

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ БРОМА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ДОНОРАМИ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2024 г. А. В. Помогаева¹, А. С. Лисовенко¹, А. Ю. Тимошкин^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в редакцию 11 ноября 2024 г.

После доработки 4 декабря 2024 г.

Принято к печати 5 декабря 2024 г.

Структурные и термодинамические характеристики молекулярных донорно-акцепторных комплексов BrCl, Br₂, IBr с азотсодержащими основаниями Льюиса рассчитаны квантово-химическим методом M06-2X/def2-TZVP в газовой фазе, в бензоле и в ацетонитриле в рамках SMD модели. Показано, что полярность растворителя оказывает существенное влияние на структурные характеристики и стабилизацию комплексов по отношению к процессу диссоциации. В случае комплексов BrCl в полярном ацетонитриле для всех исследованных оснований Льюиса в комплексах реализуется трехцентровая четырехэлектронная связь N–Br–Cl.

Ключевые слова: бром, интергалогениды, основания Льюиса, донорно-акцепторная связь, квантово-химические расчеты, влияние растворителя

DOI: 10.31857/S0044460X24090056, **EDN:** ROCDDX

ВВЕДЕНИЕ

Донорно-акцепторные взаимодействия, в которых ковалентно связанный атом галогена, благодаря наличию σ -разрыхляющей орбитали, иногда называемой σ -дыркой [1], выступает в качестве акцептора электронной плотности, называют галогенными связями. Несмотря на официальное определение галогенной связи Международным союзом теоретической и прикладной химии в 2013 году [2], этот термин до сих пор является предметом научной дискуссии [3]. Галогенные связи находят широкое применение в супрамолекулярной химии [4, 5], катализе [6, 7], молекулярном распознавании [8, 9], дизайне кристаллических структур [10, 11] и создании лекарственных препаратов [12, 13]. Практическое

использование систем с галогенными связями требует понимания природы связи и зависимости ее характеристик от условий (температура, растворитель). Среди галогенов бром занимает промежуточное положение между иодом, для которого известно большое число молекулярных комплексов, и хлором, для которого молекулярные комплексы гораздо менее распространены. Молекулярные комплексы брома с азотсодержащими основаниями Льюиса (LB) экспериментально структурно охарактеризованы для ацетонитрила [14], 1,3,5-триамина [15], триэтилендиамина [16] и Ph₃PNBr [17].

Увеличение поляризуемости атомов галогена в ряду Cl < Br < I, а также способность молекул галогенов к гетеролитической диссоциации в растворах приводит к существенным различиям в

поведении молекулярных комплексов Cl_2 , I_2 , и ICl с основаниями Льюиса под действием растворителя. В то время как комплексы $\text{I}_2 \cdot \text{LB}$ для большинства LB сохраняют молекулярную структуру [18, 19], комплексы $\text{Cl}_2 \cdot \text{LB}$ претерпевают гетеролитическую диссоциацию с образованием ионных пар, например экспериментально охарактеризованный $[\text{ClPy}]^+ \cdots \text{Cl}^-$ [20]. Молекулярные комплексы ICl с некоторыми основаниями Льюиса в полярных растворителях претерпевают структурную перестройку с образованием трехцентровой, четырехэлектронной галогенной связи [21]. Подобные кардинальные различия в поведении комплексов галогенов мотивируют определить в этом ряду и специфику бром-содержащих комплексов интергалогенидов. Целью настоящей работы явилось выявление влияния растворителя на природу связи в комплексах BrCl , Br_2 и IBr с основаниями Льюиса пиридином (Py), триметиламином (NMe_3), триэтиламино (NEt_3), 2-аминопиридином (apy), пиазином (pyz), 4,4'-бипиридилем (bipy), 1,2-бис-пиридилэтиленом (bre) и 1,2-бис-пиридилэтаном (bra).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики комплексов и химическая связь. Оптимизированные геометрии комплексов $\text{Br}_2 \cdot \text{LB}$ представлены на рис. 1. Наиболее стабильными изомерами являются $n\sigma$ -комплексы (рис. 1а–з), в которых химическая связь между фрагментами осуществляется за счет донирования неподеленной пары атома азота на антисвязывающую σ^* -орбиталь Br_2 . Для оснований Льюиса с π -сопряженной ароматической системой возможны изомеры, в которых молекула галогена расположена как перпендикулярно, так и параллельно плоскости кольца. В первом случае (рис. 1и–л) образуются $\pi\sigma$ комплексы, в которых происходит донирование π -связывающей $\text{C}-\text{C}$ орбитали на антисвязывающую σ^* -орбиталь брома. Во втором случае (рис. 1м–о) молекулы связаны только за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий (vdW комплексы).

В случае интергалогенидов наиболее выгодными являются изомеры, в которых связь с LB осуществляется через менее электроотрицательный атом галогена [22]. В комплексах $\text{IBr} \cdot \text{LB}$ более стабильным является $n\sigma$ изомер со связью $\text{N}-\text{I}$, а в комплексах $\text{BrCl} \cdot \text{LB}$ – изомер со связью $\text{N}-\text{Br}$.

Свидетельством образования галогенной связи является перенос заряда с LB на молекулу галогена и орбитальное взаимодействие, которое количественно может быть оценено величиной $E(2)$, рассчитанной методом натуральных связевых орбиталей (NBO) [23] в рамках теории возмущений [24]. Подобно комплексам с I_2 и ICl [18, 22], для комплексов брома, в которых молекула галогена расположена параллельно ароматическому кольцу основания Льюиса, не обнаруживается переноса заряда на молекулу галогена. Для $\pi\sigma$ -комплексов заряд, перенесенный на молекулу галогена вследствие комплексообразования, не превышает $0.05e$. Величины переноса заряда заметно больше (0.092 – $0.214e$) в случае $n\sigma$ -комплексов (табл. 1).

На рис. 2 представлена зависимость величины $E(2)$ от структурного нековалентного критерия (NCC) [25], рассчитываемого по формуле (1):

$$\text{NCC} = R_{\text{N-X}} / (0.7r_{\text{cov}} + 0.3r_{\text{vdW}}), \quad (1)$$

где r_{cov} – сумма ковалентных радиусов атомов, r_{vdW} – сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. И использованные величины ван-дер-ваальсовых и ковалентных радиусов [26] приведены в Дополнительных материалах. Значение NCC, равное единице, разделяет слабые взаимодействия ($\text{NCC} > 1$) и сильные ($\text{NCC} < 1$) донорно-акцепторные связи. Для всех рассмотренных комплексов $n\sigma$ - и $\pi\sigma$ -типа наблюдается единая корреляция $E(2) = 94452e^{7.729 \cdot \text{NCC}}$, $R^2 = 0.969$ (рис. 2). Только для некоторых $n\sigma$ -комплексов IBr величина NCC слегка меньше единицы. Для всех рассмотренных комплексов значения $E(2)$ для связей $\text{N}-\text{X}$ не превышают 50 ккал/моль.

Результаты анализа связей методом квантовой теории атомов в молекуле [27] для $n\sigma$ -комплексов приведены в Дополнительных материалах. В критических точках галогенных связей лапласиан электронной плотности $\Delta\rho(r)$ положителен, а отношение модуля потенциальной плотности энергии к кинетической $|V(r)|/G(r)$ лежит в интервале между 1 и 2, что характерно для донорно-акцепторных взаимодействий [22]. При этом значение полной плотности энергии $H(r)$ отрицательно во всех случаях, что свидетельствует о значительном ковалентном вкладе. Значение электронной плотности в критических точках связей $\rho(r)$ варьируется в диапазоне

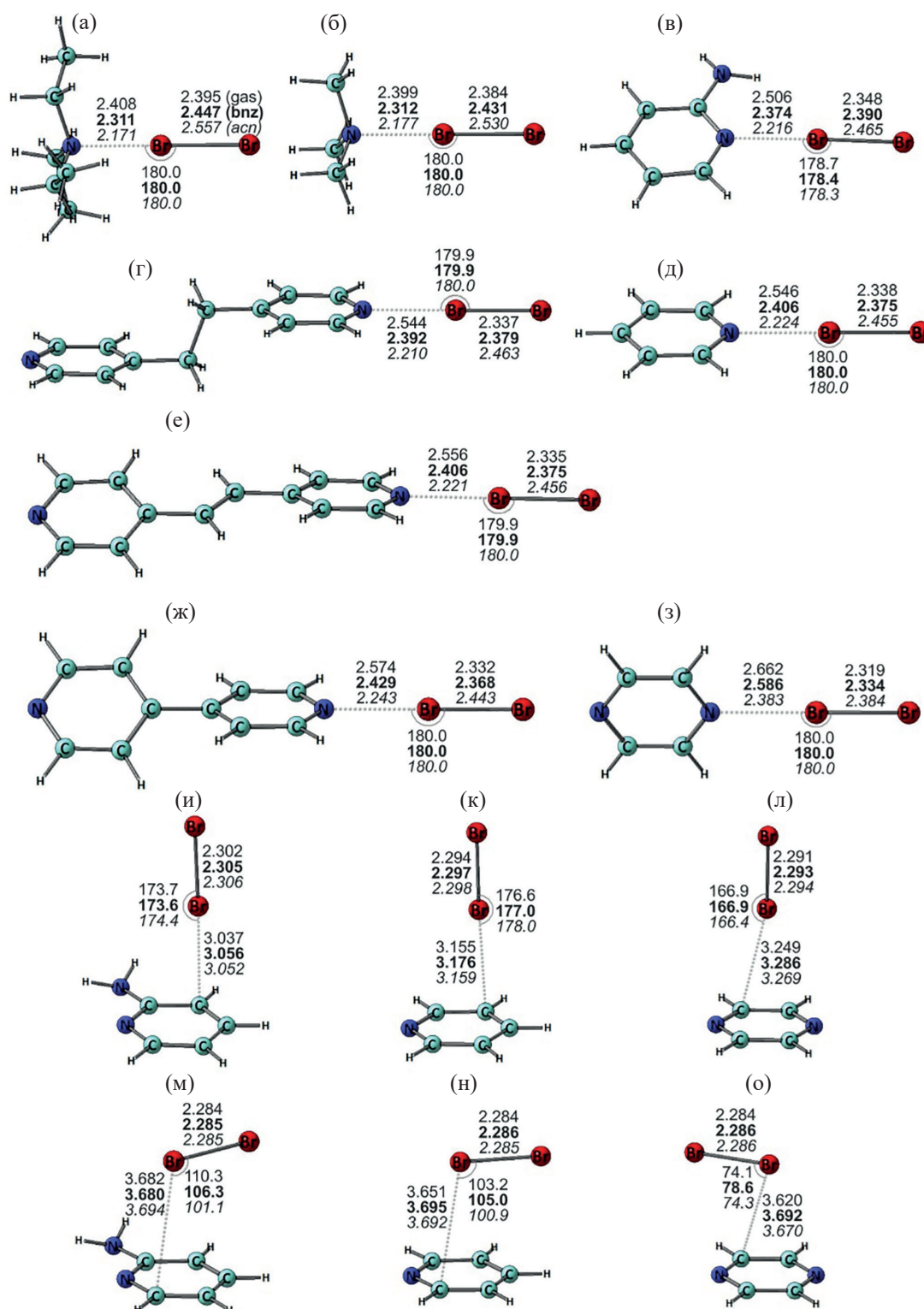


Рис. 1. Оптимизированные геометрии донорно-акцепторных комплексов: $\text{NEt}_3 \cdot \text{Br}_2$ (а), $\text{NMe}_3 \cdot \text{Br}_2$ (б), $\text{ару} \cdot \text{Br}_2$ (в), $\text{bpa} \cdot \text{Br}_2$ (г), $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ (д), $\text{bpe} \cdot \text{Br}_2$ (е), $\text{bipy} \cdot \text{Br}_2$ (ж), $\text{pyz} \cdot \text{Br}_2$ (з), $\text{ару} \cdot \text{Br}_2$ (и), $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ (к), $\text{pyz} \cdot \text{Br}_2$ (л), $\text{ару} \cdot \text{Br}_2$ (vdW) (м), $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ (vdW) (н), $\text{pyz} \cdot \text{Br}_2$ (vdW) (о). Межъядерные расстояния даны в Å, углы – в градусах. Использован уровень теории M06-2X/def2-TZVP. Значения газовой фазы указаны обычным шрифтом, для раствора бензола – полужирным, для раствора ацетонитрила – курсивом.

Таблица 1. Величины переноса заряда q_{CT} (e) в газофазных комплексах.

LB	Изомер	BrCl	Br ₂	IBr
NEt ₃	$n\sigma$	0.214	0.211	0.178
NMe ₃	$n\sigma$	0.195	0.190	0.163
bpa	$n\sigma$	0.124	0.102	0.127
bpe	$n\sigma$	0.119	0.097	0.125
bipy	$n\sigma$	0.112	0.092	0.120
apy	$n\sigma$	0.148	0.127	0.143
	$\pi\sigma$	0.039	0.037	0.043
Py	$n\sigma$	0.122	0.102	0.125
	$\pi\sigma$	0.021	0.020	0.024
pyz	$n\sigma$	0.081	0.067	0.096
	$\pi\sigma$	0.010	0.016	0.011

от 0.03 до 0.06 а. е. и уменьшается в ряду NEt₃ > NMe₃ > apy > bpa > Py > bpe > bipy > pyz.

Как видно из термодинамических характеристик, представленных в табл. 2, процессы диссоциации комплексов на компоненты в газовой фазе эндотермичны, однако энтропийный вклад приводит к тому, что процесс диссоциации для всех vdW-, $\pi\sigma$ - и для некоторых $n\sigma$ -комплексов является экзергонным уже при комнатной температуре. Стандартная свободная энергия Гиббса диссоциации $\Delta_{\text{дис}}G_{298}^\circ$ комплексов IBr·LB положительна для всех LB, комплексы со

связью N–Br оказываются несколько менее устойчивыми, чем со связью N–I. В комплексах Br₂·LB $\Delta_{\text{дис}}G_{298}^\circ$ положительно только для LB = NEt₃, NMe₃. Следует отметить, что азотсодержащие LB образуют более прочные комплексы с полярными молекулами интергалогенидов IBr и BrCl, чем с неполярной молекулой Br₂. Для всех исследованных комплексов установлена линейная корреляция ($R^2 = 0.964$) между величиной $|V(r)|/G(r)$, рассчитанной в критических точках галогенных связей, и энтальпией диссоциации комплекса на компоненты в газовой фазе (рис. 3).

Влияние растворителя. Ранее было показано, что в полярном растворителе ацетонитриле при оптимизации геометрии молекулярных комплексов Cl₂·LB спонтанно происходит гетеролитическая диссоциация молекулы галогена с образованием ионных комплексов [ClLB]⁺·Cl[−] [21], что согласуется с экспериментальными данными для [ClPy]⁺·Cl[−] в твердой фазе [20]. В комплексах брома межатомное расстояние N–X уменьшается при переходе из газовой фазы в неполярный бензол и в полярный ацетонитрил. Однако $n\sigma$ комплексы с IBr и Br₂ сохраняют молекулярный характер галогенной связи, $n(N) \rightarrow \sigma^*(I/Br-Br)$. Энергия перестройки этих комплексов не превышает 2.5 кДж/моль в бензоле и 13 кДж/моль в ацетонитриле (табл. 3). По отношению к процессу диссоциации на компоненты, комплексы Br₂·LB стабилизируются в растворителе

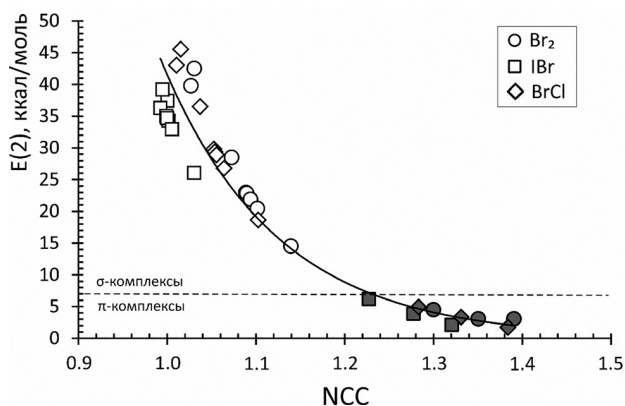


Рис. 2. Зависимость величины $E(2)$ от NCC для донорно-акцепторных связей в σ - (белая заливка) и π -комплексах (серая заливка) в газовой фазе. Линия представляет собой аппроксимацию показательной функцией $y = 94452 e^{7.729x}$, $R^2 = 0.969$. Уровень теории M06-2X/def2-TZVP.

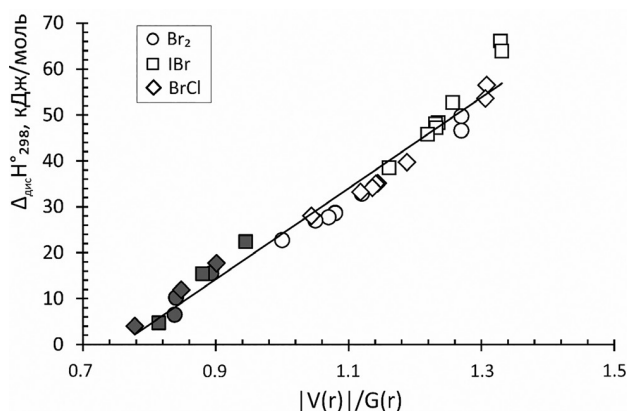


Рис. 3. Зависимость энтальпии диссоциации $\Delta_{\text{дис}}H_{298}^\circ$ от величины $|V(r)|/G(r)$, рассчитанной в критических точках связей N–X в газовой фазе для σ -комплексов (белая заливка) и π -комплексов (серая заливка). Линейная аппроксимация $y = 99.018x - 74.924$, $R^2 = 0.964$. Уровень теории M06-2X/def2-TZVP.

Таблица 2. Длины донорно-акцепторных связей R_{N-X} (Å) и значения стандартных энтальпий и энергий Гиббса (кДж/моль) процессов диссоциации молекулярных $n\sigma$ -комплексов на компоненты.

LA	LB	Газовая фаза			Бензол			Ацетонитрил		
		R_{N-X}	$\Delta_{\text{дис}} H_{298}^\circ$	$\Delta_{\text{дис}} G_{298}^\circ$	R_{N-X}	$\Delta_{\text{дис}} H_{298}^\circ$	$\Delta_{\text{дис}} G_{298}^\circ$	R_{N-X}	$\Delta_{\text{дис}} H_{298}^\circ$	$\Delta_{\text{дис}} G_{298}^\circ$
BrCl	NEt ₃	2.372	56.5	8.6	2.267	61.3	12.6	2.099	80.9	30.4
	NMe ₃	2.361	53.6	8.7	2.267	62.7	19.3	2.114	83.3	38.5
	apy	2.423	39.7	1.1	2.291	41.3	1.5	2.106	49.9	9.1
	bpa	2.459	35.1	-2.1	2.310	40.6	2.9	2.116	52.4	8.9
	Py	2.462	35.0	-0.3	2.316	39.6	1.8	2.131	50.5	10.1
	bpe	2.466	34.1	-3.2	2.317	39.5	-1.0	2.122	50.3	6.1
	bipy	2.486	33.2	-3.2	2.334	38.0	-0.5	2.142	47.9	5.1
	pyz	2.576	28.0	-5.1	2.444	30.2	-6.4	2.232	36.7	-3.8
Br ₂	NEt ₃	2.408	49.7	4.2	2.311	52.0	5.8	2.171	63.6	15.0
	NMe ₃	2.399	46.6	4.2	2.312	53.2	12.8	2.177	67.1	24.9
	apy	2.506	32.8	-2.4	2.374	31.9	-5.2	2.216	34.2	-4.3
	bpa	2.544	28.7	-5.3	2.392	31.4	-3.4	2.210	37.0	-2.5
	Py	2.546	28.6	-3.5	2.406	30.7	-3.6	2.224	35.6	-1.5
	bpe	2.556	27.7	-6.2	2.406	30.5	-7.3	2.221	35.3	-5.4
	bipy	2.574	27.0	-6.3	2.429	29.2	-6.2	2.243	33.6	-5.1
	pyz	2.662	22.7	-7.3	2.586	23.3	-8.3	2.383	25.4	-10.2
IBr	NEt ₃	2.531	66.1	18.1	2.444	73.4	24.8	2.346	79.6	29.2
	NMe ₃	2.511	63.9	19.0	2.425	74.4	33.6	2.329	83.8	42.4
	apy	2.517	52.7	13.7	2.424	57.2	16.9	2.331	57.9	16.8
	bpa	2.528	48.3	9.6	2.420	55.2	15.5	2.317	59.3	17.4
	Py	2.534	48.0	11.2	2.427	54.2	15.5	2.325	57.5	17.7
	bpe	2.530	47.2	8.4	2.421	54.4	12.7	2.323	57.5	13.3
	bipy	2.544	45.8	7.7	2.434	52.4	12.6	2.328	55.3	13.2
	pyz	2.607	38.5	3.2	2.491	42.9	4.5	2.382	45.1	4.6

Таблица 3. Стандартные энергии Гиббса сольватации $\Delta_{\text{solv}} G_{298}^\circ$ $n\sigma$ -комплексов в бензоле и ацетонитриле и вклад в нее энергии перестройки газофазного комплекса.

LB	BrCl				Br ₂				IBr			
	$\Delta_{\text{solv}} G_{298}^\circ$		$\Delta_{\text{reorg}} E$		$\Delta_{\text{solv}} G_{298}^\circ$		$\Delta_{\text{reorg}} E$		$\Delta_{\text{solv}} G_{298}^\circ$		$\Delta_{\text{reorg}} E$	
	C ₆ H ₆	MeCN	C ₆ H ₆	MeCN	C ₆ H ₆	MeCN	C ₆ H ₆	MeCN	C ₆ H ₆	MeCN	C ₆ H ₆	MeCN
NEt ₃	-38	-59	2.4	23.4	-38	-52	1.7	9.5	-39	-52	1.7	13.4
NMe ₃	-35	-57	2.2	20.6	-34	-51	1.7	9.8	-36	-51	1.5	12.7
apy	-43	-63	2.1	18.0	-44	-63	1.5	7.6	-44	-58	1.4	9.3
bpa	-63	-88	2.1	18.6	-62	-86	1.8	9.0	-64	-82	1.5	11.2
Py	-40	-55	2.0	16.6	-39	-53	1.7	8.3	-41	-49	1.3	10.0
bpe	-62	-88	2.1	17.8	-62	-86	1.8	8.5	-64	-82	1.4	10.7
bipy	-54	-76	2.0	16.4	-54	-75	1.7	8.8	-56	-70	1.3	9.9
pyz	-34	-47	1.1	11.0	-34	-49	1.4	7.0	-36	-43	0.4	5.2

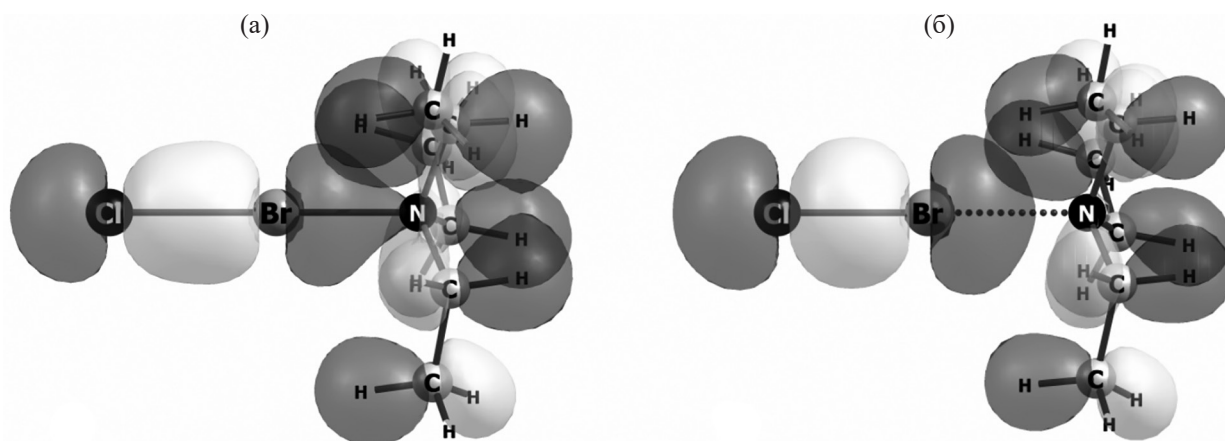


Рис. 4. Молекулярные орбитали комплекса $\text{BrCl} \cdot \text{NEt}_3$: НОМО–7 в ацетонитриле (а), НОМО–9 в газовой фазе (б). Уровень теории M06-2X/def2-TZVP.

больше, чем комплексы $\text{I}_2 \cdot \text{LB}$ [21]. Таким образом, комплексы $\text{Br}_2 \cdot \text{LB}$ в ацетонитриле оказываются прочнее, чем $\text{I}_2 \cdot \text{LB}$ (кроме ару, где разница в энтальпиях диссоциации составляет 0.5 кДж/моль в пользу комплекса с иодом), в то время как в газовой фазе более прочными являются $\text{I}_2 \cdot \text{LB}$.

Комплексы $\text{BrCl} \cdot \text{LB}$ подвергаются заметной структурной перестройке в полярном растворителе. Энергия перестройки $\Delta_{\text{геог}} E$ варьируется от 11 кДж/моль в комплексе с пирaziном до 23 кДж/моль в комплексе с NEt_3 (табл. 3). В оптимизированной в ацетонитриле геометрии комплекса $\text{BrCl} \cdot \text{NEt}_3$ длина $\text{N}-\text{Br}$ связи составляет 2.10 Å, что на 0.26 Å больше суммы ковалентных радиусов (1.84 Å [26]), а длина $\text{Br}-\text{Cl}$ связи 2.47 Å, что на 0.34 Å больше суммы ковалентных радиусов (2.13 Å [26]). NBO анализ определяет обе связи как фактически ковалентные, ввиду того, что взаимодействие натуральных орбиталей $n(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Br}-\text{Cl})$ характеризуется большой величиной $E(2)$ 118 ккал/моль. Таким образом, в комплексе $\text{BrCl} \cdot \text{NEt}_3$ в ацетонитриле реализуется трехцентровая четырехэлектронная $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \leftarrow \text{N}$ связь (рис. 4а), в то время как в газовой фазе трехцентровое взаимодействие отсутствует (рис. 4б). Подобная ситуация сохраняется для всех изученных комплексов $\text{BrCl} \cdot \text{LB}$ в ацетонитриле. Отметим, что схожая ситуация была отмечена для комплексов $\text{ICl} \cdot \text{LB}$ в полярных растворителях [21]. При этом, относительно процесса диссоциации молекулярного

комплекса на компоненты комплексы $\text{BrCl} \cdot \text{LB}$ как в газовой фазе, так и в растворах оказываются менее устойчивыми, чем комплексы $\text{ICl} \cdot \text{LB}$. При переходе в раствор $\pi\sigma$ - и vdW -комплексы дестабилизируются, что обусловлено эффективной стабилизацией продуктов диссоциации в растворителе [19].

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов показано, что увеличение диэлектрической проницаемости растворителя приводит к изменению типа химической связи в комплексах $\text{BrCl} \cdot \text{LB}$, что открывает принципиальную возможность варьирования реакционной способности комплексов в зависимости от растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с функционалом M06-2X [28], включающим дисперсионную поправку, в сочетании с def2-TZVP [29] базисным набором. Как было показано ранее [19], выбранный уровень теории хорошо воспроизводит структурные и энергетические характеристики комплексов, полученные методом CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD/aug-cc-pVTZ. Проводили полную оптимизацию геометрии с последующим колебательным анализом, все структуры отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии. Для оптимизации геометрии

в бензоле ($\epsilon = 2.2706$) и ацетонитриле ($\epsilon = 35.688$) был использован метод сольватационной модели на основе электронной плотности (SMD) [30]. Все расчеты проводили с использованием стандартного пакета программ Gaussian 16 [31]. Анализ связей осуществляли в рамках NBO метода [23, 24], реализованного в Gaussian 16. Кроме того, на основе метода квантовой теории атомов в молекуле [27] с использованием программного пакета Multiwfn [32] в критических точках связей были рассчитаны электронная плотность $\rho(r)$, лапласиан электронной плотности $\Delta\rho(r)$, кинетическая $G(r)$ и потенциальная $V(r)$ плотности энергий.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Помогаева Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5131-4240>.

Лисовенко Анна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7443-0124>.

Тимошкин Алексей Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1932-6647>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-13-00314) с использованием оборудования ресурсного центра «Вычислительный центр» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X24090056 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murray J.S., Paulsen K., Politzer P. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 1994. Vol. 106. P. 267. doi 10.1007/BF02840749
2. Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangola P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85. P. 1711. doi 10.1351/PAC-REC-12-05-10
3. Varadwaj P.R., Varadwaj A., Marques H.M., Yamashita K. // Cryst. Growth Des. 2024. Vol. 24. P. 5494. doi 10.1021/acs.cgd.4c00228
4. Ma Y.X., Yin H.L., Yang J., Lin H.T., Chen S.H., Zhou J., Zhuo S.P., Wang X.D. // Adv. Opt. Mater. 2022. Vol. 11. P. 2201000. doi 10.1002/adom.202201000
5. Tepper R., Schubert U.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. P. 6004. doi 10.1002/anie.201707986
6. Yang H., Wong M.W. // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 1045. doi 10.3390/molecules25051045
7. Mahmudov K.T., Gurbanov A.V., Guseinov F.I., Guedes da Silva M.F.C. // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 387. P. 32. doi 10.1016/j.ccr.2019.02.011
8. Gropp C., Quigley B.L., Diederich F. // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. P. 2705. doi 10.1021/jacs.7b12894
9. Peluso P., Chankvetadze B. // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. P. 13235. doi 10.1021/acs.chemrev.1c00846
10. Ivanov D.M., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu., Frontera A. // Chem. Eur. J. 2022. Vol. 28. P. e202280262. doi 10.1002/chem.202280262
11. Teyssandier J., Mali K.S., De Feyter S. // ChemistryOpen. 2020. Vol. 9. P. 225. doi 10.1002/open.201900337
12. Costa P.J., Nunes R., Vila-Viçosa D. // Expert Opin. Drug. Discov. 2019. Vol. 14. P. 805. doi 10.1080/17460441.2019.1619692
13. Brammer L., Peuronen A., Roseveare T.M. // Acta Crystallogr. (C). 2023. Vol. 79. P. 204. doi 10.1107/S2053229623004072
14. Marstokk K.-M., Stromme K.O. // Acta Crystallogr. (B). 1968. Vol. 24. P. 713. doi 10.1107/S0567740868003067
15. Mascal M., Richardson J.L., Blake A.J., Li W.-S. // Tetrahedron Lett. 1996. Vol. 37. P. 3505. doi 10.1016/0040-4039(96)00564-3
16. Weinberger C., Hines R., Zeller M., Rosokha S.V. // Chem. Commun. 2018. Vol. 54. P. 8060, doi 10.1039/C8CC04629H
17. Kunkel F., Maichle-Mossmer C., Strahle J., Dehnicke K. // Z. anorg. allg. Chem. 2001. Vol. 627. P. 2445. doi 10.1002/1521-3749(200111)627:11<2445::AID-ZAAC2445>3.0.CO;2-W
18. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2024. Vol. 94. P. S40. doi 10.1134/S1070363224140068
19. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. // J. Comp. Chem. 2025. Vol. 46. P. e27507. doi 10.1002/jcc.27507
20. Pröhm P., Berg W., Rupf S.M., Müller C., Riedel S. // Chem. Sci. 2023. Vol. 14. P. 2325. doi 10.1039/D2SC06757A
21. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. // J. Comp. Chem. 2025. Vol. 46. P. e27549. doi 10.1002/jcc.27549
22. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. // J. Comput. Chem. 2024. Vol. 45. P. 903. doi 10.1002/jcc.27300

23. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. P. 1736. doi 10.1063/1.449486.
24. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 899. doi 10.1021/CR00088A005
25. Prokudina Y.V., Davydova E.I., Virovets A., Stöger B., Peresypkina E., Pomogaeva A.V., Timoshkin A.Y. // Chem. Eur. J. 2020. Vol. 26. P. 16338. doi 10.1002/chem.202002261
26. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993.
27. Bader R.F.W. Atoms in Molecules, A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990, p. 438.
28. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. Vol. 120. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
29. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7. P. 3297. doi 10.1039/B508541A
30. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. // Gaussian 16, Revision A.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. 2016.
32. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. Vol. 33. P. 580. doi 10.1002/jcc.22885

The Influence of the Solvent on the Structural and Thermodynamic Properties of Complexes of Bromine and Its Derivatives with Nitrogen-Containing Donors: A Quantum Chemical Study

A. V. Pomogaeva¹, A. S. Lisovenko¹, and A. Y. Timoshkin^{1,*}

¹ St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Received November 11, 2024; revised December 4, 2024; accepted December 5, 2024

Structural and thermodynamic characteristics of molecular donor-acceptor complexes of BrCl, Br₂, IBr with nitrogen-containing Lewis bases are computed by using quantum chemical method M06-2X/def2-TZVP in the gas phase, benzene and acetonitrile solutions in the framework of SMD model. It is shown that the polarity of the solvent significantly influences the structural features and stabilization of the complex with respect to the dissociation process. In case of BrCl complexes with all studied Lewis bases the three center four electron N–Br–Cl bond is realized in acetonitrile solution.

Keywords: bromine, interhalides, Lewis bases, donor-acceptor bond, quantum chemical computations, influence of the solvent