98 kcal/mol) are higher than for compounds **1·FIB** and **2** (**Table 7**).

Compound	Contact	ρ	$\nabla^2\rho$	V(**r**)	G(**r**)	E_{dis}
3	I1···Cl1	0.0229	0.0458	–0.0113	0.0114	5.52
	I1···Cl2	0.0140	0.0346	–0.0065	0.0076	3.17
	I1A···Cl1A	0.0252	0.0489	–0.0130	0.0126	6.34
4	I1···Cl1	0.0257	0.0537	–0.0143	0.0139	6.98
	I1···Cl2	0.0151	0.0395	–0.0077	0.0088	3.76
5	I1···Cl1	0.0247	0.0521	–0.0136	0.0133	6.64
	I1···Cl2	0.0130	0.0350	–0.0064	0.0076	3.12
6	I1···Pt1	0.0223	0.0357	–0.0113	0.0101	5.52

Table 7. *The values of the electron density $\rho(\boldsymbol{r})$, Laplacian $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$, potential V(**r**) and kinetic energy G(**r**) at bond critical points (3, –1) of intermolecular contacts I···Cl for structures of compounds **3–6***

According to the results of the QTAIM analysis, each HaB is characterized by the presence of a bond critical point and a bond path connecting the I atom with Cl (for **3–5**) or Pt (for **6**). The analysis also showed the existence of auxiliary hydrogen bonds (HB) in dimers **3** (with a two-center HaB) and **6**. Despite the fact that HB were not detected in dimers **4** and **5**, NCI analysis showed the existence of contacts between the H atoms of the aryl fragment and the Cl atoms of the anion, which corresponds to a weak attractive interaction. The binding energies estimated for all dimers (–142.8 – –157.0 kcal/mol) are large in modulus and negative; the lowest energy was found for dimer **5**, which also agrees with the lowest MEP value in the σ-hole region in this series of cations. It should be noted that the most directed HaB (see parameters in Table 4) is formed in structures **4** and **5** along the [2,4,6-$(MeO)_3C_6H_2$–I]$^+$ bond axis and this also agrees with the MEP analysis data (**Table 5**).

A comparison of the parameters obtained from the QTAIM and NCI analysis shows that the relatively strong HaB (blue isosurfaces in NCI visualization) in these systems have larger values of ρ

and its Laplacian ($\nabla^2\rho$) compared to the weaker and less directed HaB I···Cl (green isosurfaces in NCI imaging) (**Figure 43** and **Table 7**).

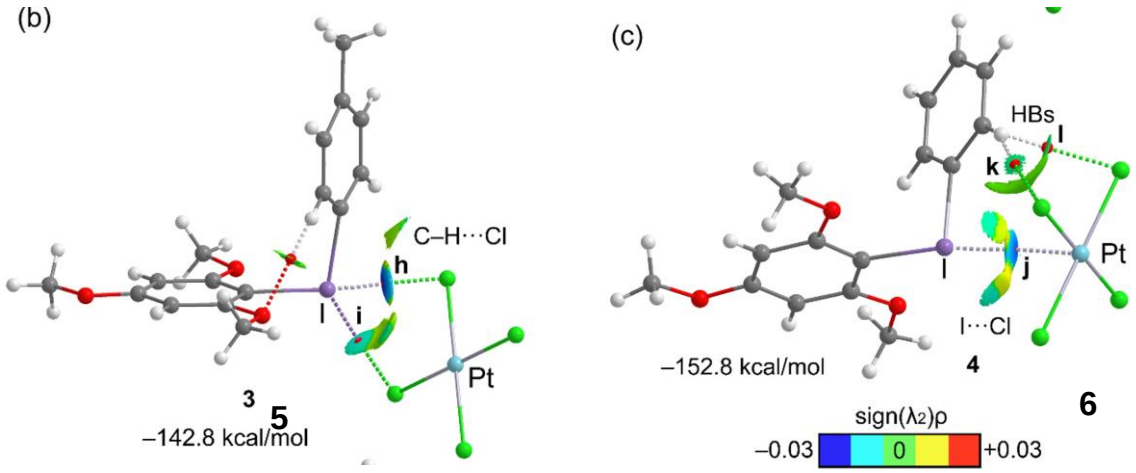


Fig. 43 *Overlay of bond critical points and bond paths of QTAIM to the NCIplot surface for* ***5*** *and* ***6****. Bond critical points are shown in red. Color scale NCIplot −0.03 (blue) < sign(λ_2)ρ < 0.03 (red)). The reduced density gradient (RDG) of the isosurface is 0.4. The cutoff for a noncovalent contact is ρ = 0.04 a.u.*

Large values of all QTAIM parameters (ρ, $\nabla^2\rho$ and Vr and Hr energy densities) for more directed I···Cl contacts in compounds **3–5** as compared to I···Pt contact parameters in **6** indicate that HaB I···Cl is generally stronger than HaB I···Pt. In compound **6**, according to the NCI analysis, there was observed the formation of weak I···Cl contacts (green isosurfaces between the I and Cl atoms) (**Figure 43**).

Thus, the data of quantum-chemical calculations confirmed the existence and non-covalent nature of all HaB identified on the basis of the analysis of X-ray diffraction. The type of contacts is confirmed: all discussed interactions are related to the HaB. The relationship between the directivity and the relative length of the contact with the parameters obtained on the basis of quantum chemical calculations is demonstrated. Thus, for compounds **3–6**, the formation of the strongest and most directed HaB I···Cl corresponds to the participation of the $[Ph_2I]^+$ specie with the largest σ-hole (the largest value of MEP) as a donor.

3.4 Crystal structures of $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ and $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$

The Cambridge Crystallographic Database contains 40 crystal structures with I···N≡C–M (M – any metal) contact, which correspond to HaB according to IUPAC geometric criteria. There are only three involve $[Ni(CN)_4]^{2-}$ and one with $[Pd(CN)_4]^{2-}$. All I···N contacts are formed by monovalent iodine as part of neutral molecules or cationic forms. At the same time, there are no structures with a halogen bond between iodine(III) and the nitrogen atom of the coordinated to the metal cyanide anion.

The crystal structures of $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$ (**1a**) and $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ (**1b**) (**Figures 44, 45**) are isomorphic and represent infinite one-dimensionally periodic chains formed through the HaB, in which bidentate 90°-orienting HaB donors $[Ph_2I]^+$ form heterotetrameric cycles with tetradentate 90/180°-orienting $[M(CN)_4]^{2-}$ acceptor tectons located at shared chain vertices. Structure-determining contacts I···N are formed between I atoms of iodonium cations and N atoms of cyanide ligands.

This structural motif differs from that observed for $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ (**3**) and that described in the literature for $(Ar_2I)[AuCl_4]$ [40]. This is apparently due to the difference in interatomic distances between *cis*-N_2 and *cis*-Cl_2 nucleophilic centers for tetracyanometallates and tetrachlorometallates, as well as differences in the distribution of electron density on the atoms of the corresponding anions.

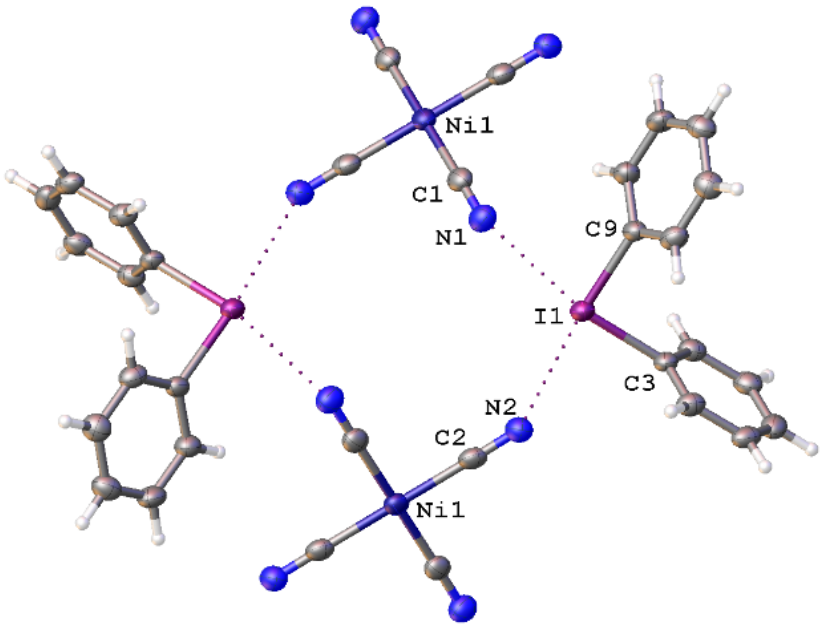


Fig. 44 *Halogen bonds in structure* ***1a***

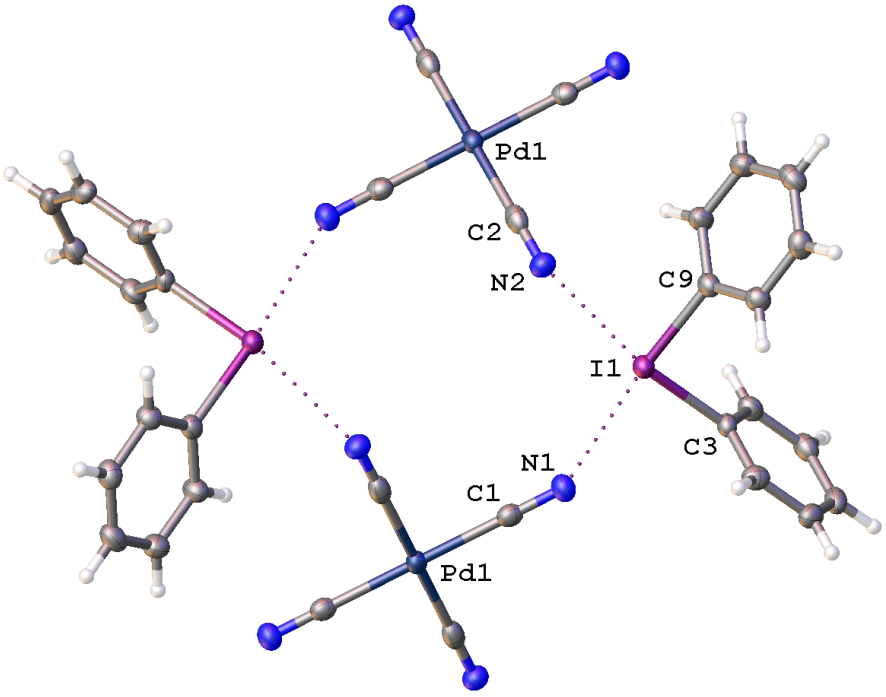


Fig. 45 *Halogen bonds in structure **1b***

Analysis of structure-determining contacts I···N. A convenient tool for identifying and visualizing short contacts is the analysis of Hirshfeld surfaces. For structures **1** and **2**, such an analysis was carried out for the $[Ph_2I]^+$ cation and $[Ni/Pd(CN)_4]^{2-}$ anions (**Figure 46**). Wide red areas in the figure correspond to the formation of contacts between iodine and nitrogen atoms and are in good agreement with the calculated R_r values (in the range of 0.81 – 0.84) for I···N interactions, and also confirm the important role of these short contacts in determining the features of the crystal structure of salts. The C–I···N angles are close to straight (from 167 to 175°), which confirms the correct assignment of the contacts to the HaB. The I···N≡C angles lie in the range of 132–149°, and this orientation of the contacts corresponds to an intermediate one between that expected for the interaction involving the lone pair of the nitrogen atom and interaction with π-electrons of the C≡N group as HaB acceptors (angles 180 and 90°, respectively).

Compound	C–I···N≡C	*d*(I···N), Å	R_r[a]	∠(C–I···N), °	∠(I···N≡C), °
1a	C3–I1···N1≡C1	2.884(4)	0.82	167.03(11)	132.9(4)
	C9–I1···N2≡C2	2.948(3)	0.84	174.81(13)	149.4(4)
1b	C3–I1···N1≡C1	2.871(6)	0.81	168.96(16)	131.6(5)
	C9–I1···N2≡C2	2.915(5)	0.83	175.1(2)	148.5(5)

[a]R_r – normalized distance equal to the ratio of the distance d(I···N) to the sum of the van der Waals Bondi radii [27] of the indicated atoms.

Table 8. *HaB parameters for structures **1a** and **1b***

It is important to compare and reveal the differences between the supramolecular organization of the structures of teracyanometalates **1a** and **1b** and tetrachloroplatinate $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ (see Section **3.2**) [59] or -aurate $(Ph_2I)[AuCl_4]$ [40]. The *cis*-N atoms in the anions of salts **1a** and **1b** are bonded to two different iodine atoms via two-center HaB, while the *cis*-Cl atoms in $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ and $(Ph_2I)[AuCl_4]$ are bidentately bonded to the same atom iodine. The realized supramolecular synthons are shown in Figure 46 (**H** in $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ and **F** and **G** in $(Ph_2I)[AuCl_4]$, respectively). Similar bidentate (and bifurcate) [3] HaB are also formed with other diaryliodonium cations and anions $[PtCl_4]^{2-}$ and $[AuCl_4]^-$ [40,59].

[3] Here we propose to use the terminology generally accepted in coordination chemistry, according to which, in the application to the HaB, the terms monodentate, bidentate, tridentate… are used for donor/acceptor tectons of the HaB, and the prefixes mono-, di-, tri- refer to the number of electrophilic/nucleophilic centers (atoms) in a tecton. A tecton is monodentate, bidentate, tridentate if it contains one, two, three atoms of monovalent iodine and each of them has one σ-hole. At the same time, having two σ-holes (electrophilic centers), Ar_2I^+ in the **E**–**G** systems (**Figure 46**) binds bidentately with each of the anions.
The terms two-center binding and bifurcation (three-center binding) in supramolecular synthons based on one σ-hole mean the binding of a given σ-hole to one or two nucleophilic centers, respectively.

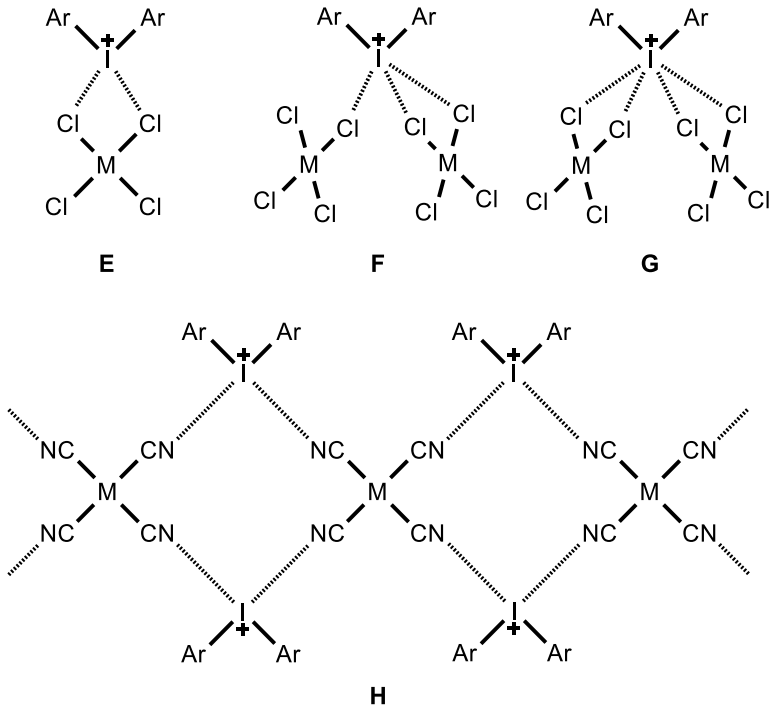


Fig. 46 *Schematic representation of HaB in two-center (**E**, **F**-left, **H**) and bifurcated **F**-right and **G**) supramolecular synthons formed in crystal structures between the diaryiodonium cation $[Ar_2I]^+$ and anions of tetrachloro- or tetracyanometallates (M^{n+} = Au^{3+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}). Each iodine atom of the $[Ar_2I]^+$ cation binds to the corresponding anion mono- (**H** and **F**) or bidentately (**E–G**)*

This observation suggests that the formation of a bifurcate synthon, as well as the nature of binding – mono- or bidentate, are determined by the structure of the anion. The difference may be related to the distances between two *cis*-N atoms and two *cis*-Cl atoms of the corresponding anions. That distance is 4.19 – 4.37 Å in $[Ni(CN)_4]^{2-}$ and 4.36 – 4.55 Å in $[Pd(CN)_4]^{2-}$, whereas it is 3.22 – 3.31 Å in $[PtCl_4]^{2-}$ and 3.20 – 3.25 in $[AuCl_4]^-$. The formation of a bifurcate HaB [40], as well as bidentate bonding with respect to one anion, requires a close arrangement of three interacting atoms.

The possibility of the formation of one or another synthon can also be related to the difference in the electron density distribution and its anisotropy for nitrogen and chlorine atoms in the corresponding tetracyano- or tetrachlorometallate anions. The surface electrostatic potential (MEP, see Section **3.3**) on the chlorine atoms of the $[PtCl_4]^{2-}$ [59] and $[AuCl_4]^-$ [40] anions is negative over the entire surface of the atom, which corresponds to the anionic nature of the particle, but the region of a more pronounced negative potential corresponds to belt located orthogonally to the M–Cl bond, and opposite this bond is the least negative region of the potential (σ-hole). In tetrachlorometallates, the negative potential belt on the chlorine atom is the region of preferential binding as an HaB acceptor from the point of view of the electrostatic criterion. This is probably why the I···Cl–M angle in the

two-center synthon tends to values less than 120° [59], in which case the iodine atom is close to another chlorine atom of the tetrachlorometallate anion, which promotes the formation of a bifurcate synthon (or bidentate bonding with respect to one anion, if two σ-holes of the iodine atom are involved in the interaction with the anion). For nitrogen atoms as the part of tetracyanometallates, the region of the highest electron density is located on the continuation of the M–CN bond. Therefore, one should expect the formation of the strongest I···NC–M interaction with a σ-hole exactly at the continuation of the M–CN bond (with the involvement of the lone pair of electrons of the nitrogen atom). The calculation of the electron distribution function (ELF, see below) confirmed the involvement of the lone pair of electrons of the nitrogen atom in the formation of HaB. When the direction of the HaB is set by binding to the lone pair of the nitrogen atom, the iodine atom is distanced from other nitrogen atoms of the same tetracyanometallate anion, which contributes to the formation of a two-center synthon and monodentate, with respect to one anion, binding.

Thus, in this section, there was shown that the structure-directing contact in isomorphic salts **1a** and **1b** is the two-center HaB I···N. Due to halogen bonding, infinite one-dimensional periodic chains are formed, in which bidentate 90°-orienting $[Ph_2I]^+$ HaB donors form heterotetrameric cycles with tetradentate 90/180°-orienting $[M(CN)_4]^{2-}$ acceptor tectons. The structural motif of diaryliodonium salts of tetracyanometallates differs from that known for diaryliodonium salts of tetrachlorometalates. This may be rationalized by the difference in interatomic distances between nucleophilic centers and differences in the distribution of electron density on the atoms of the corresponding anions.

3.5 Theoretical investigations of strutures $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$ and $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$[4]

The nature of non-covalent interactions in structures **1a** and **1b** was studied by quantum chemistry methods using the DFT theory with the M06/def2-TZVP functional. Model supramolecular clusters are based on coordinates obtained using single crystal XRD data.

The surface electrostatic potential (MEP) was calculated for neutral clusters $(Ph_2I^+)_2\cdot(M(CN)_4^{2-})$ (M = Ni, Pd), in which one anion forms two HaB with two cations (**Figure 47**). The I atoms exhibit noticeable positive local maxima (corresponding to σ-holes, 45 – 50 kcal/mol), while the N atoms of the cyanide groups contain local minima (from –75 to –90 kcal/mol). Accordingly, the formation of endless chains of the composition $((Ph_2I^+)_2\cdot(M(CN)_4^{2-}))_\infty$ (M = Ni, Pd) is advantageous from the electrostatic binding point of view.

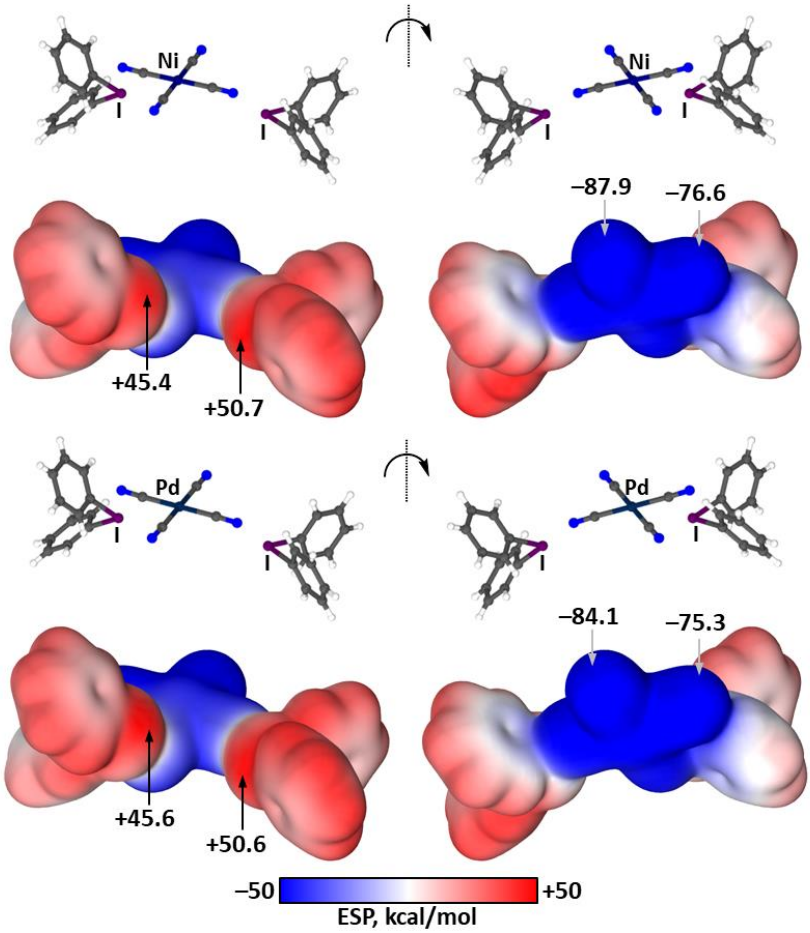


Fig. 47 *MEP (in kcal/mol) deposited on a van der Waals surface with $\rho(\mathbf{r}) = 0.001$ e/bohr^3 for neutral systems $(Ph_2I^+)_2\cdot(M(CN)_4^{2-})$ (M = Ni, Pd)*

[4] The calculations were carried out by D.M. Ivanov, a full calculation description and used methods are presented in the article [133]

The existence and non-covalent nature of the C–I···N contacts were confirmed based on the topological analysis of the electron density distribution within the framework of the QTAIM approach followed by NCI analysis of the reduced density gradient (RDG). These calculations were carried out for model heterotetramer clusters $(Ph_2I^+)_2 \cdot (M(CN)_4^{2-})_2$ (M = Ni, Pd), which can be considered as the simplest supramolecular structural unit (**Figure 48**, **Table 9**).

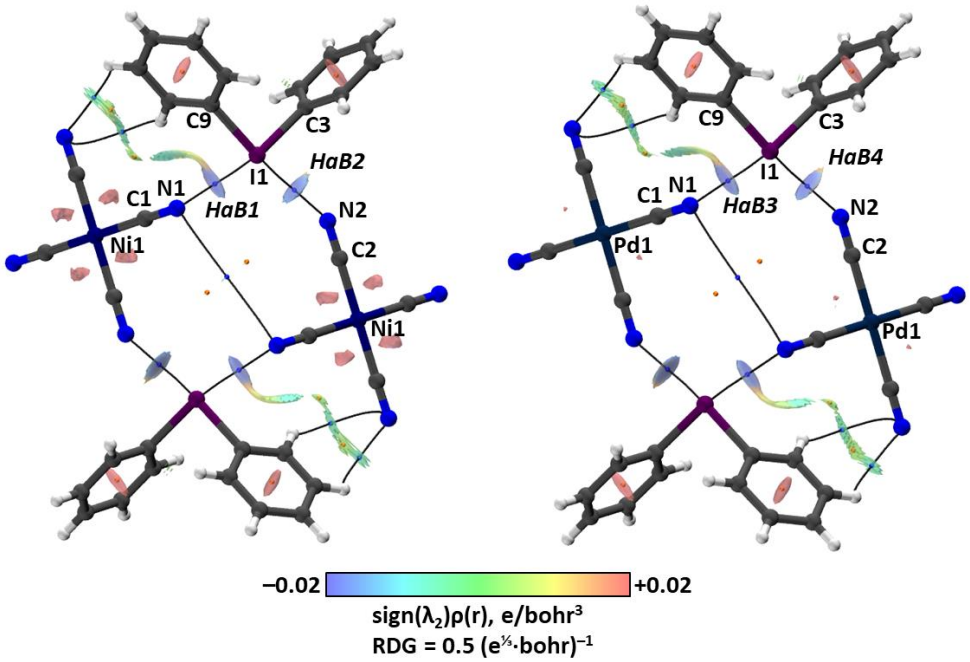


Fig. 48 *Visualization of QTAIM and NCI analysis results for* $(Ph_2I^+)_2 \cdot (M(CN)_4^{2-})_2$ *clusters (M = Ni (left); Pd (right)). Blue dots correspond to (3; –1) bond critical points, orange dots (3; +1) to cycle critical points, bonding paths are shown by black lines. For non-covalent interactions, RDG = 0.5* $(e^{⅓} \cdot bohr)^{-1}$*, transparent surfaces are colored from blue* $(sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r}) = -0.02\ e/bohr^3)$ *to red* $(sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r}) = +0.02\ e/bohr^3)$

Compound	Contact	BCP	sign(λ_2)ρ(r)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	G(**r**)	V(**r**)	H_b
1a	C3–I1···N1	HaB1	–0.022	0.059	0.014	–0.014	0.000
	C3–I1···N2	HaB2	–0.020	0.055	0.013	–0.012	0.001
1b	C3–I1···N1	HaB3	–0.023	0.060	0.015	–0.014	0.001
	C3–I1···N2	HaB4	–0.021	0.058	0.014	–0.013	0.001

Table 9. *Parameters for (3, –1) critical points (BCP) (electron density multiplied on λ_2 sign – sign(λ_2)$\rho(\mathbf{r})$ in e/bohr^3, electron density Laplacian $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ in e/bohr^5, density of local electron energy H_b, local potential energy density V(**r**), local electron kinetic energy density G(**r**) in hartree/bohr^3) for C–I···N contacts in $(Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-})_2$ (M = Ni, Pd) model clusters*

The QTAIM analysis showed the presence of bond critical points (3, –1) (BCP) between the iodine atoms and the N atoms of the cyanogroup of the tetracyanometallate anions. Negative values and small values of sign(λ_2)ρ(**r**) in BCP confirmed the attractive and noncovalent nature of interactions [34]. Also, their non-covalent nature is confirmed by the positive value of the electron density close to zero (0.000–0.001 hartree/bohr^3) and the balance of the Lagrangian of the kinetic energy G(**r**) and the potential energy density V(**r**) (–G(**r**)/V(**r**) > 1) at critical coupling points [122]. Surfaces RDG = 0.5 $(e^{⅓}{\cdot}бор)^{-1}$ with negative values of sign(λ_2)ρ(**r**) surround I···N BCP, also confirming the existence of the HaB.

Additional tools were used to confirm the nature of the contacts. Projections of the electron localization function (ELF) were built in relation to the bond critical points and bond paths determined on the basis of QTAIM for I···N contacts (**Figure 48**). In all cases, the I···N bond path passes through the ELF weakening region (σ-hole) and between the ELF strengthening regions (corresponding to lone pairs and electron pairs shared with the C atom) for atom I, and also through the region corresponding to the location of the lone pair electrons of the nitrogen atom of cyanide. The observed pattern confirms the philicity of the interacting atoms in the HaB [123–125]. The region of the lone pair of electrons of the nitrogen atom is quite wide and this explains the possibility of a noticeable deviation of the angle I···N≡C from 180°. A more precise (taking into account the sp-hybridization) direction of N1 to the σ-hole of the I1 atom in comparison with the direction of N2 to the σ-hole of I1 is consistent with the fact that the C3–I1···N1≡C1 contact is shorter than the C9– I1···N2≡C2.

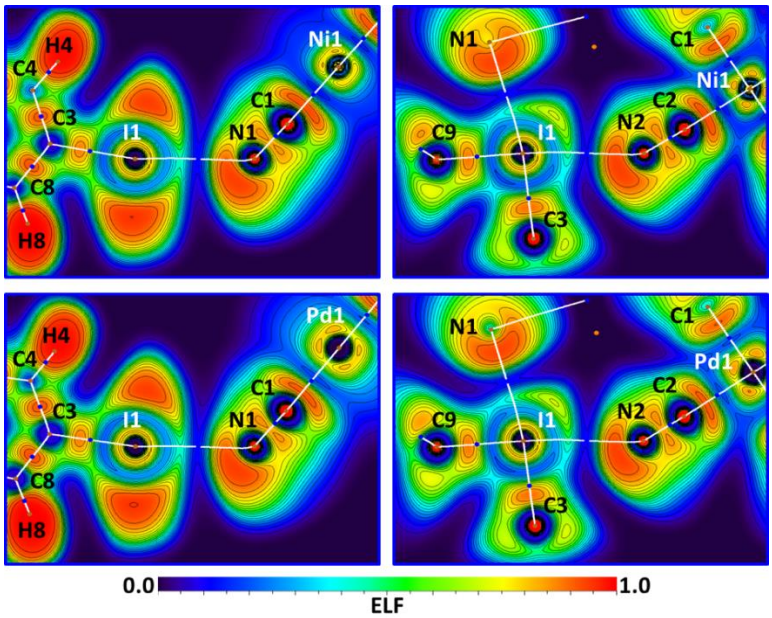


Fig. 49 *ELF visualization: bond critical points and bond paths for HaB C–I···N* $(Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-})_2$ *(M = Ni, top; Pd, bottom). Bond critical points (3, –1) are shown in blue; nulcei critical points (3, –3) - brown; cycle critical points (3, +1) - orange; bond paths - white lines*

The philicity of the atoms that form the HaB is confirmed by the analysis of the order of arrangement of the electron density (ED) and electrostatic potential (ESP) minima along the I···N bond path (**Figure 50**). The ESP minimum is shifted to the nucleophilic N atom, while the ED minimum is located closer to the electrophilic I atom in all cases, confirming the attribution of the considered interactions to HaB.

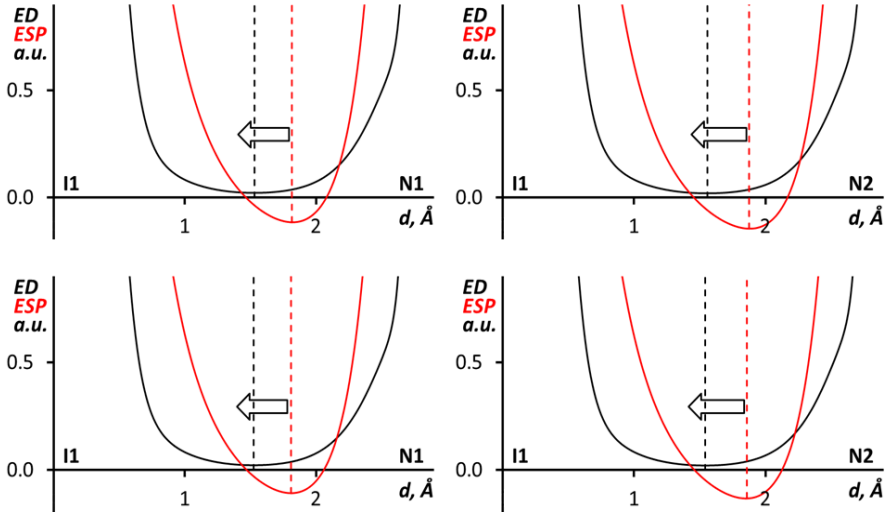


Fig. 50 *Profiles of ED (black line) and ESP (red line) along the I···N bond path for* $(Ph_2I^+)_2{\cdot}(M(CN)_4^{2-})_2$ *(M = Ni, top; Pd, bottom) model clusters*

Based on the data of quantum-chemical calculations, there were confirmed existence, non-covalent nature and there was made assignment to the HaB of the I···N contacts, which were identified on the basis of X-ray diffraction data analysis of salts $(Ph_2I)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd). Using several approaches, the philicity of the atoms involved in the formation of HaB was confirmed, the iodine atom is an electrophilic center, and the nitrogen atom is nucleophilic. It has been established that the formation of HaB occurs with the participation of the lone pair of the nitrogen atom.

3.6 Crystal structures of $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[M(CN)_4]$

Crystal structures of all studied diaryliodonium tetracyanometallates $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[M(CN)_4]$, where M = Ni, Pd, Pt; Ar = Ph, Tol, $4\text{-}FC_6H_4$, $4\text{-}(NO_2)C_6H_4$, $4\text{-}(CN)C_6H_4$ (**Tables 10, 13–16**), except for **6c**, are topologically constructed in a similar way. In these structures, tetracyanometallates act as tetradentate HaB acceptors, while diaryliodonium cations act as bidentate donors. However, unlike similar diphenyliodonium salts **1a** and **1b**, which give infinite chains (**Figure 25.A**) from heterotetrameric rings, there are formed heterooctameric halogen-bonded rings, which are organized into infinite two-dimensionally periodic pseudolayers (**Figure 25.C**). Despite the absence of crystal chemical isomorphism between the structures, this organization is conservative for all such salts. Also, the interlayer space of a number of structures contains solvent molecules (dichloromethane in **2c**, **5a** and **6a**, nitromethane in **5b**, **5c**), which do not participate in the HaB inside the pseudolayers. The crystal structure of compound **6c** has an insular organization (**Figure 25.B**), in which one tetracyanoplatinate anion forms a HaB with only two diaryliodonium cations. This structure is similar to the previously considered tetrachloroplatinates, however, in this case, HaB are not bifurcate: two cyanide ligands in the *trans*-position do not participate in the formation of HaB.

Iodonium cation	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$[Pd(CN)_4]^{2-}$	$[Pt(CN)_4]^{2-}$
$(Ph)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***2a***	**–**	***2c****
$(Tol)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***3a***	**–**	***3c***
$(4\text{-}FC_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***4a***	***4b***	**–**
$(4\text{-}(NO_2)C_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***5a****	***5b*****	***5c*****
$(4\text{-}(CN)C_6H_4)I^+(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)$	***6a****	***6b***	***6c***

Solvent molecules are enclosed between pseudolayers in crystal structures:
* – dichloromethane, ** – nitromethane.

Table 10. *Numbering scheme of obtained salts $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[M(CN)_4]$*

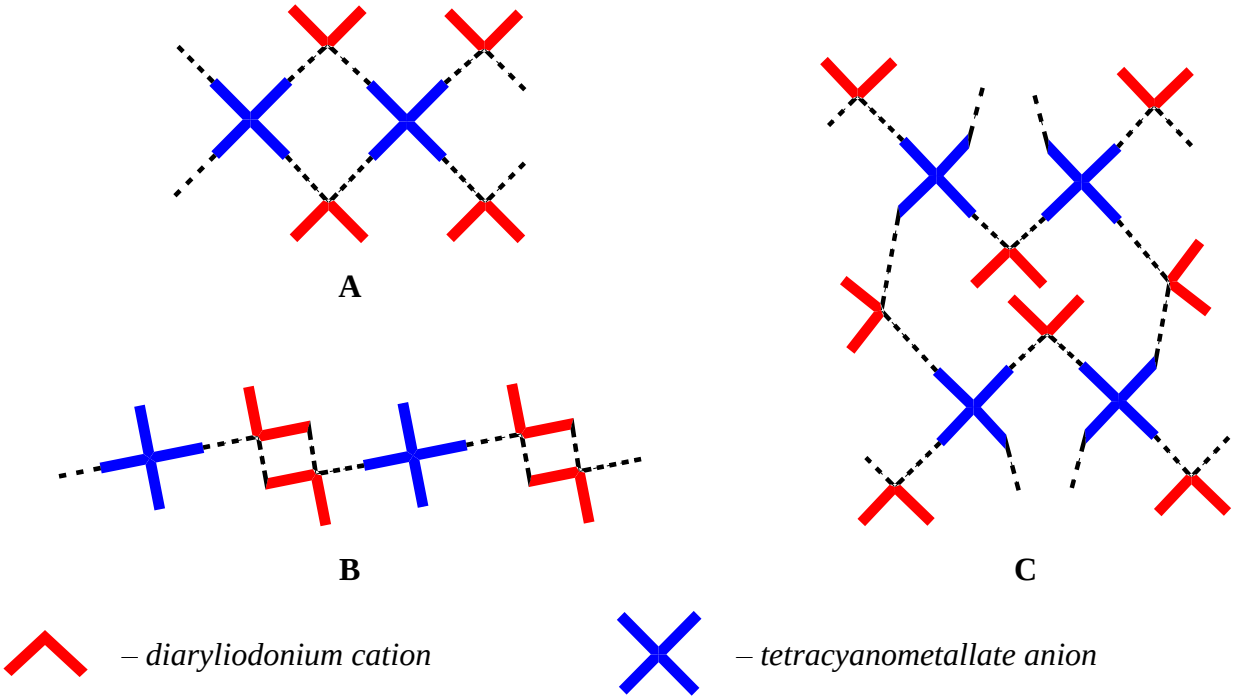


Fig. 51 *Scheme of halogen bonding for diphenyliodonium tetracyanometallates (**A**) and diaryliodonium species (ArI(2,4,6-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$))$_2$[M(CN)$_4$], where M = Pt, Ar = p-(CN)C$_6$H$_5$ (**B**) and general case (**C**)*

The pseudolayer topology and the fact that the planes of molecules inside the pseudolayers are twisted, leads to the substituent in the *para*-position of the iodonium cation is located above the plane of the square planar complex. That makes it possible of additional interactions between the metal center and this substituent. In structures **5a**, **5b** and **5c**, this fact leads to the implementation of an additional semicoordination interaction M···O between the oxygen atoms of the nitrogroup and the metal atoms of the complexes (**Table 11**). But since the molecular packing in these crystal structures is similar to the packing in structures without such interactions, it can be concluded that this interaction is not structure-forming.

Structure	d(M···O), Å	Σ_{vdW}(M,O), Å	R_r[a]
5a	3.06432(7)	3.15	0.97
5b	3.32797(3)	3.15	1.05
5c	3.436(2)	3.27	0.95

[a]R_r – normalized distance equal to the ratio of the distance d(M···O) to the sum of the van der Waals Bondi radii [27].

Table 11. *Short contact distances M···O for salts ((4-(NO$_2$)C$_6$H$_4$)I(2,4,6-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$))$_2$[M(CN)$_4$] (M = Ni, Pd, Pt)*

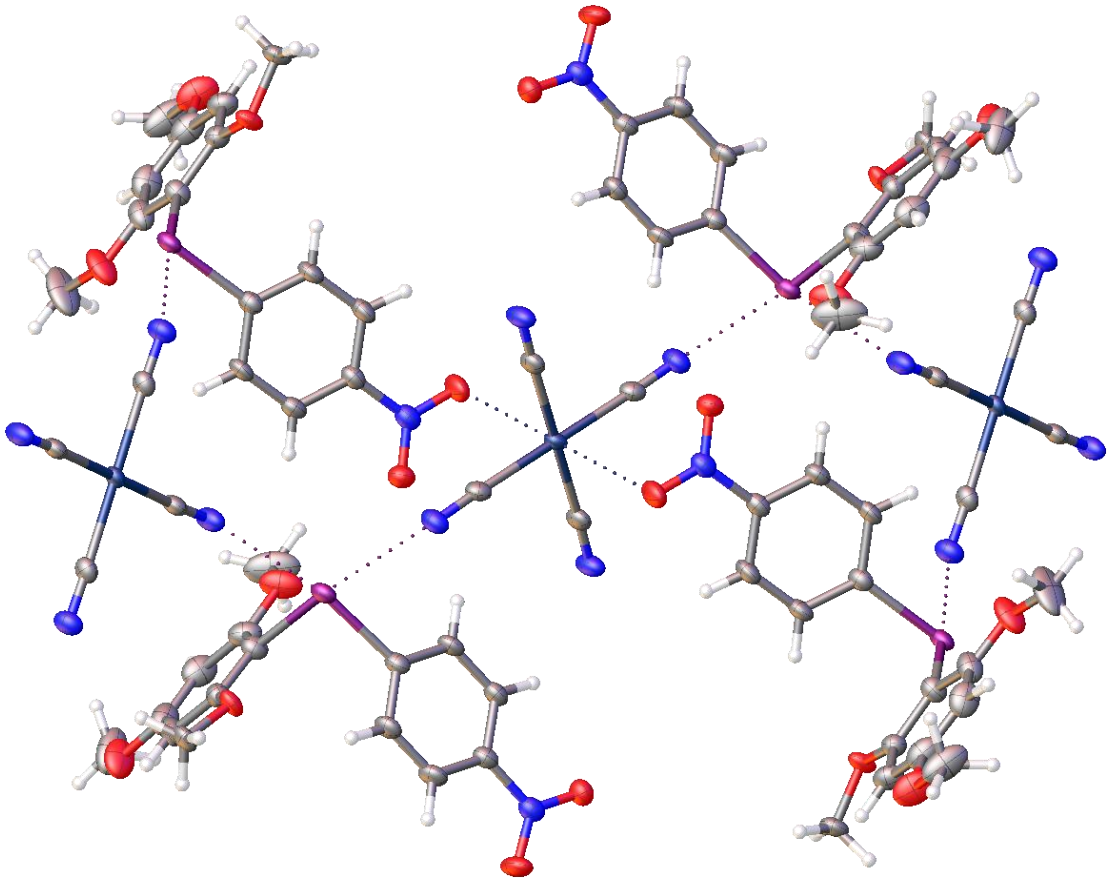


Fig. 52 *Semicoordination interaction between the nitro group and the metal center*

Consideration of structure-directing contacts C–I···N. To identify and evaluate the contribution of intermolecular contacts to the structure of (Ar^{1}IAr^2)$_2$[M(CN)$_4$] salts, an analysis of the Hirshfeld surfaces of the [M(CN)$_4$]$^{2-}$ anions would be carried out (**Figure 53**). The largest contribution to the formation of contacts with [M(CN)$_4$]$^{2-}$ is made by N···H (43.1 – 53.0%) and C···H (24.5 – 35.1%), which is associated with the presence of a large number of hydrogen atoms in the structure salts. The

next most important interaction is the N···I contact (4.9 – 11.0%), which have red regions on the surfaces (d_{norm}), and these regions correspond to the formation of short contacts between I and N atoms. The corresponding interatomic distances are less than the sum of van der Waals Bondi radii (Σ_{vdW}(I,N)). All other contacts have less contribution to the formation of Hirshfeld surfaces.

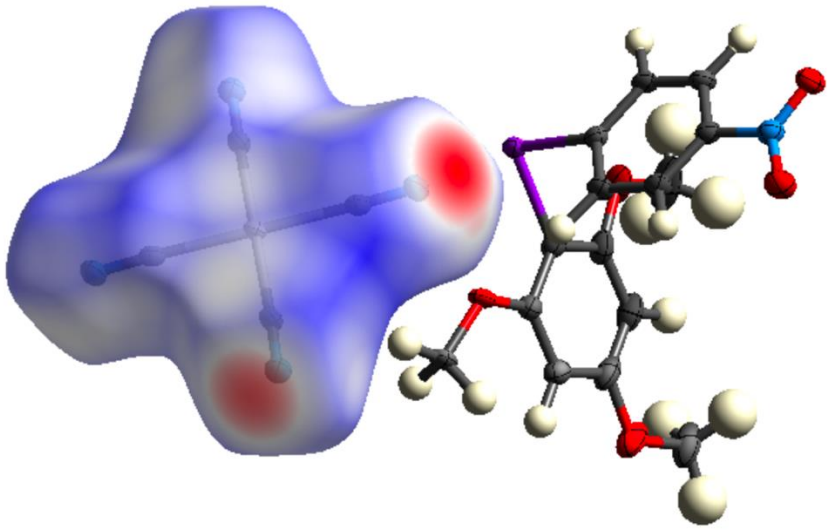


Fig. 53 *Visualization of the Hirshfeld surface (d_{norm}) for the $[Pd(CN)_4]^{2-}$ ion of compound **5b**. Red areas on the surface correspond to the formation of short contacts C–I···N*

Thus, all structures are characterized by the presence of an I···N contact between the I atom of the iodonium cation and the N atom of the CN^- ligand. The parameters of these contacts meet the HaB criteria as defined by IUPAC (**Table 12**). The I–N distances are in the range of 2.70 – 3.12 Å; the shortest contacts (2.703(6) – 2.768(3) Å; 77 – 78% of Σ_{vdW}(I, N)) are described for **3a**, **6a**, **5b**, and **3c**. Angles C–I–N (167 – 179°) tend to be straight.

Structure	Contact	d(I···N), Å	∠(C–I···N),°	∠(I···N–C),°
1a	C3–I1···N1–C1	2.884(4)	167.03(11)	132.9(4)
	C9–I1···N2–C2	2.948(3)	174.81(13)	149.4(4)
2a	C3–I1···N2–C2	2.8476(19)	171.53(7)	144.85(18)
	C9–I1···N1–C1	2.839(2)	175.38(7)	144.70(16)
3a	C3–I1···N2–C2	2.786(5)	167.6(4)	149.8(4)
	C10–I1···N1–C1	2.703(6)	170.9(2)	146.3(5)
	C3A–I1A···N2–C2	2.876(5)	175.9(4)	150.7(4)

	C10A–I1A···N1–C1	3.115(6)	177.8(3)	146.3(5)
4a	C3–I1···N2–C2	2.817(4)	170.95(12)	144.5(4)
	C9–I1···N1–C1	2.853(4)	177.30(12)	141.2(3)
5a	C3–I1···N2–C2	2.780(3)	168.46(13)	140.1(3)
	C9–I1···N1–C1	2.921(4)	168.88(10)	140.1(3)
6a	C3–I1···N2–C2	2.8776(16)	170.94(5)	132.96(14)
	C12–I1···N1–C1	2.7571(16)	168.24(6)	153.19(16)
1b	C3–I1···N2–C2	2.871(6)	168.96(16)	131.6(5)
	C9–I1···N1–C1	2.915(5)	175.1(2)	148.5.(5)
4b	C3–I1···N2–C2	2.819(3)	172.50(11)	142.4(3)
	C9–I1···N1–C1	2.850(3)	177.46(10)	146.0(2)
	C3A–I1A···N2A–C2A	2.801(3)	172.01(11)	146.5(3)
	C9A–I1A···N1A–C1A	2.856(3)	177.65(10)	131.4(2)
5b	C3–I1···N2–C2	2.768(3)	168.97(9)	138.7(3)
	C12–I1···N1–C1	2.931(3)	171.28(9)	136.6(2)
6b	C3–I1···N2–C2	2.777(2)	172.07(8)	151.28(19)
	C12–I1···N3–C3	2.874(2)	176.73(8)	138.41(16)
	C21–I2···N4–C4	2.8159(19)	174.87(8)	146.96(18)
	C28–I2···N1–C1	2.812(2)	171.54(7)	141.66(15)
2c	C3–I1···N2–C2	2.916(2)	169.40(8)	137.7(2)
	C9–I1···N1–C1	2.940(3)	172.59(8)	139.81(19)
3c	C5–I1···N1–C1	2.849(6)	173.00(19)	147.5(4)
	C12–I1···N2–C2	2.960(6)	174.34(19)	155.3(5)
	C21–I2···N4–C4	2.756(6)	172.6(2)	153.7(5)
	C28–I2···N3–C1	2.859(6)	176.72(19)	132.0(5)
5c	C3–I1···N2–C2	2.775(2)	168.75(8)	138.3(2)
	C9–I1···N1–C1	2.936(2)	171.43(8)	135.9(2)
6c	C10–I1···N2–C2	2.790(2)	173.05(9)	167.2(2)

[a] $R_{Bondi}^2 = d/\Sigma_{vdW}$; $\Sigma_{vdW}(I, N) = 3.53$ Å

Table 12. *Parameters of HaB in diaryliodonium tetracyanometallates*

The iodonium cation forms two-center HaB due to two σ-holes opposite the C–I covalent bonds. In 13 out of 14 structures, each iodonium cation forms two I···N HaB. In structure **6c**, the $[(4\text{-}NCC_6H_4)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)]^+$ cation is involved in the formation of one HaB I···N and one contact

I···κ^2(C,C) with an aromatic ring of another iodonium cation (distances d(I1···C13) = 3.425(4) Å and d(I1···C14) = 3.404(4) Å, Σ_{vdW}(I, C) = 3.68 Å; ∠(C3–I1–C13) = 158.01(8)° and ∠(C3–I1–C14) = 179.08(9)°).

In this section, we have shown that the crystal structure of salts $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt) is built on the basis of a HaB with the participation of a bidentate 90°-orienting HaB donor $[Ar^1IAr^2]^+$ and a tetradentate square-planar 90/180°-orienting HaB acceptor $[M(CN)_4]^{2-}$. Depending on the substituents in the iodonium cation, on the basis of HaB can be formed: 1) rectangular heterotetrameric clusters, which are further assembled into infinite chains by sharing two vertices occupied by the $[M(CN)_4]^{2-}$ anion for $[PhIPh]^+$ derivatives 2) heterooctameric halogen-bonded cycles, that are organized into infinite two-dimensionally periodic pseudolayers for salts $[ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2]^+$ and 3) insular trimers based on HaB for **6s**.

The structure-directing contacts in all considered salts are charge-controlled HaB I···N between the iodine atom of the iodonium cation and the nitrogen atom of the ligand CN^-. The observed structural motifs (**Figure 51**) differ from those previously described in Section **3.2** for the $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$ salt [59]. The difference can be associated with different interatomic distances for *cis*-N_2 and *cis*-Cl_2 nucleophilic centers of the $[M(CN)_4]^{2-}$ and $[MCl_4]^{n-}$ anions, respectively, and in the anisotropy of the electron density distribution on the surface of atoms of these elements in the composition anions. Thus, the use of various square planar metal dianions of the d^8 configuration, such as $[M(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) (this section), $[PtCl_4]^{2-}$ (section **3.2** and [59]) and $[AuCl_4]^-$ [40], in the HaB-based crystal engineering, showed the possibility of controlling the supramolecular organization as a result of changing the nature of the anionic ligand in the $[M(ligand)_4]^{n-}$ system.

The significance of the results of this section is determined by the usage of cyanometallates as magnetic nanomaterials [126], as part of photosensitive elements [127], as well as components for creating lithium batteries [128], conducting materials [129] and sensors [130].

4. Experemental

4.1 Physical and physico-chemical methods of analysis

High resolution mass spectrometric analysis with electrospray ionization HRESI-MS(+/–) was performed using Bruker micrOTOF spectrometer. For mass spectrometric studies, the samples were dissolved in MeOH, the detection range was *m/z* = 50 – 3000. The *m/z* values are given for the signals with the highest intensity.

IR spectra were recorded using Bruker Tensor 27 Fourier spectrometer (4000 – 200 cm^{-1}) with samples pressed into KBr pellets. Assignment of signals by intensity: s - strong, m - medium, w - weak.

Single crystal X-ray diffraction analysis was performed by Agilent Technologies "Xcalibur" instruments (**1·FIB**, **2**, **3**, **4**, **5**, **2c**, **3c**, **5c**, **6b**, **6c**) using MoKα monochromatic radiation and Oxford Diffraction "Supernova" (**1b**, **3a**, **4a**, **5a**, **6a**), Rigaku "Supernova XtaLAB" (**6**, **4b**, **5b**), Rigaku "XtaLAB Synergy" (**1a**, **2a**) using CuKα monochromatic radiation.

X-ray phase analysis was performed by Rigaku R-AXIS RAPID II device in the Gandolfi camera mode using a microfocus source CoKα radiation with rotating anode.

Materials

All solvents, reagents, and metal salts were purchased from commercial sources and used without further purification. The compound $(Ph_3PCH_2I)I$ was obtained from triphenylphosphine and diiodomethane according to the procedure described in the literature [91]. The $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ complex was obtained according to a known procedure [131]. Diaryliodonium salts $(Ar^1IAr^2)(CF_3CO_2)$ were obtained according to the procedure described in the literature [132].

4.2 Synthesis of complexes and preparation of co-crystallizates

Synthesis of complex 1. Complex **1** (bis-(triphenylphosphoranylidene)ammonium tetrachloroplatinate, $(PPN)_2[PtCl_4]$) was prepared by replacing the counterion by salting out potassium tetrachloroplatinate $K_2[PtCl_4]$ and bis-(triphenylphosphoranylidene)ammonium chloride (PPN)Cl from an aqueous solution. To a solution of $K_2[PtCl_4]$ (100 mg, 0.24 mmol) in ~2 ml of water was added a solution of (PPN)Cl (482 mg, 0.84 mmol) in ~2 ml of ethanol. During the addition of the (PPN)Cl solution, a white precipitate precipitated, which was centrifuged, washed three times with water, dried and recrystallized from dichloromethane/diethyl ether (1:1). The product was isolated in the form of cream-colored crystals, and is a solvate with dichloromethane **1**·nCH_2Cl_2, which loses the solvate solvent in air turning into a white powder. Drying the solvate in air gave pure complex **1**. Yield ~90%.

Crystallization 1·FIB. The adduct of 1,4-diiodotetrafluorobenzene with complex **1** ($(PPN)_2[PtCl_4]$·1,4-FIB, **1·FIB**) was obtained by mixing solutions of both compounds in nitromethane (~1 ml) in a 2:1 molar ratio (5:2.8 mg) and subsequent slow evaporation of the solution at room temperature for few days.

Synthesis of salt $(Ph_3PCH_2I)(CF_3SO_3)$. The salt was obtained by an exchange reaction from $(Ph_3PCH_2I)I$. A solution of $Ag(CF_3SO_3)$ (48.5 mg, 189 mmol) in 4 ml of nitromethane was added with stirring to a solution of $(Ph_3PCH_2I)I$ (100 mg, 189 mmol) in 4 ml of nitromethane. The resulting silver iodide was separated by centrifugation, the liquor was evaporated to dryness under reduced pressure. The resulting residue was recrystallized from dichloromethane. Yield quantitative.

Crystallization of complex 2. Crystals of iodomethylenetriphenylphosphonium tetrachloroplatinate ($(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$, **2**) were obtained in an NMR ampoule by slow diffusion at room temperature of solutions of $(Ph_3PCH_2I)(CF_3SO_3)$ and $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ in dichloromethane in a molar ratio of 2:1 (10:10.6 mg) for 12 hours. Single crystals suitable for XRD analysis were collected from the reaction mixture.

Synthesis of salts 3–6. Salts of tetrachloroplatinate with diphenyliodonium (**3**), phenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**6**), para-chlorophenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**4**) and para-tolyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium (**5**) was obtained by adding a solution of $(Ph_3PCH_2Ph)_2[PtCl_4]$ (5 mg, 4.79 mmol) in 1 ml of $MeNO_2$ to solutions of the corresponding diaryliodonium salts $(Ar^1Ar^2I)(CF_3CO_2)$ (5.58 mmol) in 1 ml of $MeNO_2$ and slow evaporation of homogeneous solutions at room temperature for several days. Crystals for X-ray diffraction were collected from the resulting crystalline residues. The identity of the samples crystallized from $MeNO_2$ and the crystals studied by single crystal XRD was confirmed by comparing the powder diffraction data (for **4** and **5**). Also, salts

3–6 can be obtained from aqueous solutions in quantitative yield in the form of finely crystalline samples.

Synthesis of salts $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ (1a,b; 2a,c; 3a,c; 4a,b; 5a–c; 6a–c; Tables 1, 10). Salts were prepared by adding 2 ml of a solution of the complex $(PPN)_2[M(CN)_4]$ (15.5 mmol) to 2 ml of a solution of the corresponding salt $(Ar^1IAr^2)(CF_3CO_2)$ (31.0 mmol) followed by evaporation of a homogeneous solution at room temperature (RT) in within a few days. Nitromethane was used as a solvent (for **5b**, **5c**, **6b**, **6c**) and dichloromethane (in other cases).

4.3 Identification of compounds

Salt ($Ph_3PCH_2I)(CF_3SO_3$). IR (KBr, separate bands, cm^{-1}): ν(C–H) 2997 (m) и 2936 (m); ν(CC_{Ph}) 1439 (m); ν($S{=}O_{sym+asym}$) 1290 и 1250 (m-s); ν(C–F) 1153 (m). HRMS-ESI$^+$: *m/z*: calc. for $C_{19}H_{17}IP^+$ 403.0113, found 403.0122(100); calc. for $C_{39}H_{34}F_3I_2O_3P_2S$ 954.9745, found 954.9736(1). Melting point 192 °C.

2 $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$. IR (KBr, separate bands, cm^{-1}): ν(C–H) 2907 (m); ν(CC_{Ph}) 1437 (m). HRMS-ESI$^+$: *m/z*: calc. for $C_{19}H_{17}IP^+$ 403.0113, found 403.0139.

3 $(Ph_2I)_2[PtCl_4]$. IR (KBr, separate bands, cm^{-1}): prepared from H_2O: ν(CH_{Ar}) 3062 and 3048 (m-w); ν(CC_{Ar}) 1462 and 1442 (m); δ(CH_{Ar}) 744 (m-s). HRMS-ESI$^+$, *m/z*: calc. for $C_{12}H_{10}^+$ 154.0725, found 154.0797(13), calc. for $C_{12}H_{10}I^+$ 280.9827, found 280.9835(44); calc. for $C_{25}H_{22}P^+$ 353.1459, found 353.1469(100).

4 $((4\text{-}MeC_6H_4)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4]$. IR (KBr, separate bands, cm^{-1}): prepared from H_2O: ν(CH_{Alk}) 2943 and 2841 (m-w); ν(CC_{Ar}) 1583 (s); ν(C–O) 1223 и 1204 (m-s); δ(CH_{Ar}) 803 (m); prepared from $MeNO_2$: ν(CH_{Ar}) 3060 (m-w); ν(CH_{Alk} and CH_{MeNO2}) 2890 (m-w); ν(NO_2) 1685 (m-s); ν(CC_{Ar}) 1583 (s); ν(N–O) 1112 (s). HRMS-ESI$^+$, *m/z*: calc. for $C_{16}H_{18}O_3^+$ 258.1256, found 258.1278 (8); calc. for $C_{25}H_{22}P^+$ 353.1459, found 353.1479(21); calc. for $C_{16}H_{18}IO_3^+$ 385.0300, found 385.0372(100).

5 $((4\text{-}ClC_6H_4)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4]$. IR (KBr, separate bands, cm^{-1}): prepared from H_2O: ν(CH_{Ar} and CH_{Alk}) 3070, 3015, 2983 и 2840 (m-w); ν(CC_{Ar}) 1580 (s); ν(C–O) 1226 и 1206 (m-s), ν(C–O) 1123 (s); δ(CH_{Ar}) and/or ν(CCl) 750 (m); prepared from $MeNO_2$: ν(CH_{Ar} and CH_{Alk}) 3045, 2900 and 2870 (m-w); ν(NO_2) 1684 (s); ν(CC_{Ar}) 1584 (s); ν(C–O) 1198 (m-s), ν(N–O) 1112 (s). HRMS-ESI$^+$, *m/z*: calc. for $C_{25}H_{22}P^+$ 353.1459, found 353.1469(98); calc. for $C_{15}H_{15}ClIO_3^+$ 404.9754, found 404.9770(100).

6 $((Ph)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4]$. IR (KBr, separate bands, cm^{-1}): prepared from $MeNO_2$ ν(CH_{Ar} and CH_{Ar}) 3048, 3021, 2975 and 2839 (m-w); ν(CC_{Ar}) 1582 (s); ν(C–O) 1223 и 1204 (m-s), ν(C–O) 1126 (m-s); δ(CH_{Ar}) 809 (m). HRMS-ESI$^+$, *m/z*: calc. for $C_{15}H_{16}O_3^+$ 244.1099, found 244.1112(2); calc. for $C_{15}H_{16}IO_3^+$ 371.0144, found 371.0144(36).

1a $(Ph_2I)_2[Ni(CN)_4]$. IR (KBr, separate bands, cm^{-1}): ν(CH_{Ar}) 3077 (m-w); ν(C≡N) 2111 (s); ν(CC_{Ar}) 1467 and 1439 (m); δ(CH_{Ar}) 987 (m) и 733 (m-s). HRMS-ESI$^+$: *m/z*: found 280.9820, calc. for $C_{12}H_{10}I^+$ 280.9822. HRMS-ESI$^-$: *m/z*: found 135.9445, calc. for $C_3N_3Ni^-$ 135.9451.

1b $(Ph_2I)_2[Pd(CN)_4]$. IR (KBr, separate bands, cm^{-1}): ν(CH_{Ar}) 3079 (m-w) and 3055 (w); ν(C≡N) 2126 (s); ν(CC_{Ar}) 1469 и 1440 (m); δ(CH_{Ar}) 989 (m) and 734 (m-s). HRMS-ESI$^+$: *m/z*: found 280.9827, calc. for $C_{12}H_{10}I^+$ 280.9822. HRMS-ESI$^-$: *m/z*: found 183.9128, calc. for $C_3N_3Pd^-$ 183.9134.

5. Main results and conclusions

In this work, 19 new compounds and one cocrystallizate were obtained, which were characterized by X-ray diffraction analysis. 8 compounds were additionally characterized by IR spectroscopy, mass spectrometry, X-ray phase analysis. Based on XRD data, the main structural motifs of crystalline samples were identified and described, and the most important types of non-covalent intermolecular interactions were determined. In all cases, the formation of a halogen bond between donor centers—iodine(I) and (III) atoms in the composition of organic iodine compounds and acceptor centers — Cl, N, and Pt atoms in the composition of complex anions, tetrachloroplatinate and tetracyanometallates, was established. The non-covalent nature of thestudied contacts, their directionality, and their assignment to halogen bonds are additionally confirmed using the results of quantum chemical calculations.

The ability of tetrachloroplatinate to act as an acceptor tecton toward organic iodine derivatives (halogen bond donors) with the formation of C–I···Cl–Pt contacts is shown. Depending on the choice of a halogen bond donor, various types of binding are realized: for example, with the participation of $[Ar^1IAr^2]^+$ bifunctional tectons, bidentate bonding is realized due to μ_2-I···(Cl,Cl) halogen bonds between one iodine atom, a donor of two σ-holes, and one *cis*-{Cl_2Pt} fragment. With the participation of the iodomethylenetriphenylphosphonium cation and in one of the examples of the structures with the diaryliodonium cation $(PhIPh)_2[PtCl_4]$, two-center C–I···Cl contacts are formed, in which the $[PtCl_4]^{2-}$ ion binds monodentately with each of the donor centers. With the participation of 1,4-diiodotetrafluorobenzene, an asymmetric bifurcate contact μ_2-I···(Cl,Cl) is formed, in which the σ-hole of the iodine atom simultaneously binds to two nucleophilic centers, the chlorine atoms of the *cis*-{Cl_2Pt} fragment. The tendency of the tetrachloroplatinate anion to form contacts of the μ_2-I···(Cl,Cl) type was rationalized by the proximity of chlorine atoms to each other in the ligand environment of the metal center and the low values of the electrostatic potential on the electron belts of these atoms.

On example of the structure of the salt $(PhI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)_2[PtCl_4]$, the possibility of halogen bonding between the hypervalent iodine atom in the diarylodonium cation and the nucleophilic metal center, platinum(II), was shown for the first time. This interaction occurs as part of a four-center contact μ_3-I···(Cl,Cl,Pt). The formation of a four-center contact was determined based on the analysis of X-ray diffraction data and confirmed by theoretical calculations.

It has been found that anionic tetracyanometallates of the platinum group metals $[M(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) form terminal C–I···N halogen bonds with the iodine atom of diarylodonium cations. In this case, the $[M(CN)_4]^{2-}$ anions act as tetradentate 90/180°-orienting acceptor tectons. In contrast to

tetrachloroplatirnate, cyanometallates do not form bidentate and/or bifurcate contacts with the iodine atom in $[Ar^1IAr^2]^+$ cations. This is owing to the difference in the electron density distributions for nitrogen and chlorine atoms in the corresponding tetracyano- or tetrachlorometallate anions, as well as to the larger spatial distance of the acceptor centers in $[M(CN)_4]^{2-}$ as compared to $[PtCl_4]^{2-}$. The combination of tetradentate 90/180° orienting acceptor tectons $[M(CN)_4]^{2-}$ and angular bidentane donor tectons $[Ar^1IAr^2]^+$ leads to the formation of infinite chains or two-dimensional periodic pseudolayered structures.

Depending on the choice of substituents in the iodonium cation in the $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ salts, the formation of three main types of supramolecular structures is possible: rectangular heterotetrameric clusters, which are further assembled into infinite chains for salts $(PhIPh)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd); heterooctameric halogen-bonded cycles, which are organized into infinite two-dimensional periodic pseudolayers for salts $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)_2[M(CN)_4]$; an insular structure in which the tetracyanoplatinate anion forms halogen bond with only two diaryliodonium cations in $(4\text{-}(CN)C_6H_4)I(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2))_2[PtCl_4]$. It should be noted that the nature of the metal center has little effect on the structure of the salts.

The coplanarity of the C–I–C fragment with respect to the chlorine/nitrogen atoms in the structures of the salts $(Ar^1IAr^2)_2[M(CN)_4]$ and $(Ar^1IAr^2)_2[PtCl_4]$ shows that the σ-hole on the iodine atom largely determines the nature of interionic interactions and their geometry. The directed nature of this interaction makes it possible to judge the presence of halogen bonding against the background of electrostatic attraction between the ions.

It is shown that the supramolecular organization of the studied crystalline compounds is determined by the number of donor centers in the organic molecule bearing iodine atom. With 1,4-diiodotetrafluorobenzene, in which two donor centers are located at opposite ends of the molecules, the tetrachloroplatinate anion forms endless one-dimensionally periodic due to halogen bonds. With a monodentate donor, iodomethylenetriphenylphosphonium, in which one donor center in a sterically hindered environment, $[PtCl_4]^{2-}$ forms a terminal halogen bond. The bifunctional $[Ar^1IAr^2]^+$ cations and the tetrachloroplatinate anion form heterotrimers of the form $(Ar^1Ar^2I^+)$–$([PtCl_4]^{2-})$– $(Ar^1Ar^2I^+)$ due to the formation of two μ_2-I···(Cl,Cl) contacts. $[Ar^1IAr^2]^+$ cations form infinite chains or pseudolayer structures with $[M(CN)_4]^{2-}$ aniones via I···N contacts, where each iodine atom binds the nucleophilic centers of two different anions.

Thus, in summary, the following **conclusions** can be formulated:

1. The tetrachloroplatinate anion can act as a mono- and polydentate halogen bond acceptor due to four chloride ligands in systems with charged and neutral halogen bond donors based on organic compounds of iodine(I) and iodine(III).

2. The platinum atom in the tetrachloroplatinate anion is able to act as a halogen bond acceptor with respect to the iodine(III) atom in the diaryliodonium cation, forming a four-center contact μ_3-I···(Cl,Cl,Pt).

3. Anions $[M(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) in the composition of diaryliodonium salts of tetracyanometallates act as tetradentate 90/180°-directing tectons, acceptors of the C–I···N halogen bond. The combination of these anions with bifunctional 90°-directing tectons $[Ar^1IAr^2]^+$, halogen bond donors, leads to the formation of supramolecular systems based on one-dimensional infinite chains or two-dimensional periodic pseudolayered structures as a result of halogen bonding.

4. The supramolecular organization of diaryliodonium salts depends on nature of substituents in the diaryliodonium cation: salts $(Ph_2I)_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pd) are organized into infinite chains built on the basis of supramolecular rectangular clusters $([M(CN)_4]^{2-})([Ar^1IAr^2]^+)_2([M(CN)_4]^{2-})$ by sharing the vertexes occupied by the $[M(CN)_4]^{2-}$ anion; salts $(ArI(2,4,6\text{-}(MeO)_3C_6H_2)_2[M(CN)_4]$ (Ar = 4-X-C_6H_4, X = H, F, Cl, Me, CN, NO_2; M = Ni, Pd, Pt) form two-dimensional periodic pseudolayers composed of heterooctameric halogen-bonded cycles $([M(CN)_4]^{2-})_4([Ar^1IAr^2]^+)_4$ by sharing the vertexes occupied by the $[M(CN)_4]^{2-}$ anion.

5. Iodonium salts of tetracyanometallates and tetrachloroplatinate exhibit different types of halogen bonding: $[PtCl_4]^{2-}$ is characterized by bidentane binding of the *cis*-{Cl_2Pt} fragment to the iodonium cation, $[M(CN)_4]^{2-}$ ions bind monodentatelly to iodonium cations. The difference in the character of binding is due to the difference in the distribution of electron density for nitrogen and chlorine atoms in the corresponding anions, as well as to the greater spatial distance of the acceptor centers in $[M(CN)_4]^{2-}$ as compared to $[PtCl_4]^{2-}$.

6. Application

Identification code	**1a**	**1b**	**2a**	**2c**
Empirical formula	$C_{28}H_{20}I_2N_4Ni$	$C_{28}H_{20}I_2N_4Pd$	$C_{34}H_{32}I_2N_4NiO_6$	$C_{35}H_{34}Cl_2I_2N_4O_6Pt$
Formula weight	724.99	772.68	905.14	1126.45
Temperature, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	I2/a	I2/a	C2/c	C2/c
a, Å	17.8582(10)	16.2644(7)	22.1030(4)	22.5854(6)
b, Å	10.4326(5)	10.3804(3)	11.6786(2)	12.6395(4)
c, Å	16.1713(8)	17.9824(8)	13.5125(2)	13.6359(4)
α, °	90	90	90	90
β, °	116.451(7)	116.387(5)	101.041(2)	97.257(2)
γ, °	90	90	90	90
Volume, $Å^3$	2697.4(3)	2719.7(2)	3423.45(10)	3861.4(2)
Z	4	4	4	4
ρ_{calc}, g/cm^3	1.785	1.887	1.756	1.938
μ, mm^{-1}	19.186	23.506	15.394	5.419
F(000)	1400.0	1472.0	1784.0	2152.0
Crystal size, mm^3	0.2 × 0.2 × 0.15	0.3 × 0.199 × 0.122	0.2 × 0.15 × 0.15	0.2 × 0.15 × 0.1
Radiation	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection, °	10.124 – 139.958	10.138 – 139.958	8.152 – 139.98	6.024 – 54.996
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ ≤ 10	-19 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ ≤ 21	-26 ≤ h ≤ 26, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ ≤ 14	-29 ≤ h ≤ 29, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	8499	5366	22888	19769
Independent reflections	2544 [R_{int} = 0.0418, R_{sigma} = 0.0380]	2581 [R_{int} = 0.0459, R_{sigma} = 0.0461]	3249 [R_{int} = 0.0403, R_{sigma} = 0.0202]	4427 [R_{int} = 0.0250, R_{sigma} = 0.0195]
Data/restraints/parameters	2544/0/160	2581/0/160	3249/0/217	4427/0/244
Goodness-of-fit on F^2	1.097	1.082	1.084	1.081
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0306, wR_2 = 0.0802	R_1 = 0.0484, wR_2 = 0.1171	R_1 = 0.0195, wR_2 = 0.0508	R_1 = 0.0183, wR_2 = 0.0395
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0336, wR_2 = 0.0817	R_1 = 0.0502, wR_2 = 0.1198	R_1 = 0.0198, wR_2 = 0.0510	R_1 = 0.0231, wR_2 = 0.0418
Largest diff. peak/hole, $e/Å^3$	1.15/-0.52	1.80/-2.46	0.32/-1.22	0.72/-1.09

Table 13. *Crystallographic data for structures **1a**, **1b**, **2a**, **2c***

Identification code	**3a**	**3c**	**4a**	**4b**
Empirical formula	$C_{36}H_{36}I_2N_4NiO_6$	$C_{36}H_{36}I_2N_4O_6Pt$	$C_{34}H_{30}F_2I_2N_4NiO_6$	$C_{34}H_{30}F_2I_2N_4O_6Pd$
Formula weight	933.20	1069.58	941.13	988.82
Temperature, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/c	$P2_1/c$	C2/c	$P2_1/a$
a, Å	21.8152(10)	21.7417(4)	22.1322(2)	13.74985(10)
b, Å	12.0026(8)	12.15538(17)	11.73310(10)	11.84465(8)
c, Å	13.9655(5)	14.1226(2)	13.5756(2)	22.15801(14)
α, °	90	90	90	90
β, °	100.071(4)	100.2216(17)	101.7830(10)	102.0222(7)
γ, °	90	90	90	90
Volume, $Å^3$	3600.4(3)	3673.05(10)	3451.02(7)	3529.55(4)
Z	4	4	4	4
ρ_{calc}, g/cm^3	1.722	1.934	1.811	1.861
μ, mm^{-1}	14.658	5.551	15.387	18.494
F(000)	1848.0	2048.0	1848.0	1920.0
Crystal size, mm^3	0.15 × 0.15 × 0.15	0.2 × 0.15 × 0.1	0.391 × 0.313 × 0.159	0.25 × 0.15 × 0.15
Radiation	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)
2Θ range for data collection, °	8.232 – 139.992	5.042 – 54.996	8.162 – 139.958	4.078 – 140.832
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 17	-28 ≤ h ≤ 28, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18	-25 ≤ h ≤ 26, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	-16 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	10852	70815	15921	25537
Independent reflections	3409 [R_{int} = 0.0570, R_{sigma} = 0.0447]	8428 [R_{int} = 0.0434, R_{sigma} = 0.0248]	3273 [R_{int} = 0.0639, R_{sigma} = 0.0382]	6742 [R_{int} = 0.0419, R_{sigma} = 0.0345]
Data/restraints/parameters	3409/1/340	8428/0/453	3273/0/226	6742/0/451
Goodness-of-fit on F^2	1.073	1.238	1.120	1.034
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0412, wR_2 = 0.1018	R_1 = 0.0358, wR_2 = 0.0721	R_1 = 0.0484, wR_2 = 0.1210	R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0758
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0477, wR_2 = 0.1072	R_1 = 0.0427, wR_2 = 0.0745	R_1 = 0.0494, wR_2 = 0.1224	R_1 = 0.0314, wR_2 = 0.0775
Largest diff. peak/hole, $e/Å^3$	1.06/-0.76	2.44/-1.50	2.13/-1.70	1.05/-1.04

Table 14. *Crystallographic data for structures **3a**, **3c**, **4a**, **4b***

Identification code	**5a**	**5b**	**5c**
Empirical formula	$C_{35}H_{32}Cl_2I_2N_6NiO_{10}$	$C_{35}H_{33}I_2N_7O_{12}Pd$	$C_{35}H_{33}I_2N_7O_{12}Pt$
Formula weight	1080.07	1103.88	1192.57
Temperature, K	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/c	C2/c	C2/c
a, Å	22.4636(5)	22.5407(2)	22.5831(3)
b, Å	12.6983(3)	12.83600(10)	12.8189(2)
c, Å	13.5865(2)	13.66040(10)	13.6642(2)
α, °	90	90	90
β, °	98.051(2)	97.8870(10)	98.0300(10)
γ, °	90	90	90
Volume, $Å^3$	3837.33(14)	3915.01(6)	3916.87(10)
Z	4	4	4
ρ_{calc}, g/cm^3	1.870	1.873	2.022
μ, mm^{-1}	15.207	16.820	5.230
F(000)	2128.0	2160.0	2288.0
Crystal size, mm^3	0.25 × 0.2 × 0.2	0.2 × 0.15 × 0.1	0.2 × 0.15 × 0.12
Radiation	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection, °	7.95 – 139.98	7.92 – 139.978	6.022 – 54.98
Index ranges	$-27 \le h \le 27$, $-13 \le k \le 15$, $-16 \le l \le 15$	$-27 \le h \le 27$, $-15 \le k \le 15$, $-15 \le l \le 16$	$-28 \le h \le 19$, $-15 \le k \le 16$, $-15 \le l \le 17$
Reflections collected	16840	49287	8309
Independent reflections	3639 [R_{int} = 0.0567, R_{sigma} = 0.0328]	3723 [R_{int} = 0.0494, R_{sigma} = 0.0152]	4307 [R_{int} = 0.0179, R_{sigma} = 0.0257]
Data/restraints/parameters	3639/0/258	3723/0/259	4307/0/286
Goodness-of-fit on F^2	1.045	1.089	1.043
Final R indexes [$I \ge 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0436, wR_2 = 0.1179	R_1 = 0.0264, wR_2 = 0.0735	R_1 = 0.0184, wR_2 = 0.0415
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0455, wR_2 = 0.1209	R_1 = 0.0267, wR_2 = 0.0738	R_1 = 0.0216, wR_2 = 0.0429
Largest diff. peak/hole, $e/Å^3$	3.02/-1.70	0.73/-1.00	0.67/-0.74

Table 15. *Crystallographic data for structures **5a**, **5b**, **5c***

Identification code	**6a**	**6b**	**6c**
Empirical formula	$C_{37}H_{32}Cl_2I_2N_6NiO_6$	$C_{36}H_{30}I_2N_6O_6Pd$	$C_{36}H_{30}I_2N_6O_6Pt$
Formula weight	1040.09	1002.86	1091.55
Temperature, K	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	C2/c	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a, Å	22.9632(6)	14.2388(2)	8.7994(3)
b, Å	12.3305(2)	11.8768(2)	9.0345(4)
c, Å	14.0005(3)	22.1127(4)	12.3098(6)
α, °	90	90	76.114(4)
β, °	101.845(2)	97.043(2)	72.616(4)
γ, °	90	90	80.177(3)
Volume, $Å^3$	3879.80(15)	3711.29(11)	901.43(7)
Z	4	4	1
ρ_{calc}, g/cm^3	1.781	1.795	2.011
μ, mm^{-1}	2.283	2.217	5.658
F(000)	2048.0	1952.0	520.0
Crystal size, mm^3	0.2 × 0.15 × 0.15	0.25 × 0.2 × 0.15	0.2 × 0.15 × 0.15
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection, °	6.298 – 55	5.054 – 55	5.198 – 54.99
Index ranges	$-29 \le h \le 23$, $-15 \le k \le 16$, $-17 \le l \le 17$	$-18 \le h \le 18$, $-8 \le k \le 15$, $-23 \le l \le 28$	$-11 \le h \le 11$, $-11 \le k \le 11$, $-15 \le l \le 15$
Reflections collected	15881	17159	14252
Independent reflections	4401 [R_{int} = 0.0226, R_{sigma} = 0.0227]	8162 [R_{int} = 0.0221, R_{sigma} = 0.0314]	4141 [R_{int} = 0.0301, R_{sigma} = 0.0292]
Data/restraints/parameters	4401/0/249	8162/0/466	4141/0/235
Goodness-of-fit on F^2	1.050	1.044	1.074
Final R indexes [$I \ge 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0181, wR_2 = 0.0389	R_1 = 0.0219, wR_2 = 0.0447	R_1 = 0.0197, wR_2 = 0.0417
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0212, wR_2 = 0.0404	R_1 = 0.0293, wR_2 = 0.0473	R_1 = 0.0252, wR_2 = 0.0438
Largest diff. peak/hole, $e/Å^3$	0.51/-0.38	0.46/-0.39	0.94/-0.68

Table 16. *Crystallographic data for structures **6a**, **6b**, **6c***

7. Bibliography

1. Zapata F., Caballero A., Molina P. Ferrocene–Triazole Combination as a Benchmark for the Electrochemical Detection of Noncovalent Halogen-Bonding Interactions // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 2017, № 2. P. 237–241.
2. Lim J.Y.C. et al. Halogen bonding-enhanced electrochemical halide anion sensing by redox-active ferrocene receptors // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 78. P. 14640–14643.
3. Wang Z. et al. Octanuclear Ni(II) cubes based on halogen-substituted pyrazolates: synthesis, structure, electrochemistry and magnetism // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 19. P. 3462–3471.
4. Awwadi F.F. et al. Dual Behavior of Bromine Atoms in Supramolecular Chemistry: The Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Copper(II) Coordination Polymers // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2015. Vol. 15, № 8. P. 3746–3754.
5. Jeon I.-R. et al. Photoinduced reversible spin-state switching of an Fe(III) complex assisted by a halogen-bonded supramolecular network // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 53, № 74. P. 10283–10286.
6. Torrance J.B. The difference between metallic and insulating salts of tetracyanoquinodimethone (TCNQ): how to design an organic metal // Accounts of Chemical Research. 1979. Vol. 12, № 3. P. 79–86.
7. Adonin S.A. et al. Halobismuthates with halopyridinium cations: appearance or non-appearance of unusual colouring // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 20, № 48. P. 7766–7772.
8. Sivchik V. et al. Improvement of the Photophysical Performance of Platinum-Cyclometalated Complexes in Halogen-Bonded Adducts // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24, № 44. P. 11475–11484.
9. Sivchik V. v et al. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54, № 47. P. 14057–14060.
10. Moore T.S., Winmill T.F. CLXXVII.—The state of amines in aqueous solution // J. Chem. Soc., Trans. 1912. Vol. 101.
11. Bauza A., Mooibroek T.J., Frontera A. The Bright Future of Unconventional sigma/-Hole Interactions // Chemphyschem. 2015. Vol. 16, № 12. P. 2496–2517.
12. Hassel O. et al. The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate. // Acta Chemica Scandinavica. 1954. Vol. 8.
13. Bent H.A. Structural chemistry of donor-acceptor interactions // Chemical Reviews. 1968. Vol. 68, № 5.
14. Guthrie F. XXVIII.—On the iodide of iodammonium // J. Chem. Soc. 1863. Vol. 16.
15. Benesi H.A., Hildebrand J.H. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons // J Am Chem Soc. 1949. Vol. 71, № 8.
16. Mulliken R.S., Person W.B. Molecular complexes: A lecture and reprint volume. New York: Wiley-Interscience, 1969.

17. 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 // Angewandte Chemie International Edition. 1999. Vol. 38, № 18.

18. Clark T. et al. Halogen bonding: the σ-hole // Journal of Molecular Modeling. 2007. Vol. 13, № 2.

19. Jelsch C., Guillot B. Directional O...F halogen bonds // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2017. Vol. 73, № 2.

20. Sirohiwal A. et al. Characterization of fluorine-centered `F...O' σ-hole interactions in the solid state // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2017. Vol. 73, № 2.

21. Alkorta I., Elguero J., Frontera A. Not Only Hydrogen Bonds: Other Noncovalent Interactions // Crystals (Basel). 2020. Vol. 10, № 3. P. 180.

22. Wang H., Wang W.Z., Jin W.J. sigma-Hole Bond vs pi-Hole Bond: A Comparison Based on Halogen Bond // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 9. P. 5072–5104.

23. Lim J.Y.C., Beer P.D. Sigma-Hole Interactions in Anion Recognition // Chem. 2018. Vol. 4, № 4. P. 731–783.

24. Mahmudov K.T. et al. Chalcogen bonding in synthesis, catalysis and design of materials // Dalton Transactions. 2017. Vol. 46, № 31. P. 10121–10138.

25. Cavallo G. et al. The Halogen Bond // Chemical Reviews. 2016. Vol. 116, № 4. P. 2478–2601.

26. Desiraju G.R. et al. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) // Pure and Applied Chemistry. 2013. Vol. 85, № 8. P. 1711.

27. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii of Metals in Covalent Compounds // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1966. Vol. 70, № 9. P. 3006–3007.

28. Rowland R.S., Taylor R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii // The Journal of Physical Chemistry. 1996. Vol. 100. P. 7384–7391.

29. Rissanen K. Halogen bonded supramolecular complexes and networks // CrystEngComm. 2008. Vol. 10, № 9.

30. Cavallo G. et al. Halogen bonding in hypervalent iodine and bromine derivatives: halonium salts // IUCrJ. 2017. Vol. 4, № 4.

31. Richard F.W. Bader. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford, 1990. 438 p.

32. Bader R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications // Chem. Rev. American Chemical Society, 1991. Vol. 91, № 5. P. 893–928.

33. Otero-de-la-Roza A., Johnson E.R., Contreras-García J. Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited // Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. Vol. 14, № 35. P. 12165–12172.

34. Johnson E.R. et al. Revealing Noncovalent Interactions // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2010. Vol. 132, № 18. P. 6498–6506.

35. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds // Russian Chemical Reviews. 2014. Vol. 83, № 12. P. 1181–1203.

36. Bartashevich E. et al. Testing the tools for revealing and characterizing the iodine–iodine halogen bond in crystals // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2017. Vol. 73, № 2. P. 217–226.

37. Murray J.S., Politzer P. Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions // WIREs Computational Molecular Science. 2017. Vol. 7, № 6.

38. Vener M.V. et al. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // Journal of Computational Chemistry. 2012. Vol. 33, № 29.

39. Metrangolo P., Resnati G. Type II halogen···halogen contacts are halogen bonds // IUCrJ. 2014. Vol. 1, № 1.

40. Aliyarova I.S. et al. Bifurcated Halogen Bonding Involving Diaryliodonium Cations as Iodine(III)-Based Double-σ-Hole Donors // Crystal Growth & Design. 2021. Vol. 21, № 2.

41. Novák M., Foroutan-Nejad C., Marek R. Asymmetric bifurcated halogen bonds // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. Vol. 17, № 9.

42. Terraneo G., Resnati G., Metrangolo P. Iodine and Halogen Bonding // Iodine Chemistry and Applications. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2014. P. 159–194.

43. Decato D.A., John E.A., Berryman O.B. Halogen Bonding: An Introduction // Halogen Bonding in Solution. Wiley, 2021. P. 1–41.

44. Robidas R. et al. Iodine(III)-Based Halogen Bond Donors: Properties and Applications // The Chemical Record. 2021. Vol. 21, № 8. P. 1912–1927.

45. Ivanov D.M. et al. Metal Centers as Nucleophiles: Oxymoron of Halogen Bond-Involving Crystal Engineering // Chemistry – A European Journal. 2022. Vol. 28, № 2.

46. Heinen F. et al. Iodine(III) Derivatives as Halogen Bonding Organocatalysts // Angewandte Chemie International Edition. 2018. Vol. 57, № 14. P. 3830–3833.

47. Nishida Y. et al. A Hypervalent Cyclic Dibenzoiodolium Salt as a Halogen-Bond-Donor Catalyst for the [4+2] Cycloaddition of 2-Alkenylindoles // Chempluschem. 2021. Vol. 86, № 5. P. 741–744.

48. Reinhard D.L. et al. Tuning the Halogen Bonding Strength of Cyclic Diaryliodonium Salts // Helvetica Chimica Acta. 2021. Vol. 104, № 2.

49. Heinen F. et al. Hypervalent Iodine(III) Compounds as Biaxial Halogen Bond Donors // J Am Chem Soc. 2020. Vol. 142, № 19. P. 8633–8640.

50. Olenyuk B., Whiteford J.A., Stang P.J. Design and Study of Synthetic Chiral Nanoscopic Assemblies. Preparation and Characterization of Optically Active Hybrid, Iodonium−Transition-Metal and All-Transition-Metal Macrocyclic Molecular Squares // J Am Chem Soc. 1996. Vol. 118, № 35. P. 8221–8230.

51. Catalano L. et al. Halogen Bonding in Hypervalent Iodine Compounds. 2016. P. 289–309.

52. Yannacone S. et al. A Continuum from Halogen Bonds to Covalent Bonds: Where Do λ^3 Iodanes Fit? // Inorganics (Basel). 2019. Vol. 7, № 4. P. 47.

53. Hartmann C., Meyer V. Ueber eine neue Klasse jodhaltiger, stickstofffreier organischer Basen // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1894. Vol. 27, № 1. P. 426–432.

54. Merritt E., Olofsson B. Diaryliodonium Salts: A Journey from Obscurity to Fame // Angewandte Chemie International Edition. 2009. Vol. 48, № 48.

55. Soldatova N. et al. Mild and efficient synthesis of iodylarenes using Oxone as oxidant // Tetrahedron Letters. 2016. Vol. 57, № 37.

56. Aakeroy C.B. et al. Definition of the chalcogen bond (IUPAC Recommendations 2019) // Pure and Applied Chemistry. 2019. Vol. 91, № 11.

57. Mahmudov K.T. et al. Pnictogen bonding in coordination chemistry // Coordination Chemistry Reviews. 2020. Vol. 418.

58. Soldatova N.S. et al. Halogen Bonding Provides Heterooctameric Supramolecular Aggregation of Diaryliodonium Thiocyanate // Crystals (Basel). 2020. Vol. 10, № 3. P. 230.

59. Suslonov V.V. et al. Diaryliodonium Tetrachloroplatinates(II): Recognition of a Trifurcated Metal-Involving μ_3-I···(Cl,Cl,Pt) Halogen Bond // Crystal Growth & Design. 2021. Vol. 21, № 9. P. 5360–5372.

60. Wang Y.-K. et al. Halobismuthate/diphenyliodonium hybrids stabilized by secondary hypervalent I(III)···X interactions: Structures, optical studies and thermochromisms // Journal of Molecular Structure. 2018. Vol. 1151.

61. Cavallo G. et al. Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination // Chemical Society Reviews. 2010. Vol. 39, № 10.

62. Allen F.H., Wood P.A., Galek P.T.A. Role of chloroform and dichloromethane solvent molecules in crystal packing: an interaction propensity study // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2013. Vol. 69, № 4.

63. Sellin M. et al. Bi- and Trifurcated Halogen Bonding M–C≡N···I in 1D, 2D, and 3D Supramolecular Network Structures of Co-Crystallized Diiodoacetylene C_2I_2 and Tetracyanonickelate $[Ni(CN)_4]^{2-}$ // Crystal Growth & Design. 2020. Vol. 20, № 11.

64. Dabranskaya U. et al. Metal-Involving Bifurcated Halogen Bonding C–Br···η^2 (Cl–Pt) // Crystal Growth & Design. 2019. Vol. 19, № 2.

65. Johnson M.T. et al. Neutral Organometallic Halogen Bond Acceptors: Halogen Bonding in Complexes of PCPPdX (X = Cl, Br, I) with Iodine (I_2), 1,4-Diiodotetrafluorobenzene (F4DIBz), and 1,4-Diiodooctafluorobutane (F8DIBu) // Crystal Growth & Design. 2012. Vol. 12, № 1.

66. Mínguez Espallargas G. et al. Rational Modification of the Hierarchy of Intermolecular Interactions in Molecular Crystal Structures by Using Tunable Halogen Bonds // Chem. Eur. J. 2009. Vol. 15, № 31. P. 7554–7568.

67. Bertani R. et al. Halogen bonding in metal–organic–supramolecular networks // Coordination Chemistry Reviews. 2010. Vol. 254, № 5–6. P. 677–695.

68. Mahmudov K.T. et al. Noncovalent Interactions at Lanthanide Complexes // Chemistry – A European Journal. 2021. Vol. 27, № 58. P. 14370–14389.

69. Gilday L.C. et al. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry // Chemical Reviews. 2015. Vol. 115, № 15. P. 7118–7195.

70. Kryukova M.A. et al. Four-Center Nodes: Supramolecular Synthons Based on Cyclic Halogen Bonding // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25, № 60. P. 13671–13675.

71. Aakeröy C.B. et al. Halogen bonding or close packing? Examining the structural landscape in a series of Cu(II)-acac complexes // Dalton Transactions. 2011. Vol. 40, № 45. P. 12160.

72. Gamekkanda J. et al. The Role of Halogen Bonding in Controlling Assembly and Organization of Cu(II)-acac Based Coordination Complexes // Crystals (Basel). 2017. Vol. 7, № 7. P. 226.

73. Nemec V. et al. Crystal engineering strategies towards halogen-bonded metal–organic multi-component solids: salts, cocrystals and salt cocrystals // CrystEngComm. 2021. Vol. 23, № 17. P. 3063–3083.

74. Ormond-Prout J.E., Smart P., Brammer L. Cyanometallates as Halogen Bond Acceptors // Crystal Growth & Design. 2012. Vol. 12, № 1. P. 205–216.

75. Rozhkov A.V. et al. Structure-Directing Weak Interactions with 1,4-Diiodotetrafluorobenzene Convert One-Dimensional Arrays of $[M^{II}(acac)_2]$ Species into Three-Dimensional Networks // Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18, № 6. P. 3626–3636.

76. Rozhkov A.V. et al. Ligand Steric Hindrances Switch Bridging (μ_2-I)···O,O to Two-Center I···O Halogen-Bonding Mode in the Assembly of Diketonate Copper(II) Species // Crystal Growth & Design. 2021. Vol. 21, № 7. P. 4073–4082.

77. Zelenkov L.E. et al. Electron belt-to-σ-hole switch of noncovalently bound iodine(I) atoms in dithiocarbamate metal complexes // Inorganic Chemistry Frontiers. 2021. Vol. 8, № 10. P. 2505–2517.

78. Zelenkov L.E. et al. Semicoordination Bond Breaking and Halogen Bond Making Change the Supramolecular Architecture of Metal-Containing Aggregates // Crystal Growth & Design. 2020. Vol. 20, № 10. P. 6956–6965.

79. Li B. et al. Halogen bonding: A powerful, emerging tool for constructing high-dimensional metal-containing supramolecular networks // Coordination Chemistry Reviews. 2016. Vol. 308. P. 1–21.

80. Zordan F. et al. Halometallate and halide ions: nucleophiles in competition for hydrogen bond and halogen bond formation in halopyridinium salts of mixed halide–halometallate anions // CrystEngComm. 2005. Vol. 7, № 57. P. 350.

81. Eliseeva A.A. et al. Hexaiododiplatinate(II) as a useful supramolecular synthon for halogen bond involving crystal engineering // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 2. P. 356–367.

82. Rosokha S.V., Vinakos M.K. Hybrid Network Formation via Halogen Bonding of the Neutral Bromo-Substituted Organic Molecules with Anionic Metal–Bromide Complexes // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2012. Vol. 12, № 8. P. 4149–4156.

83. Upmann D., Jones P.G. Synthesis and X-ray structural characterization of the (chlorochalcogeno)phosphonium cations $R_2R'PSCl^+$ and $R_2R'PSeCl^+$ as their $AuCl_4^-$ salts // Dalton Transactions. 2013. Vol. 42, № 21. P. 7526–7528.

84. Imakubo T. et al. A supramolecular superconductor θ-$(DIETS)_2[Au(CN)_4]$ // Journal of Materials Chemistry. 2002. Vol. 12, № 2. P. 159–161.

85. Imakubo T. et al. Hybrid Organic/Inorganic Supramolecular Conductors $D_2[Au(CN)_4]$ [D = Diiodo(ethylenedichalcogeno)tetrachalcogenofulvalene], Including a New Ambient Pressure Superconductor // European Journal of Inorganic Chemistry. 2007. Vol. 2007, № 30. P. 4727–4735.

86. Wang Y. et al. Direct optical lithography of functional inorganic nanomaterials // Science (1979). 2017. Vol. 357, № 6349.

87. Eliseeva A.A. et al. Recognition of the π-hole donor ability of iodopentafluorobenzene – a conventional σ-hole donor for crystal engineering involving halogen bonding // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 21, № 4. P. 616–628.

88. Suslonov V.V. et al. Tetrachloroplatinate(II) anion as a square-planar tecton for crystal engineering involving halogen bonding // CrystEngComm. 2020. Vol. 22, № 24. P. 4180–4189.

89. Novikov A.S. et al. Diiodomethane as a halogen bond donor toward metal-bound halides // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 18. P. 2517–2525.

90. Ivanov D.M. et al. Halogen bonding between metal centers and halocarbons // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 52, № 32. P. 5565–5568.

91. Vogt H. et al. Synthese und Kristallstruktur von Iodmethyltriphenylphosphonium-iodid $(C_6H_5)_3PCH_2I^+I^-$ / Synthesis and Crystal Structure of Iodomethyltriphenylphosphonium Iodide $(C_6H_5)_3PCH_2I^+I^-$ // Z. Naturforsch. B. 1993. Vol. 48, № 12. P. 1760.

92. Scherfise K.D., Weller F., Dehnicke K. Die Kristallstrukturen von $[(CH_3)P(C_6H_5)_3][C(NO_2)_3]$ und $[(ICH_2)P(C_6H_5)_3][C(NO_2)_3]$ // Z. Naturforsch. 1985. Vol. 40b. P. 906–912.

93. Holynska M., Lis T. Ethyltriphenylphosphonium perrhenate and (iodomethyl)triphenylphosphonium perrhenate // Acta Cryst. Secti. C. 2004. Vol. 60, № 12. P. m648–m650.

94. Trifonov A.L. et al. Interaction of difluoromethylene phosphobetaine with heteroatom-centered electrophiles // J. Fluorine Chem. 2019. Vol. 220. P. 78–82.

95. Adams C.J. et al. Coordination chemistry of platinum and palladium in the solid-state: Synthesis of imidazole and pyrazole complexes // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 39, № 15. P. 3714–3724.

96. Kumar D.K., Das A., Dastidar P. N−H···Cl2−M Synthon as a Structure-Directing Tool: Crystal Structures of Some Perchlorometallates // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2006. Vol. 6, № 1. P. 216–223.

97. Khotsyanova T.L. et al. Crystal structure and NQR spectra of ^{79}Br, ^{81}Br, ^{127}I diphenyliodonium bromide // Koord. Khim. (USSR Coord. Chem.). 1976. Vol. 2. P. 1567–1569.

98. Struchkov Y.T., Khotsyanova T.L. Crystal structure of diphenyliodonium borfluoride // Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. (Russ. Chem. Bull.). 1960. P. 821–831.

99. Lucchetti N. et al. Sterically Congested 2,6-Disubstituted Anilines from Direct C−N Bond Formation at an Iodine(III) Center // Angewandte Chemie International Edition. 2016. Vol. 55, № 42.

100. Koseki D. et al. Efficient N-arylation of azole compounds utilizing selective aryl-transfer TMP-iodonium(III) reagents // Tetrahedron Letters. 2019. Vol. 60, № 18.

101. Yamamoto H.M., Yamaura J.-I., Kato R. Multicomponent Molecular Conductors with Supramolecular Assembly: Iodine-Containing Neutral Molecules as Building Blocks // J Am Chem Soc. 1998. Vol. 120, № 24.

102. Shaffer D.W. et al. Ligand Effects on the Oxidative Addition of Halogens to (dpp-nacnac^{R})Rh(phdi) // Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 51, № 22.

103. Kucheriv O.I. et al. Spin Crossover in Fe(II)–M(II) Cyanoheterobimetallic Frameworks (M = Ni, Pd, Pt) with 2-Substituted Pyrazines // Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 55, № 10.

104. Bikbaeva Z.M. et al. Electrophilic–Nucleophilic Dualism of Nickel(II) toward Ni···I Noncovalent Interactions: Semicoordination of Iodine Centers via Electron Belt and Halogen Bonding via σ-Hole // Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 56, № 21.

105. Yamashina Y., Kataoka Y., Ura Y. Inclusion of an Iodine Molecule in a Tiara-Like Octanuclear Palladium Thiolate Complex // European Journal of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 2014, № 25.

106. Baykov S.V. et al. Pt/Pd and I/Br Isostructural Exchange Provides Formation of C–I···Pd, C–Br···Pt, and C–Br···Pd Metal-Involving Halogen Bonding // Crystal Growth & Design. 2018. Vol. 18, № 10.

107. Gossage R.A. et al. Models for the Initial Stages of Oxidative Addition. Synthesis, Characterization, and Mechanistic Investigation of η1-I2 Organometallic “Pincer” Complexes of Platinum. X-ray Crystal Structures of [PtI(C6H3{CH2NMe2}2-2,6)(η1-I2)] and exo-meso-[Pt(η1-I3)(η1-I2)(C6H3{CH2N(t-Bu)Me}2-2,6)] // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 2488–2497.

108. Katlenok E.A. et al. Supramolecular Assembly of Metal Complexes by (Aryl)I···d[Pt^{II}] Halogen Bonds // Chemistry – A European Journal. 2020. Vol. 26, № 34.

109. Rozhkov A.V. et al. Metal-involving halogen bond Ar–I···[d_{z2} Pt^{II}] in a platinum acetylacetonate complex // CrystEngComm. 2020. Vol. 22, № 3.

110. Blakey I. et al. Interactions of iodoperfluorobenzene compounds with gold nanoparticles // Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. Vol. 14, № 10.

111. Komoto Y. et al. Single Molecular Bridging of Au Nanogap Using Aryl Halide Molecules // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. Vol. 117, № 46.

112. Peng L.-L. et al. Low Tunneling Decay of Iodine-Terminated Alkane Single-Molecule Junctions // Nanoscale Research Letters. 2018. Vol. 13, № 1.

113. Xu L., Solowey D.P., Vicic D.A. Stepwise Conversion of a Platinum Dimethyl Complex to a Perfluorometallacyclobutane Derivative // Organometallics. 2015. Vol. 34, № 14.

114. Eliseeva A.A. et al. Bifurcated Halogen Bonding Involving Two Rhodium(I) Centers as an Integrated σ-Hole Acceptor // JACS Au. 2021. Vol. 1, № 3.

115. Heinen F. et al. Hypervalent Iodine(III) Compounds as Biaxial Halogen Bond Donors // J Am Chem Soc. 2020. Vol. 142, № 19.

116. Ochiai M. et al. Effects of Complexation with 18-Crown-6 on the Hypernucleofugality of Phenyl-λ^3 -iodanyl Groups. Synthesis of Vinyl-λ^3 -iodane·18-Crown-6 Complex // Organic Letters. 2005. Vol. 7, № 14.

117. Ochiai M. et al. Synthesis and structure of supramolecular complexes between 1-alkynyl(phenyl)(tetrafluoroborato)-λ^3-iodanes and 18-crown-6 // Tetrahedron. 2003. Vol. 59, № 51.

118. Ochiai M. et al. Secondary Hypervalent I(III)···O Interactions: Synthesis and Structure of Hypervalent Complexes of Diphenyl-λ^3 -iodanes with 18-Crown-6 // J Am Chem Soc. 2003. Vol. 125, № 3.

119. Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N. Polymeric Lead(II) Iodoacetate: Pb···I and I···I Non-Covalent Interactions in the Solid State // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 2019, № 39–40. P. 4221–4223.

120. Adonin S.A. et al. Halogen Contacts-Induced Unusual Coloring in BiIII Bromide Complex: Anion-to-Cation Charge Transfer via Br···Br Interactions // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23, № 62. P. 15612–15616.

121. Escudero-Adán E.C. et al. Solid-state inclusion of C60 and C70 in a co-polymer induced by metal–ligand coordination of a Zn–porphyrin cage with a bis-pyridyl perylene derivative // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 33. P. 4911–4919.

122. Espinosa E. et al. 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 // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117, № 12. P. 5529–5542.

123. Parsaee F. et al. Radical philicity and its role in selective organic transformations // Nature Reviews Chemistry. 2021. Vol. 5, № 7. P. 486–499.

124. Ormazábal-Toledo R., Contreras R. Philicity and Fugality Scales for Organic Reactions // Advances in Chemistry. 2014. Vol. 2014. P. 1–13.

125. Chattaraj P.K., Maiti B., Sarkar U. Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity // The Journal of Physical Chemistry A. 2003. Vol. 107, № 25. P. 4973–4975.

126. Wang J.-H. et al. Recent progress on cyano-bridged transition-metal-based single-molecule magnets and single-chain magnets // Coordination Chemistry Reviews. 2021. Vol. 428. P. 213617.

127. Argazzi R. et al. Solvatochromic Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells // Nano Letters. 2002. Vol. 2, № 6. P. 625–628.

128. Fang Z. et al. Crosslinked cyanometallate–chitosan nanosheet assembled aerogels as efficient catalysts to boost polysulfide redox kinetics in lithium–sulfur batteries // Journal of Materials Chemistry A. 2020. Vol. 8, № 37. P. 19262–19268.

129. Liu Y.-L., Zhang W. Cation-templated cyanometallate-based supramolecular rectangular cage compounds showing dielectric transitions // Inorganic Chemistry Frontiers. 2017. Vol. 4, № 8. P. 1304–1310.

130. Evju J.K., Mann K.R. Synthesis and Spectroscopic Investigations of a Crystalline Humidity Sensor: Bis(triphenylphosphine)iminium 2,2‘-Bipyridyltetracyanoruthenate // Chemistry of Materials. 1999. Vol. 11, № 6. P. 1425–1433.

131. Bokach N.A., Izotova Y.A., Haukka M. Bis(benzyltriphenylphosphonium) tetrachloridoplatinate(II) trichloromethane disolvate // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. 2007. Vol. 63, № 5. P. m1261–m1262.

132. Soldatova N. et al. One-pot synthesis of diaryliodonium salts from arenes and aryl iodides with Oxone–sulfuric acid // Beilstein J. Org. Chem. 2018. Vol. 14. P. 849–855.

133. Suslonov V.V. et al. Diaryliodonium Tetracyanidometallates Self-Assemble into Halogen-Bonded Square-Like Arrays // Crystal Growth & Design. 2022. P. acs.cgd.2c00175.