

**МАДЖИДОВ ТИМУР ИСМАИЛОВИЧ**

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СЕЛЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
И ИХ КОМПЛЕКСОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ  
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2010

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Чмутова Галина Алексеевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Балакина Марина Юрьевна

доктор химических наук,  
профессор  
Самуилов Яков Дмитриевич

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН  
(г. Москва)

Защита состоится «27» января 2011 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова.

Автореферат разослан «\_\_» декабря 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета,  
кандидат химических наук

Казымова М. А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Селеносодержащие органические соединения все шире внедряются в жизнь человеческого общества. Некогда считавшиеся сильными ядами, в настоящее время они являются важными и перспективными биологически активными добавками и лекарственными препаратами, все шире применяются в промышленности и технологии для получения полупроводниковых и органических проводящих материалов, создания антиоксидантов. Селеносодержащие белки являются компонентами различных ферментов. В связи с этим в последние годы происходит всплеск интереса исследователей к органическим соединениям селена. Достаточно высокая биологическая и химическая активность селеноорганических соединений во многом обусловлена их способностью к комплексообразованию.

В течение нескольких десятилетий на кафедре органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова проводятся систематические исследования электронной и пространственной структуры кислород-, сера- и селеносодержащих органических соединений, а также их способности к комплексообразованию. Экспериментально исследованы факторы, определяющие электронную и пространственную структуру ароматических и алифатических соединений селена, установлена связь конформационных характеристик молекул и эффектов электронных взаимодействий в них, изучена молекулярно-орбитальная структура, установлены корреляции между различными параметрами молекул и комплексов.

Несмотря на достаточно разностороннее экспериментальное исследование селеноорганических соединений и их комплексов, глубинная природа внутри- и межмолекулярных взаимодействий не является до конца выясненной, а проведенные до настоящего момента квантово-химические исследования выполнены либо на недостаточно высоком вычислительном уровне, либо посвящены изучению отдельных аспектов их химической и биологической активности. Развитый к настоящему моменту аппарат квантовой механики с привлечением современных теорий (DFT, теория атомов в молекулах) и вычислительных подходов позволяет исследовать достаточно тонкие аспекты пространственного и электронного строения селеноорганических соединений и их комплексов, детально охарактеризовать природу межмолекулярных взаимодействий с участием атома селена.

**Цель работы** заключалась во всестороннем квантово-химическом изучении электронной и пространственной структуры нескольких типов селеноорганических соединений, а также выявлении тонких особенностей их взаимодействий с электроноакцепторами различных типов.

**Научная новизна** работы состоит в том, что впервые:

- проведено систематическое теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий с участием атома селена как электронодонорного центра в реакциях с различными электроноакцепторами;
- охарактеризованы изменения свойств неподеленных пар селена при переходе от изолированных молекул к их комплексам;
- природа межмолекулярных взаимодействий подробно охарактеризована в рамках теории атомов в молекулах с использованием анализа топологии электронной плотности и лапласиана, интегральных характеристик атомов, а также подхода взаимодействующего квантового атома;

- проанализирована применимость различных критериев к описанию водородных связей с участием атома селена, и выявлены особенности  $Se...H$  комплексообразования;
- с использованием различных современных подходов, основанных на выделении пространства атомов в рамках локализованных молекулярных орбиталей и теории атомов в молекулах, оценены составляющие энергии межмолекулярных взаимодействий селеноорганических соединений с акцепторами разных типов.

**Практическая значимость.** Результаты исследования имеют теоретическое значение и позволяют описывать и предсказывать различные свойства селеноорганических соединений. В то же время проведенный детальный анализ природы межмолекулярных взаимодействий с участием атома селена как электронодонорного центра может пролить свет на возможные пути управления ферментативными и химическими процессами, дать глубокое понимание сущности взаимодействий, которые модулируют активность атома селена *in vivo* и *in vitro*. Изучение свойств селеноорганических соединений различными квантово-химическими методами позволило выработать ряд методических рекомендаций для изучения соединений селена в дальнейшем.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в международных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК, материалы и тезисы 4 докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 203 страницах, содержит 31 таблицу и 25 рисунков. Работа состоит из введения, трех глав, постановки цели и задач исследования, выводов, списка цитируемой литературы из 316 наименований и приложения на 5 страницах.

В обзоре литературы (глава 1) представлены данные, свидетельствующие о влиянии невалентных взаимодействий на практически важные свойства селеноорганических соединений, а также дан краткий обзор результатов изучения комплексообразующей способности селеноорганических соединений экспериментальными и теоретическими методами.

Вторая глава содержит описание компьютерного эксперимента: описаны используемые квантово-химические методы для определения структуры соединений и комплексов, подходы и методы анализа, использованные в работе. Проведено краткое изложение сущности теории атомов в молекулах и ее приложений для изучения свойств комплексов, а также особенностей методов разбиения энергий взаимодействия на составляющие.

Третья глава представляет собой обсуждение полученных результатов. В первом разделе приведены данные квантово-химического изучения пространственной и электронной структуры изолированных селеноорганических молекул в газовой фазе и растворах. Во втором разделе изложены результаты исследования комплексов селеноорганических молекул с образованием водородных связей и анализа природы  $Se...H$  взаимодействий. В третьем разделе обсуждаются структура и свойства иодных комплексов селеноорганических молекул. Четвертый раздел посвящен изучению особенностей комплексообразования селеноорганических молекул с  $\nu$ -акцепторами (соединениями алюминия, бора и цинка).

В приложении приведены некоторые данные по энергетике, структуре и свойствам селеноорганических молекул и их комплексов, не вошедшие в основной текст диссертации.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Изолированные селеноорганические молекулы

Объектами исследования являлись органические соединения двухкоординированного селена, один из заместителей в которых - метильная группа – постоянен, а второй варьировался – диметилселенид (I), метилселеноцианат (II), диметилдиселенид (III) и селеноанизол (IV). Данный выбор объектов позволил нам оценить активность атома селена как электронодонорного центра в различном структурном окружении, охарактеризовать влияние внутримолекулярной конкуренции атомов селена и азота, изучить влияние конформационных эффектов на прочность межмолекулярного связывания.

#### 1.1. Геометрия молекул

На первой стадии работы мы произвели поиск оптимальных методов расчета геометрии исследованных соединений. Некоторые из наших расчетных данных в сравнении с экспериментальными приведены на рисунке 1.

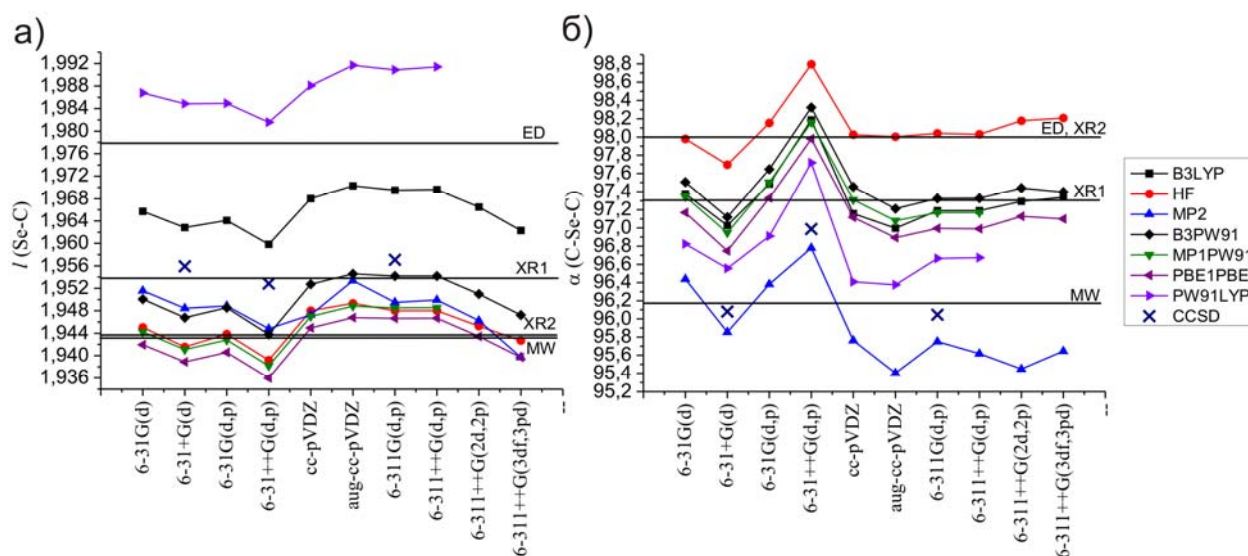


Рисунок 1. Изменения (а) длин связи Se-C в Å и (б) величин угла C-Se-C диметилселенида, в градусах, с изменением базисного набора в различных методах расчета в сравнении с экспериментальными данными. MW - данные микроволновой спектроскопии, ED - метода электронографии в газовой фазе, XR1 и XR2 – рентгеноструктурного анализа фрагмента диметилселенида в комплексах  $[\text{SnCl}_4(\text{Me}_2\text{Se})_2]$  и  $[\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{11}(\text{Me}_2\text{Se})]$ .

Среди методов теории функционала плотности наиболее адекватно воспроизводят геометрию селеноорганических молекул функционалы MP1PW91 и PBE1PBE. Метод MP2, воспроизводя длины связей примерно так же, как и указанные методы теории функционала плотности, несколько лучше воспроизводит валентные и диэдральные углы селеноорганических молекул при сравнении с микроволновым экспериментом и более точными расчетами. Среди исследованных базисов наиболее точными являются 6-311++G(2d,2p) и 6-311++G(3df,3pd), разница между ними незначительна; достаточно экономные в

отношении компьютерных ресурсов базисы 6-31G(d) и 6-31G(d,p) также неплохо воспроизводят геометрию изолированных молекул.

## 1.2. Электронная структура

Для наших целей важно было также оценить пригодность разных методов расчета для воспроизведения характеристик распределения электронной плотности в молекулах (дипольных моментов, зарядов на атомах, энергии, симметрии, состава молекулярных орбиталей). В таблице 1 приведены вычисленные значения дипольных моментов молекул в различных базисах в гибридном функционале V3LYP и методе MP2.

Таблица 1. Дипольные моменты селеноорганических молекул в газовой фазе по данным квантово-химических расчетов в различных методах, в Д.

Базис	Диметилселенид		Метилселеноцианат		Диметилдиселенид	
	V3LYP	MP2	V3LYP	MP2	V3LYP	MP2
6-31G(d,p)	1.52	1.60	4.24	4.02	1.91	2.00
6-31++G(d,p)	1.58	1.67	4.49	4.24	1.98	2.12
6-311++G(d,p)	1.56	1.58	4.49	4.19	1.91	1.97
6-311++G(2d,2p)	1.53	1.52	4.49	4.25	1.85	1.89
6-311++G(3df,3pd)	1.51	1.52	4.44	4.22	1.83	1.87
Эксп.	1.41		4.42		1.70	

Дипольные моменты молекул хуже воспроизводятся всеми использованными методами, нежели геометрия. Отклонение расчетных от экспериментальных данных составляет до 30%, тогда как для геометрических характеристик ошибки, как правило, не превышают 2%. Почти все используемые методы завышают значения величин дипольных моментов диметилселенида и диметилдиселенида по сравнению с экспериментальными результатами. Дипольный момент метилселеноцианата чаще всего недооценивается. Однако при укрупнении базисного набора результаты всех методов сближаются с экспериментальными. Таким образом, для корректного описания электронной структуры требуются базисы высокого уровня.

Все методы расчета зарядов – метод NBO, теории атомов в молекулах (QTAИМ), Малликена, Левдина – предсказывают положительный (в методе Малликена иногда – небольшой отрицательный, что, по-видимому, является ошибкой данного метода) заряд на атоме селена, атомы углерода метильной группы заряжены отрицательно (рис. 2). Величины зарядов на атомах изменяются в соответствии с акцепторной силой варьируемого заместителя.

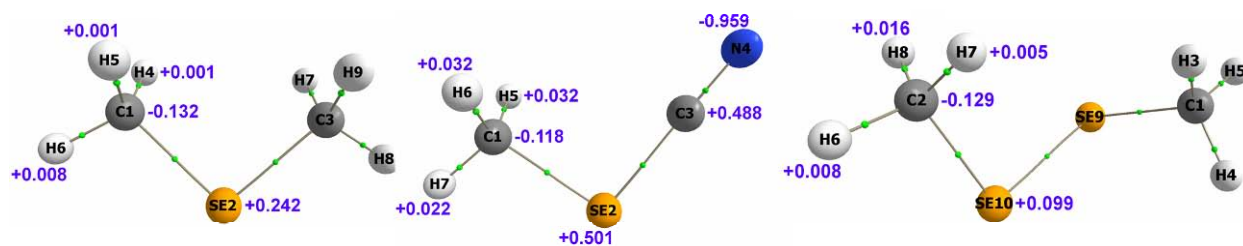


Рисунок 2. Заряды на атомах по данным теории атомов в молекулах. Метод – MP2/6-311++G(3d,3p).

Расчеты на уровне MP2/6-311++G(3d,3p) полностью подтверждают экспериментальное приписание молекулярных орбиталей селеноорганических

соединений (табл. 2), полученных в рамках фотоэлектронной спектроскопии. Хорошее описание данных ФЭС дает метод внешних валентных функций Грина OVGF: отклонения от эксперимента не превышают 4%. Метод NBO позволяет приписать ВЗМО селенидов преимущественно НЭП селена  $\pi$ -симметрии (НЭП $^1_\pi$ ). НЭП селена  $\sigma$ -симметрии (НЭП $^2_\sigma$ ) в рамках метода NBO расположена очень глубоко по энергии.

Таблица 2. Энергии ионизации в эВ исследуемых молекул по данным ФЭС,  $IE_n$ (эксп), энергии МО по данным MP2/6-311++G(3d,3p),  $\epsilon_n$ (МО), энергии ионизации по данным OVGF-расчетов в базисе 6-311++G(3d,3p),  $IE_n$ (OVGF), и приписание полос ФЭС спектров.

Мол-ла	$IE_n$ (эксп)	- $\epsilon_n$ (МО)	$IE_n$ (OVGF)	Отнесение полос	
				наши данные	в литературе
I	8.40	8.60	8.25	НЭП $^1_\pi$ (Se)	НЭП $^1_\pi$
	11.00	11.35	10.92	$\sigma$ (Se-CH $_3$ )- $\sigma$ (Se-CH $_3$ )	$\sigma$ (Se-C)
	12.00	12.70	12.10	$\sigma$ (Se-CH $_3$ )+ $\sigma$ (Se-CH $_3$ )	$\sigma$ (Se-C)
	14.00	15.47	14.39	$\sigma$ (C-H)	$\sigma$ (C-H)
III	8.56	8.99	8.37	НЭП $^1_\pi$ (Se $^1$ )- НЭП $^1_\pi$ (Se $^2$ )	НЭП $^1_\pi$ - НЭП $^1_\pi$
	8.79	9.20	8.56	НЭП $^1_\pi$ (Se $^1$ )+ НЭП $^1_\pi$ (Se $^2$ )	НЭП $^1_\pi$ + НЭП $^1_\pi$
	10.67	11.06	10.57	$\sigma$ (Se-Se)+ $\sigma$ (Se-CH $_3$ )+ $\sigma$ (C-H)	$\sigma$ (Se-Se)
	11.68	12.52	11.72	$\sigma$ (Se-CH $_3$ )- $\sigma$ (Se-CH $_3$ )	$\sigma$ (Se-C)- $\sigma$ (Se-C)
	12.42	13.30	12.48	$\sigma$ (Se-C)+ $\sigma$ (Se-CH $_3$ )	$\sigma$ (Se-C)+ $\sigma$ (Se-C)
	14.3	15.77	14.52	$\sigma$ (C-H)	$\sigma$ (C-H)
		16.06	14.78	$\sigma$ (C-H)	$\sigma$ (C-H)
		16.08	14.78	$\sigma$ (C-H)	$\sigma$ (C-H)
		16.33	15.04	$\sigma$ (C-H)	$\sigma$ (C-H)
19.4	20.95	20.96	НЭП $^2_\sigma$ (Se $^1$ )-НЭП $^2_\sigma$ (Se $^2$ )		

Анализ лапласиана, то есть второй производной электронной плотности по координатам, позволяет выделить области накопления электронной плотности, соответствующие связывающим и неподеленным электронным парам (рис. 3).

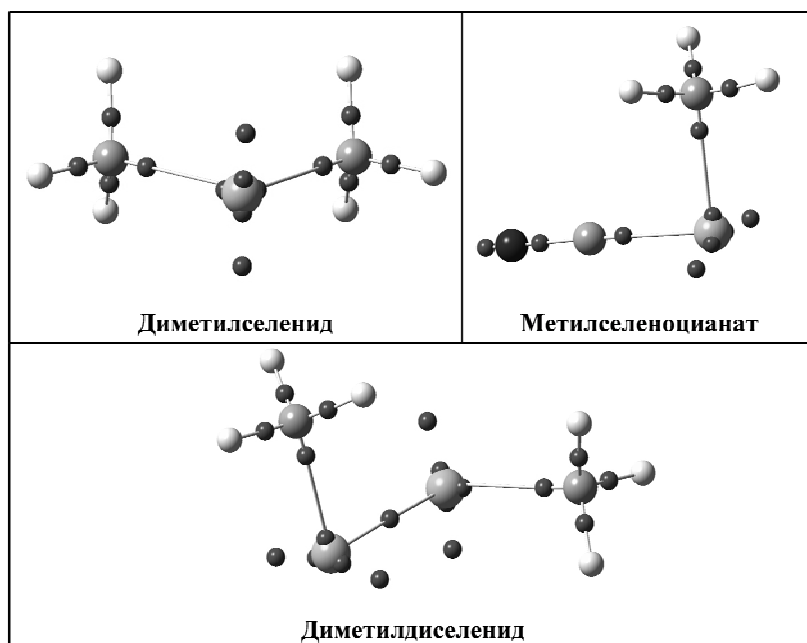


Рисунок 3. Точки концентрации заряда электронных оболочек молекул диметилселенида (I), метилселеноцианата (II) и диметилдиселенида (III).

В пространстве около атома селена обнаруживаются две области концентрации заряда валентной оболочки, соответствующие НЭП, и обе они

находятся почти перпендикулярно плоскости молекулы. Электронная плотность и другие характеристики в точках максимума функции  $\{-\nabla^2\rho(r)\}$  – точках концентрации заряда валентной оболочки (КЗВО) доменов неподеленных электронных пар зависят от окружения атома селена и его участия во внутримолекулярной делокализации заряда. Электронная плотность в НЭП падает в ряду: ортогональная формы селеноанизола (IV) > диметилселенид (I) > метилселеноцианат (II) > диметилдиселенид (III) > планарная форма селеноанизола (IV).

## 2. Комплексы селеноорганических соединений

В качестве электроноакцепторов нами были выбраны метанол, иод, галогениды алюминия и бора, диметилцинк (для соответствующих комплексов имелись экспериментальные данные).

### 2.1. Комплексы с метанолом

#### 2.1.1. Геометрия и энергия комплексообразования

Были рассчитаны парные комплексы метанола с исследуемыми селеноорганическими молекулами в газовой фазе (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3. Некоторые энергетические ( $BSSE$ ,  $\Delta E^0_{comp}$ ,  $\Delta H^{298}_{comp}$ ,  $\Delta G^{298}_{comp}$  в ккал/моль), геометрические характеристики (длины связей  $l$  в Å, углы  $\alpha$  – в градусах) и частоты колебаний  $O-H$  связей метанола  $\nu(O-H)$  (в  $cm^{-1}$ ) в комплексах селеноорганических молекул с метанолом. Метод MP2/6-311++G(3d,3p).

Комплекс:	I-1-1	II-1-1	II-1-2	III-1-1	III-1-3	III-1-4	IV-1-1 <sup>a</sup>	IV-1-2 <sup>a</sup>
$BSSE$	1.57	1.30	0.89	1.78	2.13	2.12	1.88	3.00
$\Delta E^0_{comp}$	-3.93	-4.54	-3.81	-3.24	-3.49	-3.46	-2.93	-2.43
$\Delta H^{298}_{comp}$	-3.59	-4.18	-3.84	-2.75	-3.22	-3.18	-2.43	-1.81
$\Delta G^{298}_{comp}$	3.92	4.26	4.22	5.05	5.93	5.98	5.29	4.04
$l(X...H)$	2.465	2.293	2.050	2.549	2.499	2.492	2.586	2.637
$l(X...O)$	3.345	3.104	3.013	3.448	3.406	3.394	3.521	3.523
$l(H-O)^b$	0.968	0.963	0.965	0.965	0.967	0.967	0.973	0.971
$\alpha(X-H-O)$	151.2	141.4	175.9	155.1	156.2	155.1	161.09	151.76
$\nu(O-H)^b$	3681	3807	3774	3742	3705	3705	3662	3703

<sup>a</sup> Данные метода B3LYP/6-31++G(d,p).

<sup>b</sup> В изолированном метаноле длина  $H-O$  связи равна 0.959 Å (MP2/6-311++G(3d,3p)) 0.965 Å (B3LYP/6-31++G(d,p)), частота ее колебаний равна 3897  $cm^{-1}$  (MP2/6-311++G(3d,3p)) и 3838  $cm^{-1}$  (B3LYP/6-31++G(d,p)).

Величины энтальпий комплексообразования  $\Delta H^{298}_{comp}$  селеноорганических молекул с метанолом близки к экспериментальным значениям, которые составляют по величине -2 ÷ -4 ккал/моль. Увеличение акцепторной силы заместителя при селенметильной группе приводит к ослаблению водородной связи. Энергия стабилизации комплексов с образованием  $Se...H$  контактов изменяется антибатно межядерному расстоянию  $l(X...H)$  и симбатно длине  $H-O$  связи  $l(H-O)$ .

Энергия комплексообразования по атому азота превосходит таковую по селену. Однако удлинение  $H-O$  связи при образовании комплексов в них меньше, чем в тех, где протоноакцептором выступает атом селена. Мы связываем это с меньшей величиной перенесенного заряда в комплексах, в которых атом азота выступает протоноакцепторным центром.

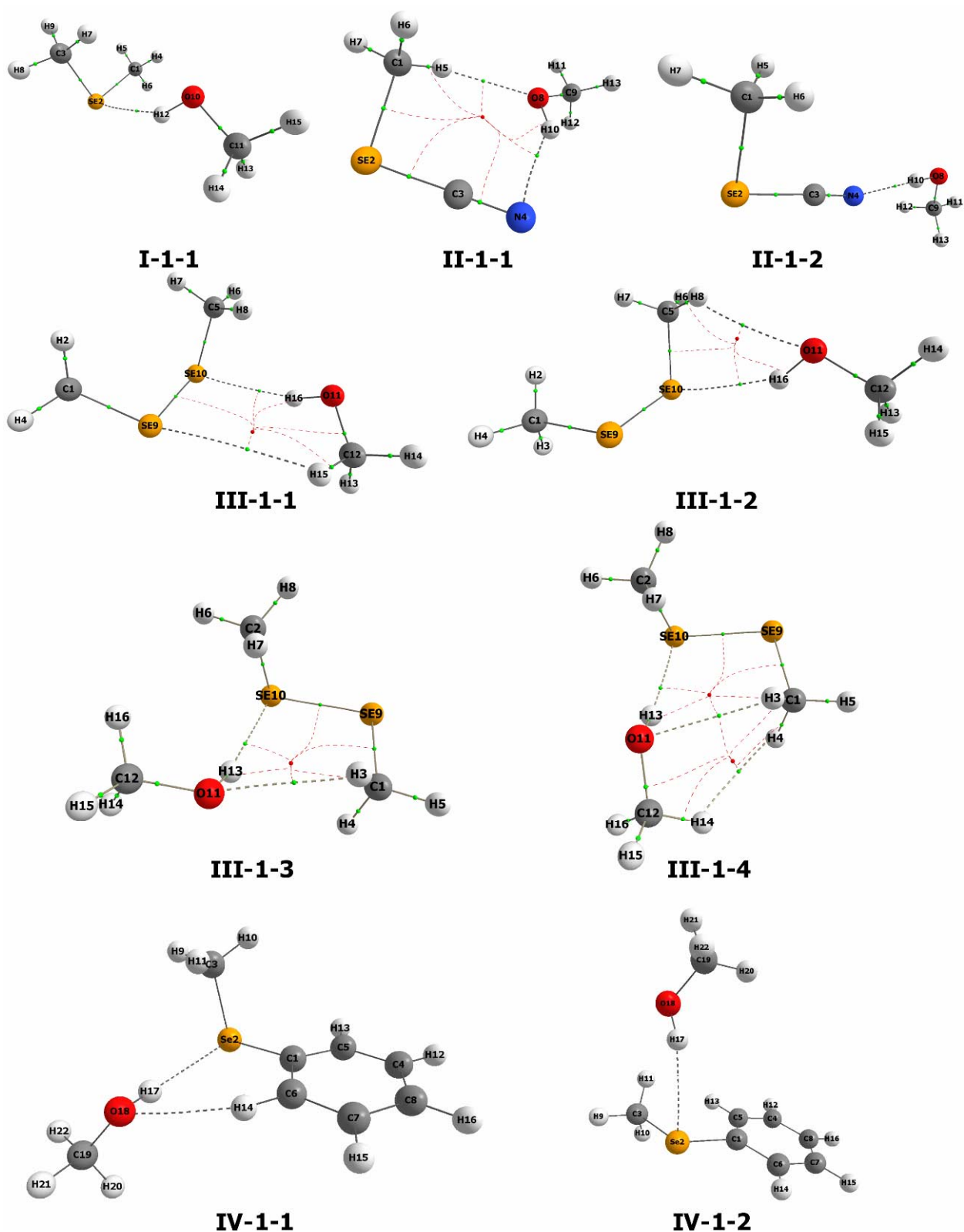


Рисунок 4. Структуры обсуждаемых комплексов селеноорганических соединений с метанолом.

Комплекс метилселеноцианата с метанолом, ориентированным к атому селена, локализовать не удалось.

Как и в случае традиционных водородных связей с элементами второго периода в качестве электронодонорных центров, расстояние между атомами селена и водорода в *H*-комплексах *I* ( $X...H$ ) меньше суммы их ван-дер-ваальсовых

радиусов (по Полингу для  $Se...H$  контакта – 3.2 Å), связь  $O-H$  протонодонора удлиняется, частота ее колебаний становится меньше (табл. 3), а интенсивность соответствующей полосы в ИК-спектрах – больше. Атом водорода при комплексообразовании претерпевает слабополюсный сдвиг в ЯМР спектрах. Таким образом, согласно «классическим» феноменологическим критериям водородных связей межмолекулярные соединения с образованием  $Se...H$  контакта могут быть отнесены к водородносвязанным комплексам.

Нами были исследованы также комплексы селеноорганических соединений с разным числом молекул метанола и воды. Было обнаружено, что образование двух водородных связей с одним атомом селена является возможным, однако данный процесс является энергетически существенно менее выгодным, нежели ассоциация протонодоноров друг с другом. В исследованных методом Монте-Карло крупных кластерах воды (вплоть до 61 молекулы воды) с диметилселенидом обнаруживалась одна водородная связь с селеном.

### 2.1.2. Топологические характеристики

Мы провели анализ электронного распределения в комплексах селеноорганических молекул с использованием современных подходов теории атомов в молекулах, развитой Р. Бейдером с сотрудниками. Центральным инструментом теории является анализ топологии распределения электронной плотности.

Значения характеристик критических точек связей активной триады, обнаруживаемые топологическим анализом, связаны с прочностью комплексов (ср. табл. 3 и 4). Однако качество корреляций между электронной плотностью и ее лапласианом в критической точке  $Se...H$  взаимодействия с энергией и энтальпией комплексообразования невысокое.

Таблица 4. Топологические характеристики критических точек важнейших межмолекулярных связей в комплексах селеноорганических молекул с метанолом, а также индексы делокализации **DI** электронов между соответствующими атомами, в а.е.. Метод – MP2/6-311++G(3d,3p).

Комплекс	Контакт	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$G(r)$	$V(r)$	$h_e(r)$	$-\frac{G(r)}{V(r)}$	DI
I-1-1	Se ... H-O	0.020	0.046	0.0116	-0.0117	-0.0001	0.9884	0.081
II-1-1	N ... H-O	0.013	0.047	0.0100	-0.0083	0.0017	1.2016	0.035
	O ... H-C	0.013	0.041	0.0093	-0.0083	0.0010	1.1182	0.050
II-1-2	N ... H-O	0.020	0.074	0.0164	-0.0144	0.0020	1.1384	0.062
III-1-1	Se ... H-O	0.017	0.041	0.0098	-0.0093	0.0005	1.0509	0.072
III-1-3	Se ... H-O	0.019	0.044	0.0108	-0.0106	0.0001	1.0130	0.076
III-1-4	Se ... H-O	0.019	0.044	0.0109	-0.0107	0.0002	1.0161	0.077
IV-1-1 <sup>a</sup>	Se ... H-O	0.016	0.034	0.0083	-0.0081	0.0002	1.0247	0.086
IV-1-2 <sup>a</sup>	Se ... H-O	0.014	0.033	0.0077	-0.0072	0.0005	1.0727	0.072

<sup>a</sup> метод расчета – B3LYP/6-31++G(d,p).

В случае связи  $Se...H$  (табл. 4) лапласиан электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$  и плотность электронной энергии  $h_e(r)$ , в основном, положительны, а отношение плотности кинетической  $G(r)$  к потенциальной энергии  $V(r)$  больше единицы, что говорит о малом ковалентном вкладе в энергию взаимодействий. Различные характеристики критических точек межмолекулярных связей с селеном в целом попадают в область значений, характерную для водородных связей по Коху-

Попелье ( $\rho(\mathbf{r})=0.002\div 0.034$  а.е.,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})=0.024\div 0.139$  а.е.) и по Наканиши-Хаяши-Нарахара ( $\rho(\mathbf{r})=0.01\div 0.04$  а.е.,  $\mathbf{h}_e(\mathbf{r})=-0.01\div 0.003$  а.е.,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})=0.06\div 0.12$  а.е.). Однако величины лапласиана в критических точках меньше типичных значений. Мы считаем причиной этого большую ковалентность  $Se\dots H$  связывания по сравнению с «классическими» водородными связями. Это выражается в больших значениях индекса делокализации **DI** электронов атомами, находящимися в межмолекулярном контакте  $Se\dots H$ , по сравнению с контактом  $N\dots H$ .

### 2.1.3. Атомные характеристики

Наряду с вышеиспользуемыми топологическими характеристиками водородных связей, мы проанализировали интегральные характеристики  $H$ -связей в применении к комплексам селеноорганических молекул с метанолом с целью обнаружения сходства и особенностей характеристик  $Se\dots H$  связей по сравнению с «традиционными» водородными связями элементов второго периода.

Атом водорода проникает в электронную оболочку атома селена глубже (0.61-0.85 Å), чем в оболочку атома азота (0.44-0.56 Å), при этом атом водорода сам сжимается сильнее в связях с азотом (0.33-0.45 Å), чем с селеном (0.34-0.39 Å). Электронная заселенность атома водорода немного повышается или незначительно уменьшается, а не сильно уменьшается, как в комплексах с атомом кислорода и азота в качестве протоноакцепторных центров; заселенность атома селена, в основном, растет (рис. 5). Атом водорода, находящийся в контакте с селеном, дестабилизируется в меньшей степени (0.001-0.018 а.е.), чем в связях с кислородом или азотом (0.021-0.031 а.е.). Объем атома водорода изменяется при образовании связи с селеном меньше (1.04-5.29  $\text{Вh}^3$ ), чем при образовании связи с кислородом или азотом (6.23-8.79  $\text{Вh}^3$ ).

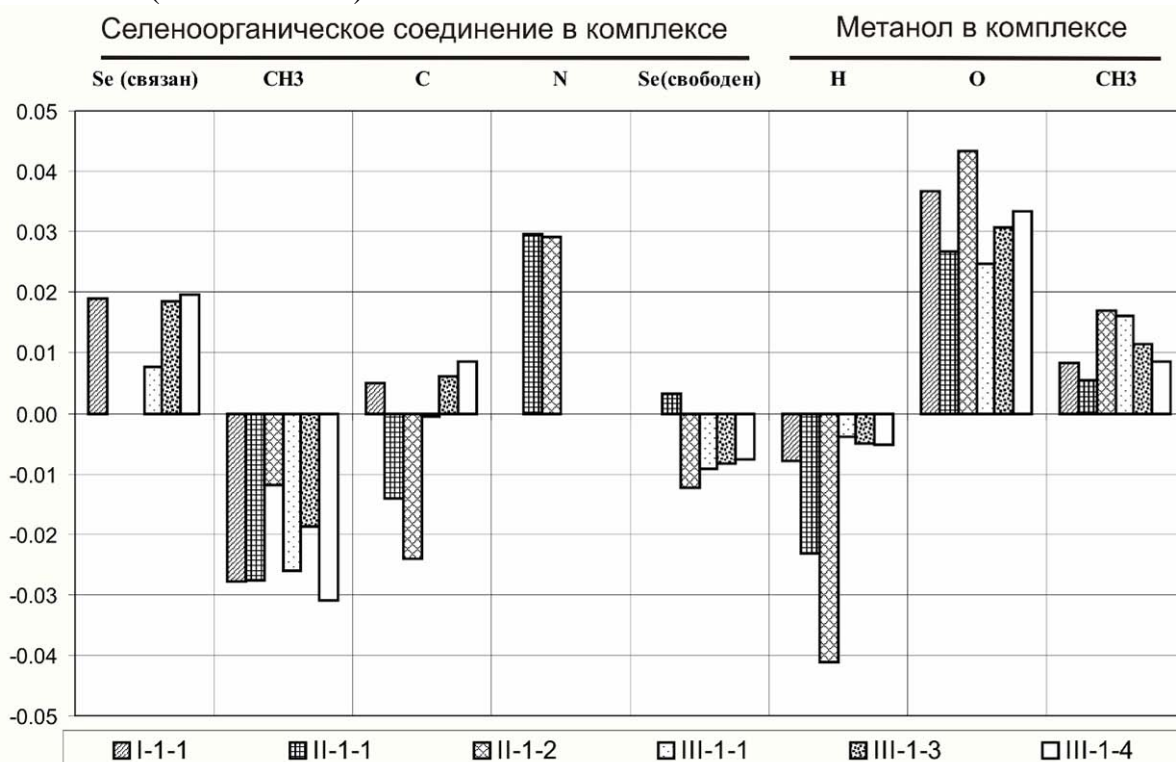


Рисунок 5. Изменение электронных заселенностей атомов в комплексе селеноорганических соединений с метанолом по сравнению с изолированными молекулами. Водородносвязанный атом селена помечен в скобках как «связан», не принимающий участия в комплексообразовании – как «свободен». Метод расчета – MP2/6-311++G(3d,3p).

Согласно подходу NBO, основной перенос заряда с молекулы *H*-акцептора на *H*-донор происходит с высоколежащей НЭП атома селена (кислорода, азота) на антисвязывающую *H-O* орбиталь. Это явление весьма характерно для всех «обычных» *H*-связей и является причиной удлинения *O-H* связи. Величина перенесенного заряда падает в ряду: диметилселенид > ортогональная форма селеноанизола > диметилдиселенид > планарная форма селеноанизола > метилселеноцианат. В этом же ряду падает энергия комплексообразования, хотя качество корреляций между энергией (энтальпией) комплексообразования и величинами перенесенного заряда, оцененными в рамках подходов NBO и QTAIM, можно признать лишь удовлетворительным.

## 2.2. Комплексы с иодом и $\nu$ -акцепторами

Мы также изучили комплексы селеноорганических соединений с другими типами электроноакцепторов – иодом и  $\nu$ -акцепторами (рис. 6, табл. 5).

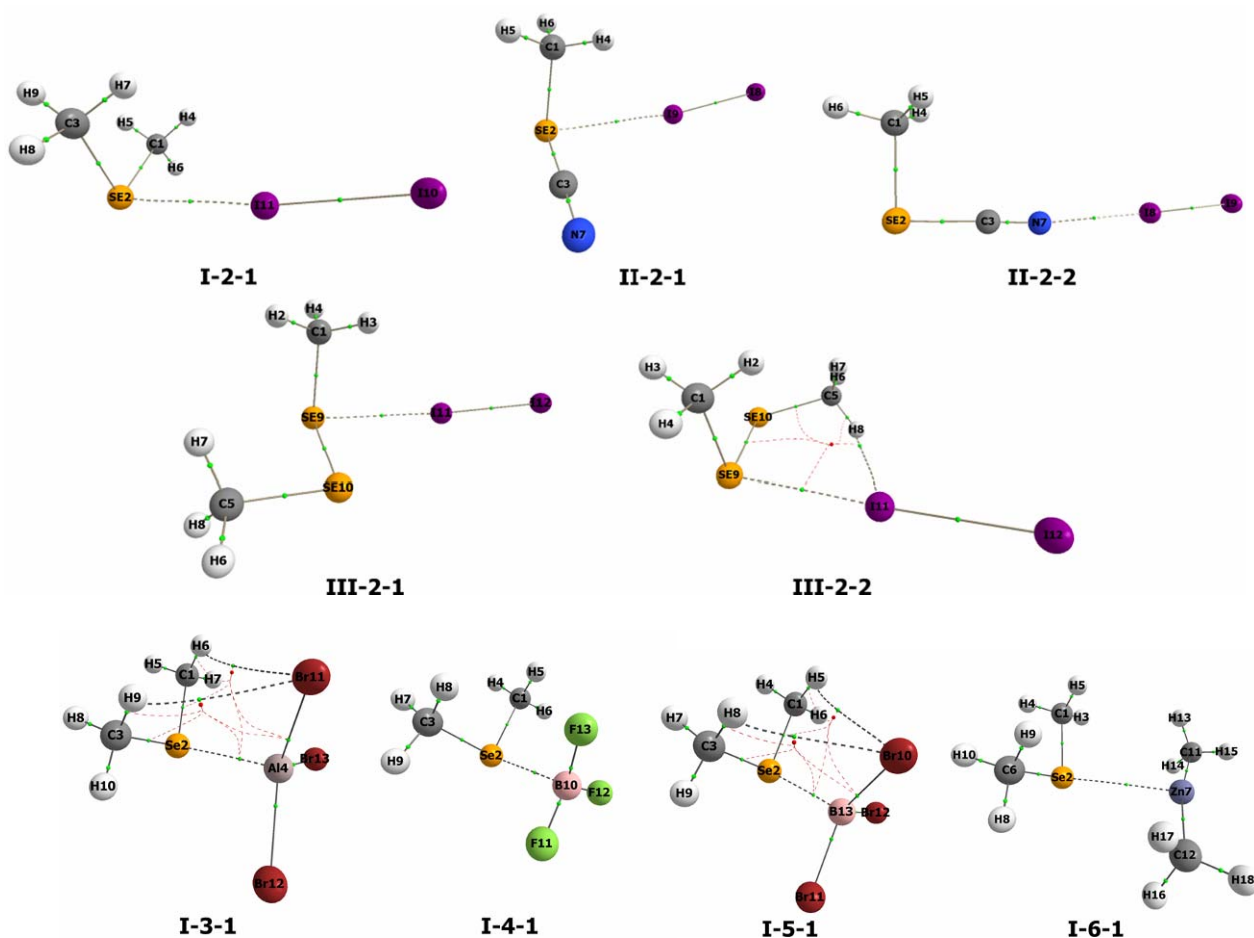


Рисунок 6. Структуры обсуждаемых комплексов селеноорганических соединений с иодом и  $\nu$ -акцепторами.

### 2.2.1. Геометрия комплексов и энергия взаимодействия

Геометрические характеристики компонентов комплексов при образовании межмолекулярных взаимодействий изменяются логичным образом: связи в электроноакцепторах удлиняются, расстояние между центрами комплексообразования в целом тем меньше, чем прочнее комплекс (табл. 5). Длина связи *I-I*, на антисвязывающую орбиталь которой преимущественно происходит перенос электронов, коррелирует с величиной перенесенного NBO-заряда  $q_{ст}$

( $l(I-I)=0.445 \cdot q_{CT}+2.683$ ,  $R^2=0.988$ ,  $n=5$ ). Для атомов селена и азота как центров комплексообразования данная зависимость является общей. В других комплексах таких корреляций не наблюдается.

Таблица 5. Некоторые энергетические (в ккал/моль) и геометрические характеристики (длины связей  $l$  в Å, углы  $\alpha$  – в градусах) комплексов селеноорганических молекул с иодом и  $\nu$ -акцепторами. Метод – MP2/6-311++G(3d,3p) для комплексов с иодом и B3LYP/6-311++G(d,p) для комплексов с  $\nu$ -акцепторами.

Комплекс	I-2-1	II-2-1	II-2-2	III-2-1	III-2-2
BSSE	1.78	1.97	1.13	2.02	2.27
$\Delta E^0_{comp}$	-8.03	-3.00	-3.93	-5.96	-6.31
$\Delta H^{298}_{comp}$	-7.67	-2.44	-3.31	-5.44	-5.83
$\Delta G^{298}_{comp}$	1.04	4.90	2.56	2.76	2.64
$l(X...I)$	3.073	3.408	2.955	3.184	3.152
$l(I-I)$	2.756	2.698	2.693	2.730	2.738
$\alpha(Se...I-I)$	172.5	170.4	178.8	173.6	174.0
Комплекс	I-3-1	I-4-1	I-5-1	I-6-1	
BSSE	1.04	1.09	1.11	0.23	
$\Delta E^0_{comp}$	-19.77	-4.38	-6.29	-1.26	
$\Delta H^{298}_{comp}$	-19.33	-4.06	-5.98	-0.56	
$\Delta G^{298}_{comp}$	-7.90	6.36	6.56	8.23	
$l(Se...M)$	2.576	2.443	2.177	3.221	
$l(M-R)^a$	2.303	1.357	2.009		
$l(M-R)^b$	2.293	1.351	2.011	1.970	
$l(M-R)^c$	2.246	1.318	1.915	1.958	

<sup>a</sup> Длина  $M-R$  связи в комплексе, направленной по биссектрисе между метильными группами диметилселенида; <sup>b</sup> длины  $M-R$  связей в комплексе, направленных по обе стороны от плоскости, содержащей биссектрису угла между метильными группами диметилселенида и атом металла; <sup>c</sup> длина  $M-R$  связи в изолированной молекуле.

Согласно экспериментальным данным, энтальпия комплексообразования с иодом составляет для диметилселенида -8.6 ккал/моль, для метилселеноцианата – -1.9 ккал/моль; энтальпия комплексообразования диметилселенида с  $AlBr_3$  равна -29.9 ккал/моль, с  $BBr_3$  – -22.8 ккал/моль. В случае комплексов с иодом экспериментальные величины энтальпий комплексообразования воспроизводятся достаточно хорошо, однако значения энтальпий комплексообразования диметилселенида с галогенидами алюминия и бора воспроизводятся плохо. Величина заряда, перенесенного с селеноорганической молекулы на иод при комплексообразовании, коррелирует с энергией комплексообразования. Причем из корреляции выпадает точка, соответствующая комплексу II-2-2. Это указывает на иную природу взаимодействия  $N...I$  по сравнению с  $Se...I$ .

### 2.2.2. Топологические характеристики комплексов

Во всех случаях обнаружены связевые пути между атомом селена и центром комплексообразования электроноакцепторов, данные приведены в таблице 6. Как и в случае водородных связей, использование критериев Наканиши-Хаяши-Нарахара позволило описать тип данных взаимодействий и обнаружить специфику межмолекулярных взаимодействий с участием атома селена. Так, согласно этим

критериям, соединения исследуемых молекул с иодом и бромидом алюминия могут быть отнесены к комплексам с переносом заряда. Однако лапласиан электронной плотности в критической точке связи в комплексах селеноорганических соединений с иодом и бромидом алюминия меньше, чем в типичных комплексах с переносом заряда. Это обусловливается большим обобществлением электронов взаимодействующими атомами (большие значения индекса делокализации **DI**). Характеристики критических точек связей *Se...B* позволяют отнести их к «взаимодействиям открытых оболочек» ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ). По своим свойствам данные взаимодействия близки к слабым ковалентным связям. Соединение диметилцинка с диметилселенидом можно отнести к ван-дер-ваальсовым комплексам.

Таблица 6. Характеристики критических точек межмолекулярных связей в комплексах селеноорганических соединений с иодом и  $\nu$ -акцепторами, а также индексы делокализации электронов между соответствующими атомами, в а.е.. Методы те же, что в таблице 5.

Комплекс	Фрагмент	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$h_e(\mathbf{r})$	$-\frac{G(\mathbf{r})}{V(\mathbf{r})}$	DI
I-2-1	Se ... I-I	0.033	0.044	-0.0047	0.7701	0.372
II-2-1	Se ... I-I	0.017	0.037	0.0000	0.9968	0.194
II-2-2	N ... I-I	0.019	0.057	0.0009	1.0687	0.171
III-2-1	Se ... I-I	0.027	0.044	-0.0024	0.8457	0.306
III-2-2	Se ... I-I	0.029	0.045	-0.0028	0.8341	0.325
I-3-1	Se ... AlBr <sub>3</sub>	0.042	0.073	-0.0127	0.7089	0.243
I-4-1	Se ... BF <sub>3</sub>	0.053	-0.010	-0.0194	0.4668	0.228
I-5-1	Se ... BBr <sub>3</sub>	0.092	-0.119	-0.0515	0.2980	0.584
I-6-1	Se ... Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.015	0.036	0.0002	1.0202	0.168

### 2.3. Изменения НЭП при комплексообразовании

Анализ распределения лапласиана в комплексах позволил нам охарактеризовать изменения, происходящие с неподеленными электронными парами селена при образовании межмолекулярных связей (табл. 7).

Наиболее сильным и при этом в большинстве своем однотипным изменениям подвергается домен НЭП селена, непосредственно участвующей во взаимодействии с электроноакцептором («бывшая» НЭП селена). В относительно слабых комплексах с метанолом, иодом, диметилцинком форма НЭП в целом сохраняется (малые изменения  $\lambda^1, \lambda^2, \lambda^3$ ), соответствующая точка концентрации заряда валентной оболочки удаляется от ядра (**R** увеличивается), происходит небольшой отток электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  с нее, однако лапласиан по величине увеличивается (за исключением комплексов с иодом). Увеличение отрицательных значений лапласиана обусловливается усилением стабилизации электронов в домене, проявляющееся в уменьшении соотношения  $\{-G(\mathbf{r})/V(\mathbf{r})\}$ . Причина уменьшения абсолютного значения лапласиана в комплексах с иодом заключается в росте межэлектронного отталкивания при образовании связи с иодом, имеющим диффузную электронную оболочку.

Таблица 7. Характеристики точек концентрации заряда валентных оболочек, соответствующих НЭП селена и азота, в изолированных молекулах и комплексах с некоторыми акцепторами, в а.е.. Метод – MP2/6-311++G(3d,3p) (обычный шрифт) и B3LYP/6-311++G(d,p) (**жирный шрифт**).

Акцептор	R	$\rho(r)$	$h_e(r)$	$-G(r)/V(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda^{1,*}$	$\lambda^{2,*}$	$\lambda^{3,*}$
<b>«Бывшая» НЭП селена диметилселенида</b>								
Нет	1.652	0.134	-0.1072	0.4578	-0.067	-0.20	-0.14	-4.75
Нет	<b>1.639</b>	<b>0.139</b>	<b>-0.1126</b>	<b>0.4673</b>	<b>-0.055</b>	<b>-0.20</b>	<b>-0.14</b>	<b>-5.10</b>
CH <sub>3</sub> OH	1.659	0.133	-0.1055	0.4553	-0.069	-0.20	-0.15	-4.43
I <sub>2</sub>	1.678	0.127	-0.0963	0.4649	-0.051	-0.19	-0.12	-3.56
AlBr <sub>3</sub>	<b>1.694</b>	<b>0.137</b>	<b>-0.1011</b>	<b>0.4429</b>	<b>-0.083</b>	<b>-0.32</b>	<b>-0.26</b>	<b>-2.68</b>
BF <sub>3</sub>	<b>1.670</b>	<b>0.141</b>	<b>-0.1073</b>	<b>0.4493</b>	<b>-0.079</b>	<b>-0.33</b>	<b>-0.27</b>	<b>-3.52</b>
BBr <sub>3</sub>	<b>1.729</b>	<b>0.139</b>	<b>-0.0951</b>	<b>0.4296</b>	<b>-0.094</b>	<b>-0.46</b>	<b>-0.41</b>	<b>-1.51</b>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn	<b>1.646</b>	<b>0.139</b>	<b>-0.1107</b>	<b>0.4656</b>	<b>-0.057</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.15</b>	<b>-4.74</b>
<b>«Свободная» НЭП селена диметилселенида</b>								
CH <sub>3</sub> OH	1.652	0.132	-0.1055	0.4615	-0.060	-0.19	-0.13	-4.69
I <sub>2</sub>	1.656	0.129	-0.1016	0.4685	-0.048	-0.17	-0.11	-4.46
AlBr <sub>3</sub>	<b>1.635</b>	<b>0.137</b>	<b>-0.1097</b>	<b>0.4767</b>	<b>-0.039</b>	<b>-0.17</b>	<b>-0.13</b>	<b>-5.22</b>
<b>«Бывшая» НЭП азота метилселеноцианата</b>								
Нет	0.748	0.533	-1.3112	0.3515	-2.403	-4.67	-4.13	-166.41
CH <sub>3</sub> OH	0.750	0.530	-1.2947	0.3530	-2.353	-4.62	-4.07	-162.25
I <sub>2</sub>	0.751	0.528	-1.2883	0.3538	-2.332	-4.52	-3.96	-161.31

\* кривизна функции  $\{-\nabla^2\rho(r)\}$ .

О расширении домена «бывшей» НЭП в направлении образования связи (радиальном по отношению к атому селена) говорит уменьшение по величине кривизны  $\lambda^3$  функции  $\{-\nabla^2\rho(r)\}$  при комплексообразовании. Это наблюдается во всех исследованных комплексах. Одновременно чаще всего (за исключением комплексов с иодом) происходит сжатие домена «бывшей НЭП» в тангенциальном направлении по отношению к атому селена, что выражается в росте по величине составляющих кривизны  $\lambda^1$  и  $\lambda^2$ . Наиболее существенные изменения формы НЭП происходят в комплексах с галогенидами алюминия и бора. В межмолекулярных комплексах галогенидов бора расширение домена «бывшей» НЭП селена в направлении связи сопровождается образованием двух точек концентрации заряда внутри одной области отрицательных значений лапласиана. Это часто наблюдается в ковалентных связях. Подтверждением ковалентного характера данной связи служит большой перенос заряда в комплексе – около 0.2 электрона – и существенное обобществление электронной плотности (см. **DI** в табл. 6). Сильно деформированные домены «бывших» НЭП селена в комплексах с соединениями бора похожи по свойствам на домены связывающих электронных пар.

В точке концентрации заряда валентной оболочки домена НЭП, не принимающей непосредственного участия в комплексообразовании («свободная» НЭП селена в табл. 7), электронная плотность уменьшается, КЗВО удаляется от ядра и домен расширяется во всех направлениях (об этом свидетельствует уменьшение составляющих кривизны функции  $\{-\nabla^2\rho(r)\}$  по абсолютной величине). Причиной расширения домена служит усиление межэлектронного отталкивания, выражающееся в росте отношения  $\{-G(r)/V(r)\}$  в КЗВО. Подобное

изменение свойств НЭП затрудняет образование бифуркатных комплексов с селеном, что и было нами обнаружено на комплексах с метанолом.

Домен НЭП атома азота, в отличие от домена «бывшей» НЭП селена, при образовании водородной связи расширяется во всех направлениях. В комплексе с иодом он ведет себя так же, как и домен «бывшей» НЭП селена.

### 2.5. Составляющие энергии комплексообразования

Обнаруженные особенности межмолекулярных связей с селеном находят свое объяснение при использовании подхода взаимодействующего квантового фрагмента (IQF) для анализа составляющих взаимодействия (табл. 8).

Таблица 8. Составляющие энергии взаимодействия селеноводорода с различными электроноакцепторами по данным IQF, в ккал/моль. Метод – HF/6-311++G(3d,3p).

Водородносвязанные комплексы							
H <sub>2</sub> Se...HOH				HCN...HOH			
Взаимодействие	V <sub>XC</sub> <sup>AB</sup>	E <sub>el</sub> <sup>AB</sup>	V <sub>int</sub> <sup>AB</sup>	Взаимодействие	V <sub>XC</sub> <sup>AB</sup>	E <sub>el</sub> <sup>AB</sup>	V <sub>int</sub> <sup>AB</sup>
H- <u>Se</u> ... <u>H</u> -O-H	-3.1	19.5	16.4	H-C- <u>N</u> ... <u>H</u> -O-H	-4.1	-96.7	-100.7
H- <u>Se</u> ...H- <u>O</u> -H	-1.8	-34.7	-36.5	H-C- <u>N</u> ...H- <u>O</u> -H	-2.6	145.0	142.4
H- <u>Se</u> ...H-O- <u>H</u>	0.0	15.1	15.0	H-C- <u>N</u> ...H-O- <u>H</u>	0.0	-64.1	-64.1
<u>H</u> -Se...H- <u>O</u> -H	0.0	19.3	19.3	H- <u>C</u> -N... <u>H</u> -O-H	-0.1	72.3	72.2
<u>H</u> -Se... <u>H</u> -O-H	-0.1	-11.7	-11.8	H- <u>C</u> -N...H- <u>O</u> -H	0.0	-111.2	-111.3
<u>H</u> -Se...H-O- <u>H</u>	0.0	-8.3	-8.3	H- <u>C</u> - <u>N</u> ...H-O- <u>H</u>	0.0	49.4	49.4
суммарная энергия взаимодействия							
X...HOH	E <sub>def</sub> (X)	E <sub>def</sub> (H <sub>2</sub> O)	Σ E <sub>el</sub> <sup>AB</sup>	Σ E <sub>XC</sub> <sup>AB</sup>	E <sub>bind</sub>	XRC	ΔE <sub>comp</sub>
H <sub>2</sub> Se...HOH	3.5	1.6	-1.6	-5.2	-1.6	0.0	-1.5
HCN...HOH	5.0	2.6	-4.2	-6.8	-3.5	0.8	-3.3
Комплексы с иодом и гидридом алюминия							
H <sub>2</sub> Se... I <sub>2</sub>				H <sub>2</sub> Se... AlH <sub>3</sub>			
Взаимодействие	V <sub>XC</sub> <sup>AB</sup>	E <sub>el</sub> <sup>AB</sup>	V <sub>int</sub> <sup>AB</sup>	Взаимодействие	V <sub>XC</sub> <sup>AB</sup>	E <sub>el</sub> <sup>AB</sup>	V <sub>int</sub> <sup>AB</sup>
H- <u>Se</u> ... <u>I</u> -I	-6.8	0.0	-6.8	H- <u>Se</u> ... <u>Al</u> -H	-13.7	30.0	16.3
H- <u>Se</u> ...I- <u>I</u>	-0.4	-0.1	-0.5	H- <u>Se</u> ...Al- <u>H</u>	-6.9	-17.2	-24.1
<u>H</u> -Se... <u>I</u> -I	-0.2	-0.5	-0.6	<u>H</u> -Se... <u>Al</u> -H	-0.2	-32.6	-32.8
<u>H</u> -Se...I- <u>I</u>	0.0	0.0	0.0	<u>H</u> -Se...Al- <u>H</u>	-0.3	11.2	10.9
суммарная энергия взаимодействия							
H <sub>2</sub> Se...Y	E <sub>def</sub> (H <sub>2</sub> Se)	E <sub>def</sub> (Y)	Σ E <sub>el</sub> <sup>AB</sup>	Σ E <sub>XC</sub> <sup>AB</sup>	E <sub>bind</sub>	XRC	ΔE <sub>comp</sub>
H <sub>2</sub> Se... I <sub>2</sub>	5.3	2.1	-1.1	-7.5	-1.2	-0.1	-1.1
H <sub>2</sub> Se... AlH <sub>3</sub>	26.9	26.0	-19.5	-37.4	-4.0	15.5	-7.4

Ввиду ресурсоемкости расчетов с использованием подхода IQF, в качестве моделей изучаемых комплексов для анализа были выбраны соединения селеноводорода с водой, иодом и гидридом алюминия. Для сравнения мы рассчитали также комплекс HCN...HOH.

В комплексах наблюдается электростатическое отталкивание ( $E_{el}^{AB} > 0$ ) между положительно заряженными атомами селена и центром комплексообразования электроноакцептора (атомом водорода, иода, алюминия). Обменно-корреляционная составляющая взаимодействия  $V_{XC}^{AB}$  между данными атомами вносит основной стабилизирующий вклад в прочность межмолекулярного связывания. Наибольшим по величине электростатическим взаимодействием, стабилизирующим комплекс ( $E_{el}^{AB} < 0$ ), является притяжение атома селена к отрицательно заряженным атомам, непосредственно связанным с

электроакцепторным центром – атому кислорода воды, терминальному атому иода и трем атомам водорода  $\text{AlH}_3$ .

Электростатическое отталкивание атома водорода от селена в комплексе  $\text{H}_2\text{Se}\dots\text{НОН}$  приводит к такой геометрии, в которой атом водорода несколько удаляется от линии взаимодействия  $\text{Se}\dots\text{O}$ , имеющего выраженный стабилизирующий характер. По этой причине атомы триады  $\text{Se}\dots\text{H-O}$  в изученных комплексах селеноорганических молекул с протонодонорами не лежат на одной прямой (например, см. табл. 3). В отличие от водородносвязанных комплексов, в которых протоноакцепторным центром является атом селена, в комплексе  $\text{HCN}\dots\text{НОН}$  существует значительное ( $E_{\text{el}}^{\text{AB}} = -96.7$  ккал/моль,  $V_{\text{XC}}^{\text{AB}} = -4.1$  ккал/моль) притяжение между атомами азота и водорода, находящимися в контакте. В них существует большое отталкивание между атомами азота и кислорода ( $E_{\text{el}}^{\text{AB}} = 145.0$  ккал/моль,  $V_{\text{XC}}^{\text{AB}} = -2.6$  ккал/моль). По этой причине угол  $\text{N}\dots\text{H-O}$  близок к 180 градусам (см. также комплекс II-1-2 в табл. 3).

В целом, для комплексов с участием селеноорганических соединений характерно, что суммарное электростатическое взаимодействие между компонентами комплекса ( $\Sigma E_{\text{el}}^{\text{AB}}$ ) мало по сравнению с энергиями парных электростатических взаимодействий между атомами. Вклад электростатики в общую энергию взаимодействия  $E_{\text{bind}}$  комплексов с атомом селена в качестве электронодонорного центра меньше, чем в тех комплексах, где роль электронодонорных центров играют атомы элементов второго периода. Основной стабилизирующий вклад во взаимодействие селеноорганических соединений с электроакцепторами вносит обмен электронами ( $\Sigma E_{\text{XC}}^{\text{AB}}$ ), являющийся следствием их обобществления, в основном, атомами-центрами комплексообразования  $\text{Se}\dots\text{X}$  ( $\text{X}=\text{H}$ , металл, I).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование электронной структуры и комплексообразующей способности соединений двухкоординированного атома селена современными квантово-химическими методами (DFT, MP2, CCSD и т.д.). Проанализирована природа межмолекулярных взаимодействий с использованием анализа топологии распределения электронной плотности и ее лапласиана, интегральных свойств атомов в рамках теории «Атомы в молекулах», а также новейших подходов взаимодействующего квантового атома (фрагмента), методов разбиения энергии взаимодействия на составляющие.

2. С помощью анализа канонических и локализованных молекулярных орбиталей, а также топологического анализа лапласиана электронной плотности изолированных молекул охарактеризованы особенности электронного распределения в окрестности атома селена в различном структурном окружении.

3. Выявлены особенности участия селеноорганических соединений в качестве протоноакцепторов (электронодоноров) в комплексах с образованием водородных связей. Большое влияние на строение и свойства  $\text{H}$ -комплексов селеноорганических соединений оказывают: положительный заряд на атоме селена и диффузность его электронной оболочки. Последняя способствует большему обобществлению электронной плотности в зоне  $\text{Se}\dots\text{H}$  контакта по сравнению с  $\text{X}\dots\text{H}$  контактами ( $\text{X}$  – «классические» электронодоноры O, N и др.) и приводит к существенному переносу заряда между компонентами комплекса.

4. В комплексах селеноорганических соединений с иодом и  $\nu$ -электроноакцепторами обобществление электронной плотности играет существенно более важную роль, нежели электростатическое взаимодействие между компонентами комплексов. В зависимости от характера электроноакцептора природа связи между компонентами меняется от ван-дер-ваальсовой до слабой ковалентной.

5. Впервые с использованием анализа лапласиана электронной плотности изучены изменения, наблюдающиеся при комплексообразовании в свойствах доменов неподделенных электронных пар атома селена и азота. Неподделенная электронная пара селена, непосредственно участвующая во взаимодействиях с электроноакцепторами, по свойствам приближается к связывающим электронным парам. Другая НЭП селена, напротив, становится более диффузной, менее электронозаселенной и более далекой от ядра по сравнению с изолированными молекулами. Выявлены общие черты и особенности в поведении НЭП атома азота в сравнении с атомом селена в комплексах различных типов.

6. Ряд активности селеноорганических соединений в реакциях комплексообразования остается почти постоянным вне зависимости от природы электроноакцептора: диметилселенид > ортогональная форма селеноанизола > диметилдиселенид  $\approx$  планарная форма селеноанизола. Однако не выявлено универсальной характеристики электронного распределения, определяющей прочность комплексов.

7. Изучение свойств селеноорганических соединений в рамках различных методов и подходов позволило выработать ряд методических рекомендаций для изучения комплексов селена в дальнейшем:

- для расчетов энергии и геометрии комплексов наиболее желателен метод MP2, хотя он и более трудоемок и обладает рядом недостатков;

- из методов DFT наилучшие результаты для расчетов геометрии и электронной структуры показал функционал PBE1PBE; популярный метод B3LYP в ряде случаев также дает приемлемые результаты;

- наиболее предпочтительными являются расчеты с трехэкспонентными базисными наборами, включающими диффузные и поляризационные функции;

- важен учет суперпозиционной ошибки базисного набора при оптимизации геометрии комплексов;

- при анализе электронного распределения целесообразно использование подходов топологии электронной плотности и лапласиана, а также интегральных характеристик атомов, дающих более детальную картину внутри- и межатомных взаимодействий.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Madzhidov, T.I. The nature of hydrogen bonds with divalent selenium compounds / T.I. Madzhidov, G.A. Chmutova // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM – 2010. – V.959, Is.1-3. – P.1-7.

2. Маджидов, Т.И. Топология распределения лапласиана электронной плотности в молекулах селеноорганических молекул и их комплексах с метанолом / Т.И. Маджидов, Г.А. Чмутова // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки – 2010. – Т. 152, кн. 3. – С. 78–90.

3. Маджидов, Т.И. Таутомерия пиразолонов-5 и их гетероаналогов в газовой фазе и растворах / Т.И. Маджидов, Э.Р. Исмагилова, Г.А. Чмутова // Ученые

записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки – 2009. – Т. 151, кн. 1. – С. 93–107.

4. Чмутова, Г.А. Квантово-химическое исследование структуры и реакционной способности пиразол-5-онов, их тио- и селено-аналогов: X. Влияние растворителей на химсдвиги ядер в молекулах 3-метилпиразолона-5 и 1-фенил-3-метилхалькогенопиразолонов-5 и характеристики таутомерного равновесия в последних / Г.А. Чмутова, Э.Р. Исмагилова, Т.И. Маджидов // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, № 9. – С. 1562–1572.

5. Маджидов, Т.И. Электронная структура комплексов двухкоординированного селена в газовой фазе и растворах / Т.И. Маджидов, Г.А. Чмутова // IX Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Тезисы докладов - Казань, 2009. – С. 58.

6. Маджидов, Т.И. Электронная структура селеноорганических соединений и энергетические характеристики Н-комплексов с их участием / Т.И. Маджидов, Г.А. Чмутова // XII Молодежная конференция по органической химии. - Сборник докладов - Суздаль, 2009. – С. 115-118.

7. Madzhidov, T.I. Electron structure of two-coordinated selenium compounds in the gas phase and in solutions / T.I. Madzhidov, G.A. Chmutova // 12-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. – Thesis. - Kazan, 2009. – P. 62.

8. Чмутова, Г.А. Особенности комплексообразования простейших селеноорганических молекул / Г.А. Чмутова, Т.И. Маджидов // International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry. – Abstracts. - Miskhor, 2010. - P. 327.