

- **Тема работы:** Исследование свойств новых донорно-акцепторных комплексов халькогеназотных гетероциклических соединений с псевдогалогенид-анионами
- **Состав коллектива:**
  - Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, заведующая лабораторией механизмов реакций ИХКГ СО РАН, в.н.с. ЛСиФСМС НГУ, [gritsan@kinetics.nsc.ru](mailto:gritsan@kinetics.nsc.ru)
  - Горбунов Дмитрий Евгеньевич, аспирант НГУ, м.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН, лаборант-исследователь ЛСиФСМС НГУ, [dmitry.e.gorbunov@gmail.com](mailto:dmitry.e.gorbunov@gmail.com)
  - Шахова Маргарита Викторовна, аспирант НГУ, м.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН, лаборант-исследователь ЛСиФСМС НГУ, [margo.shakhova@gmail.com](mailto:margo.shakhova@gmail.com)
- **Грант:** РФФ 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов», руководитель – Грицан Н.П.

#### **Постановка задачи:**

Комплексы данного типа обнаружены недавно в совместных исследованиях нашей группы и лаборатории проф. А.В. Зибарева (НИОХ СО РАН), поэтому расширение круга объектов и установление закономерностей их строения и свойств является важной задачей. Например, халькогенадиазолы могут представлять интерес в качестве сенсоров различных растворенных анионов. Для предварительного анализа возможности образования комплексов и оценки их спектральных и термодинамических свойств, были предприняты расчёты электронной структуры и электронных спектров поглощения необычных комплексов 3,4-дициано-1,2,5-халькогенодиазолов с псевдогалогенид-анионами. Кроме того, проведены расчеты термодинамики их образования и исследована природа связывания.

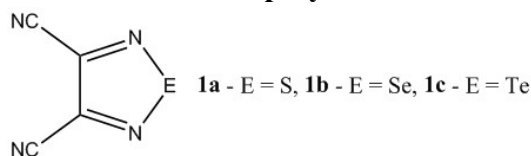
#### **Современное состояние проблемы:**

В последнее 10-15 лет очень большое внимание в литературе уделяется исследованию слабых внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, в том числе с участием атомов халькогенов (S, Se и Te). Эти взаимодействия проявляются в особенностях рентгеновской структуры веществ, предполагается, что они играют важную роль в биохимии.

1,2,5-халькогендиазолы представляют значительный интерес, поскольку могут выступать акцепторами в донорно-акцепторных реакциях, образуя комплексы с переносом заряда или анион-радикальные соли. Ранее нами совместно с лабораторией А.В. Зибарева (НИОХ СО РАН) был обнаружен новый класс прочных комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов с тиофенолят- (2011 г) и галогенид (2014) ионами. Нашей лабораторией были исследованы электронная структура и природа связывания данных

комплексов, экспериментально и теоретически изучена термодинамика комплексообразования и электронная спектроскопия комплексов.

### Подробное описание работы и основные результаты:



**Схема 1.**

В работе были использованы квантовохимические пакеты ORCA 3.0.3 и 4.0.1. Проведены следующие расчёты:

1. Оптимизация геометрии комплексов халькогендiazолов **1a**, **1b**, **1c** с псевдогалогенидами ([YCN]<sup>-</sup>, Y = -, O, S, Se, Te, Схема 1) с разными типами координации (с образованием связи X-Y или X-N) методом B97-D3/def2-TZVP (с использованием псевдопотенциала def2-ECP для учёта релятивистских эффектов в атоме теллура) в газовой фазе и в растворителях, свойства которых учитывали, используя модель сплошной среды COSMO.
2. Расчёт электронных спектров поглощения образуемых комплексов методом B2PLYP/def2-TZVP.
3. Анализ природы образуемой связи X-Y, где X – атом халькогена, а Y – атомы C, N, O, S, Se или Te соответствующего псевдогалогенида.

### Результаты:

Нами проведено теоретическое исследование возможности образования и свойств новых донорно-акцепторных комплексов между 3,4-дициано-1,2,5-халькогендiazолами (халькоген = Te (**1a**), Se (**1b**), S (**1c**)) и псевдо-галогенидами CN<sup>-</sup> и XCN<sup>-</sup> (X = O, S, Se, Te) в растворителях различной полярности (Таблица 1).

**Таблица 1.** Свободная энергия образования комплексов ( $\Delta G$  [ккал/моль]) **1a-c** с псевдогалогенидами в MeCN и THF, рассчитанная на уровне B97-D3/def2-TZVP с использованием модели COSMO для учета влияния растворителя

Анион	Ацетонитрил			ТГФ		
	1a	1b	1c	1a	1b	1c
CN <sup>-</sup>	-6.4	1.6	6.9	-12.7	-4.1	2.5
CN <sup>-</sup>	-2.5	2.3	6.4	-7.6	-1.8	3.5
OCN <sup>-</sup>	-1.2	1.3	4.1	-6.4	-2.6	0.0
OCN <sup>-</sup>	-6.9	-0.9	2.8	-13.5	-5.7	-0.8
SCN <sup>-</sup>	-5.2	0.5	3.2	-10.6	-4.5	-0.2
SCN <sup>-</sup>	-2.9	1.4	2.6	-8.3	-2.4	0.2
SeCN <sup>-</sup>	-5.1	-0.2	2.7	-10.3	-4.0	0.0
SeCN <sup>-</sup>	-2.2	1.4	1.4	-7.1	-	-
TeCN <sup>-</sup>	-3.6	0.9	3.7	-9.3	-2.5	1.3
TeCN <sup>-</sup>	0.4	3.3	4.0	-4.1	0.4	1.7

<sup>a</sup>Без поправок BSSE. <sup>b</sup>Атомы, координированные с халькогенами **1a-c**, выделены жирным шрифтом.

Видно, что образование комплексов более выгодно в неполярных растворителях. Из таблицы 1 видно также, что, скорее всего, экспериментально выделить можно только комплексы теллуриодиазола **1a**, для которых термодинамика благоприятна. Кроме того, установлено, что в случае CN<sup>-</sup> более выгодно образование комплекса с координацией атомом углерода, а в случае OCN<sup>-</sup> с координацией атомом азота. Для остальных псевдогалогенидов (XCN<sup>-</sup>; X = S, Se, Te) предпочтительна координация атомом халькогена. Установленные нами на основании расчетов закономерности были использованы при планировании экспериментов и в ряде случаев подтверждены экспериментально. Например, нашим коллегам из НИОХ СО РАН удалось получить соли анионов [1a-CN]<sup>-</sup>, [1a-NCO]<sup>-</sup>, [1a-SCN]<sup>-</sup>, [1a-SeCN]<sup>-</sup> с комплексным катионом калия с краун-эфиром [1]. Для гетероциклов **1b** и **1c** образование комплексов, согласно расчетам, термодинамически невыгодно, и они действительно не были получены экспериментально.

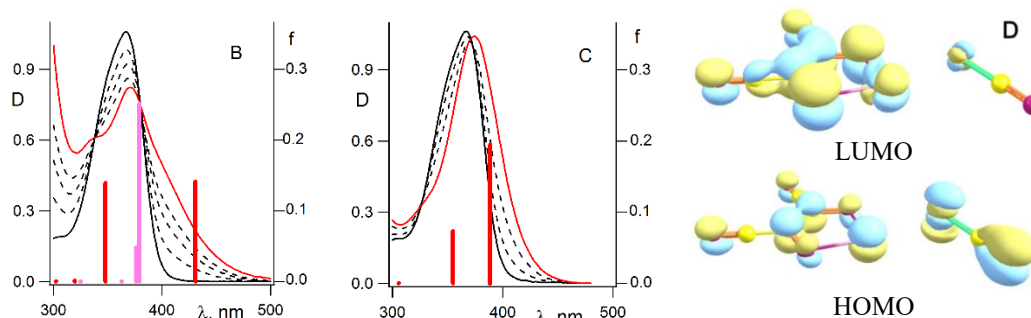
На основе анализа связей по теории Бейдера установлено, что, как и в случае изученных в нашей группе анионных комплексов, основным взаимодействием, приводящим к образованию донорно-акцепторных связей Te-X, в данном случае также является отрицательная гиперконъюгация с переносом электронной плотности неподеленных пар атома X псевдогалогенида на σ\*- орбиталь связи N-Te гетероцикла.

На основе проведенных расчетов дважды гибридным методом B2PLYP объяснены изменения в спектрах поглощения теллуриодиазола **1a** при образовании комплексов с анионами (Рис. 1B,C) и дано указание на тип координации. Установлено, что длинноволновая пролонга поглощения в комплексе является полосой переноса заряда с аниона на гетероцикл (Рис. 1D). Установлено также, что расчеты методом B97-D3 с прямым учетом дисперсионных взаимодействий прекрасно предсказывают термодинамику образования комплексов в растворе (Таблица 2).

**Таблица 2.** Экспериментальные значения константы комплексообразования ( $K_{exp}$ ) и экспериментальные ( $\Delta G_{exp}$ ) и рассчитанные теоретически<sup>a</sup> ( $\Delta G_{calc}$ ) значения свободной энергии комплексообразования.

Complex	$K_{exp}$ , L·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{exp}$ , kcal·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{calc}$ , kcal·mol <sup>-1</sup>
[1a-SCN] <sup>-</sup>	503 ± 16	-3.65 ± 0.02	-5.01
[1a-NCS] <sup>-</sup>	–	–	-2.36
[1a-SeCN] <sup>-</sup>	700 ± 40 <sup>b</sup>	-3.84 ± 0.04	-5.12
	600 ± 60 <sup>c</sup>	-3.75 ± 0.05	
[1a-NCSe] <sup>-</sup>	–	–	-2.15

<sup>a</sup> B97-D3/def2-TZVP с ECP для Te, с учетом поправки BSSE и влияния растворителя (ацетонитрила) в модели COSMO. <sup>b</sup>[K(18-crown-6)][SeCN] добавлен при комплексообразовании. <sup>c</sup>KSeCN добавлен.



**Рисунок 1.** Экспериментальный спектр комплекса **1a** (черная сплошная кривая) и его изменения при добавлении: KSeCN (B) или KSCN (C). Вертикальные линии – положение и сила осциллятора переходов в спектрах поглощения, рассчитанных методом TD-B2PLYP/def2-TZVP с ECP для Te. The HOMO и LUMO комплекса  $[1a-SeCN]^-$  (D).

**Использование кластера:** все расчеты методом теории функционала плотности проведены на кластере с использованием пакетов квантовохимических программ ORCA 3.0.3 и ORCA 4.0.1.1. Эти расчеты играют ключевую роль в определении структуры и свойств исследованных комплексов и обсуждении результатов работы.

**Перечень публикаций.** Semenov N.A., Gorbunov D.E., **Shakhova M.V.**, Salnikov G.E., Bagryanskaya I.Yu., Korolev V.V., Beckmann J., **Gritsan N.P.**, Zibarev A.V. Donor-Acceptor Complexes between 1,2,5-Chalcogenadiazoles (Te, Se, S) and the Pseudo Halides  $CN^-$  and  $XCN^-$  (X = O, S, Se, Te), *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12983–12991. DOI: 10.1002/chem.201802257 (IF=5.37, Q1 WOS).