

УДК 544.225.22; 547.792.3; 546.24

Фізер М.М., к.х.н., доц.; Фізер О.І., к.х.н., с.н.с.; Сливка М.В., д.х.н., доц.;
Кривов'яз А.О., к.х.н., доц.; Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТУ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В ГЕКСАБРОМОТЕЛУРАТІ 3-МЕТИЛТІО-4-ФЕНІЛ-5-ФЕНІЛАМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ІЮ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46. e-mail: max.fizer@uzhnu.edu.ua

Вступ

Дослідження спектральних параметрів і характеристик гексабромотелуратів деяких гетероциклічних органічних основ виявили напівпровідникові властивості у таких сполук [1]. Фотоелектричні властивості характерні і для гексайодотелуратовмісних дефектних перовскітів [2]. У цілому, дослідження гібридних органічно-неорганічних сполук, що належать до класу перовскітів, є трендом у сучасному матеріалознавстві [3, 4]. Актуальність таких досліджень обумовлена енергетичними та екологічними проблемами останніх десятиліть, які в свою чергу і стимулюють пошук та розробку нових функціональних матеріалів, які б могли використовуватися як ефективні перетворювачі сонячної енергії.

Враховуючи наші попередні напрацювання, пов'язані із синтезом гексабромотелурату 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію [5] та недавнє теоретичне дослідження його основних фотоелектричних властивостей [6], було вирішено продовжити дослідження властивостей такого роду органічних гексабромотелуратів. У даному дослідженні ми, зокрема, зосередилися на теоретичному моделюванні ефекту переносу заряду між аніоном гексабромотелурату та органічним катіоном 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію A^+ , структуру якого представлено на рис. 1.

Експериментальна частина

Початкову геометрію модельного об'єкту було взято із результатів експериментального рентгеноструктурного

аналізу (CCDC deposit number 1531935) [5]. Для дослідження саме ефекту переносу заряду між катіоном 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію A^+ та гексабромотелурат аніоном було розглянуто асоціат $[A-TeBr_6]^-$ із зарядом -1 . Попередньо, використовуючи напівемпіричний метод PM7 [7], за допомогою програмного пакету MORAC2016 [8] було проведено оптимізацію положення атомів гідрогену. Подальшу оптимізацію геометрії $[A-TeBr_6]^-$ було проведено у програмі PRIRODA 19 [9] за допомогою методу DFT PBE/ λ 1 [10-13]. Далі, було проведено розрахунок електронної густини для комплексу $[A-TeBr_6]^-$ та його складових A^+ та $TeBr_6^{2-}$, використовуючи метод ω B97X-D3/def2-SVP [14-16] у програмі ORCA 4.2.1 [17]. Для моделювання ефекту середовища було використано континуальну модель CPCM (conductor-like polarizable continuum model) [18]. Аналіз електронної густини проводили у програмному пакеті Multiwfn 3.8 [19].

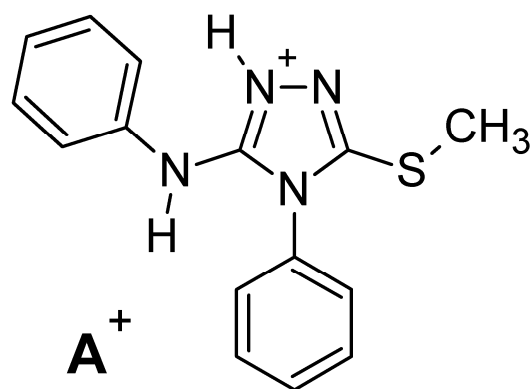


Рис. 1. Структурна формула катіону 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію A^+ .

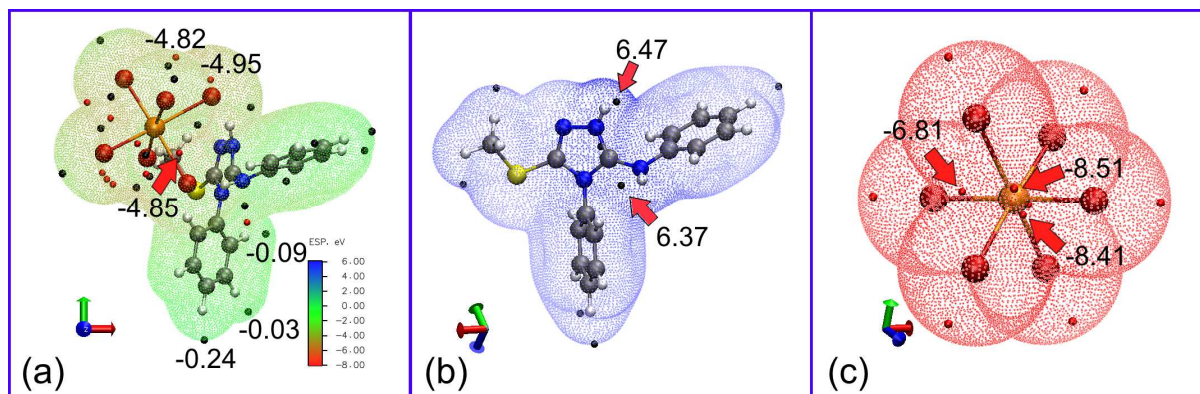


Рис. 2. Електростатичний потенціал у асоціаті $[A-TeBr_6]^-$ (a), в окремих іонах A^+ (b) та $TeBr_6^{2-}$ (c). Показано максимальні та мінімальні значення (у eВ).

Обговорення результатів

Як середовище, в якому досліджували $[A-TeBr_6]^-$ асоціат, було використано (діелектрична проникність): газову фазу (1.00), хлороформ (4.90), тетрагідрофуран (7.25) (ТГФ), *n*-октанол (10.30), ацетон (20.70), ацетонітрил (36.60), воду (80.40).

Було використано декілька підходів для аналізу міжіонного переносу заряду у асоціаті $[A-TeBr_6]^-$. На рис. 2 представлено аналіз ізоповерхні електростатичного потенціалу для асоціату $[A-TeBr_6]^-$ та складових іонів у середовищі ацетону. Ацетон був вибраний з тієї причини, що має проміжне значення діелектричної проникності серед досліджених розчинників. Через те, що характер перерозподілу в інших середовищах ідентичний, ми наводимо результати розрахунків тільки для ацетону.

Як видно, у випадку ізольованого катіону A^+ (рис. 2.b), максимуми електростатичного потенціалу складають близько 6.5 eВ. Для аніону $TeBr_6^{2-}$ (рис. 2.c) мінімуми на ізоповерхні електростатичного потенціалу складають (-7)-(-8.5) eВ. Тоді як у випадку асоціату (рис. 2.a), максимуми та мінімуми на ізоповерхні електростатичного потенціалу складають близько 0 eВ та -5 eВ відповідно. Таке зменшення абсолютного значення екстремумів електростатичного потенціалу чітко вказує про значний перенос електричного заряду від нуклеофільного гексабромтелурату до електрофільного катіону 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію A^+ .

Також, ефект переносу заряду було оцінено за допомогою «аналізу розкладу

заряду» (charge decomposition analysis) [20]. Так, з табл. 1 чітко можна помітити, що у всіх досліджуваних середовищах гексабромтелурат аніон віддає частину електронів до катіону A^+ . Причому, із зростанням діелектричної проникності середовища, кількість електронів, переданих від аніону до катіону, помітно зменшується, що узгоджується із законом Кулона.

Від'ємне значення відштовхуючої поляризації r , близько -0.23 , вказує, що відштовхувальний ефект домінує у загальній взаємодії між зайнятими молекулярними орбіталями, в результаті чого відповідні електрони віддаляються до неперекриваючих областей від областей перекриття.

Таблиця 1. Аналіз розкладу заряду: число електронів переданих від $TeBr_6^{2-}$ аніону до катіону A^+ (d), число електронів переданих від катіону до аніону (b), число електронів, що беруть участь у відштовхуючій поляризації (r)

Середовище	d	b	r
газова фаза	0.3163	0.0048	-0.2210
хлороформ	0.2602	0.0064	-0.2296
ТГФ	0.2548	0.0065	-0.2303
<i>n</i> -октанол	0.2546	0.0065	-0.2300
ацетон	0.2472	0.0068	-0.2313
ацетонітрил	0.2454	0.0068	-0.2315
вода	0.2441	0.0069	-0.2317

Крім того, дослідження розкладу заряду зручно використовувати для аналізу формування комплексних орбіталей з молекулярних орбіталей компонентів комплексу. Діаграма орбітальних взаємодій розрахована для випадку середовища ацетону

представлена на рис. 3. Номери орбіталей позначені синім кольором. Розглянувши діаграму, можна зрозуміти, як будуються молекулярні орбіталі асоціату $[A-TeBr_6]^-$ за допомогою фронтальних молекулярних орбіталей A^+ та $TeBr_6^{2-}$. Наприклад, комплексна вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) № 192 та ВЗМО-1 № 191 на цій діаграмі посилюються лише на ВЗМО катіону A^+ (№ 74) та $TeBr_6^{2-}$ аніону (№ 118) відповідно. Це свідчить, що ці дві орбіталі в основному залишаються не збуреними під час утворення комплексу. Інші ЗМО мають більш комплексний характер і обумовлені вкладом обох фрагментів асоціату $[A-TeBr_6]^-$.

Також для аналізу ефекту переносу заряду можна використовувати часткові заряди атомів. Можна розрахувати заряд фрагмента шляхом додавання всіх часткових атомних зарядів, а потім відняти отриману величину від загального заряду фрагмента в ізольованому стані. Для цього ми використали часткові заряди, що були розраховані за методом Хіршфельда [21]. Було обрано саме цей метод, так як такі заряди найбільш точно відображають перерозподіл електронної густини.

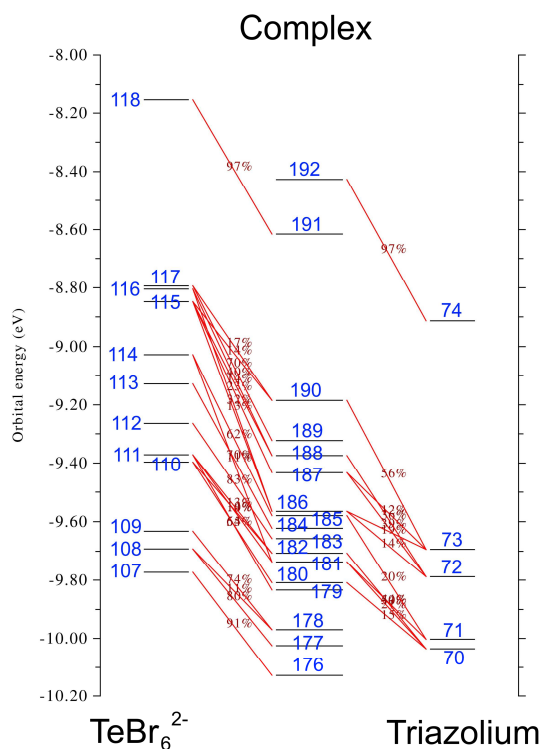


Рис. 3. Діаграма орбітальних взаємодій аніону та катіону у асоціаті $[A-TeBr_6]^-$.

Таблиця 2. Аналіз загальних зарядів фрагментів A^+ та $TeBr_6^{2-}$ у асоціаті $[A-TeBr_6]^-$, розраховані за методом Хіршфельда; d – число електронів переданих від аніону до катіону

Середовище	$TeBr_6^{2-}$	A^+	d
газова фаза	-1.412	0.412	0.588
хлороформ	-1.479	0.479	0.521
ТГФ	-1.485	0.485	0.515
n-октанол	-1.485	0.485	0.515
ацетон	-1.494	0.494	0.506
ацетонітрил	-1.496	0.496	0.504
вода	-1.497	0.497	0.503

У табл. 2 наведено загальні заряди фрагментів A^+ та $TeBr_6^{2-}$ у асоціаті $[A-TeBr_6]^-$. Як видно, значна частина заряду (близько 0.50-0.59 e) переноситься від аніону до катіону. І знову ж таки, зменшення діелектричної проникності середовища веде до збільшення кількості перенесених електронів. В цілому ж, при збільшенні діелектричної проникності середовища іонний характер асоціату збільшується, так як збільшуються абсолютні значення загальних зарядів фрагментів A^+ та $TeBr_6^{2-}$. Варто відмітити, що навіть для малополярного хлороформу, з діелектричною проникністю 4.90, кількість перенесеного заряду значно менше у порівнянні з газовою фазою, що вказує на необхідність врахування ефекту середовища навіть у випадку майже неполярного оточення.

Висновки

Проведено теоретичні розрахунки для аналізу ефекту переносу заряду у системі «катіон 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію – аніон гексабромотелурату». За результатами аналізу ізоповерхні електростатичного потенціалу, за допомогою «аналізу розкладу заряду» та за аналізом загальних зарядів фрагментів A^+ та $TeBr_6^{2-}$ встановлено, що у асоціаті $[A-TeBr_6]^-$ присутній значний перенос заряду від аніону гексабромотелурату до катіону триазолію. Ми встановили, що при такого роду розрахунках варто враховувати діелектричну проникність середовища навіть у випадку малополярних розчинників.

Список використаних джерел

1. Smaoui S., Kabadou A., Van Der Lee A., Ben Salah A., Abdelmouleh M. Synthesis, spectroscopic, structural and thermal characterizations of $[(C_7H_6NO_4)_2TeBr_6 \cdot 4H_2O]$. *J. Saudi Chem. Soc.* 2018, 22(2), 155–164. Doi: 10.1016/j.jscs.2016.02.002.
2. Cai Y., Xie W., Ding H., Chen Y., Thirumal K., Wong L.H., Mathews N., Mhaisalkar S.G., Sherburne M., Asta M. Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability. *Chem. Mater.* 2017, 29, 7740–7749. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02013.
3. Saparov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
4. Li W., Wang Z., Deschler F., Gao S., Friend R.H., Cheetham A.K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nat. Rev. Mater.* 2017, 2, 16099(1–18). Doi: 10.1038/natrevmats.2016.99.
5. Fizer M., Slivka M., Mariychuk R., Baumer V., Lendel V. 3-Methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate: X-ray and computational study. *J. Mol. Struct.* 2018, 1161, 226–236. Doi: 10.1016/j.molstruc.2018.02.054.
6. Сідей В.І., Фізер М.М., Сливка М.В. Теоретичне дослідження фотоелектричних властивостей гексабромотелурату 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2020, 1(43), 46–52. Doi: 10.24144/2414-0260.2020.1.46-52.
7. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013, 19, 1–32. Doi: 10.1007/s00894-012-1667-x.
8. MOPAC2016, Version: 16.175W, James J.P. Stewart. <http://openmopac.net>.
9. Laikov D.N., Ustynyuk A.Y. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2005, 54, 820–826. Doi: 10.1007/s11172-005-0329-x.
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868. Doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
11. Ernzerhof M., Scuseria G.E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange correlation functional. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 5029–5036. Doi: 10.1063/1.478401.
12. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 416, 116–120. Doi: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
13. Laikov D.N. Atomic basis functions for molecular electronic structure calculations. *Theor. Chem. Acc.* 2019, 138, 40. Doi: 10.1007/s00214-019-2432-3.
14. Lin Y.-S., Li G.-D., Mao S.-P., Chai, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9(1), 263–272. Doi: 10.1021/ct300715s.
15. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297–3305. Doi: 10.1039/B508541A.
16. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1057–1065. Doi: 10.1039/B515623H.
17. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020, 152, 224108. Doi: 10.1063/5.0004608.
18. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. A.* 1998, 102, 1995–2001. Doi: 10.1021/jp9716997.
19. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comp. Chem.* 2012, 33, 580–592. Doi: 10.1002/jcc.22885.
20. Dapprich S., Frenking G. Investigation of donor-acceptor interactions: a charge decomposition analysis using fragment molecular orbitals. *J. Phys. Chem.* 1995, 99(23), 9352–9362. Doi: 10.1021/j100023a009.
21. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta.* 1977, 44, 129–138. Doi: 10.1007/BF00549096.

Стаття надійшла до редакції: 14.05.2021.

THEORETICAL INVESTIGATION OF CHARGE TRASFER EFFECT IN 3-METHYLTHIO-4-PHENYL-5-PHENYLAMINO-1,2,4-TRIAZOL-1-IUM HEXABROMOTELLURATE

Fizer M.M., Fizer O.I., Slivka M.V., Kryvoviaz A.O., Sidey V.I.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine;
e-mail: max.fizer@uzhnu.edu.ua*

Hexabromotellurates of some heterocyclic organic bases exhibit semiconductor properties. Promising photoelectric properties are demonstrated by a number of hexaiodotellurate-containing defect perovskites. The study of hybrid organic-inorganic compounds is an urgent task of modern science, as such new functional materials can be used as effective converters of solar energy. In our previous works, a method for the synthesis of hexabromotellurate of 3-methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazol-1-ium A^+ was developed and its main photoelectric properties were theoretically investigated. In this work, it was decided to continue the study of the properties of this hexabromotellurate, and the use of quantum chemical methods allowed it to investigate the effect of charge transfer between the hexabromotellurate anion and the organic cation A^+ .

Geometry optimization of the $[A-TeBr_6]^-$ with the charge of -1 was performed by the semiempirical method PM7 in the program MOPAC2016 and by the DFT method PBE/ $\lambda 1$ in the program PRIRODA 19. The charge transfer effect was investigated based on the electron density generated by the $\omega B97X-D3/def2-SVP$ method in ORCA 4.2.1. The effects of the medium (gas phase, chloroform, tetrahydrofuran, n-octanol, acetone, acetonitrile, water) were taken into account using the CPCM model. The Multiwfn 3.8 package was used to analyze the electron density.

From the analysis of the isosurface of the electrostatic potential, carried out by using the "charge decomposition analysis" method, and also from the analysis of the total charges of the fragments A^+ and $TeBr_6^{2-}$, it has been found that in the $[A-TeBr_6]^-$ associate a great charge transfer from the anion to the organic cation is present. The complex orbitals HOMO and HOMO-1 in the $[A-TeBr_6]^-$ associate correspond to the cation's HOMO and the anion's HOMO, respectively. These two orbitals generally remain undisturbed during the formation of the complex. It has been established that with the medium's dielectric constant increase, the number of electrons transferred from the anion to the cation decreases markedly, which is consistent with Coulomb's law. It is noted that even in the case of non-polar solvents, this kind of calculations must take into account the dielectric constant of the medium.

Keywords: DFT; charge transfer; electrostatic potential; partial charges.

References

1. Smaoui S., Kabadou A., Van Der Lee A., Ben Salah A., Abdelmouleh M. Synthesis, spectroscopic, structural and thermal characterizations of $[(C_7H_6NO_4)_2TeBr_6 \cdot 4H_2O]$. *J. Saudi Chem. Soc.* 2018, 22(2), 155–164. Doi: 10.1016/j.jscs.2016.02.002.
2. Cai Y., Xie W., Ding H., Chen Y., Thirumal K., Wong L.H., Mathews N., Mhaisalkar S.G., Sherburne M., Asta M. Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability. *Chem. Mater.* 2017, 29, 7740–7749. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02013.
3. Saparov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
4. Li W., Wang Z., Deschler F., Gao S., Friend R.H., Cheetham A.K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites. *Nat. Rev. Mater.* 2017, 2, 16099(1–18). Doi: 10.1038/natrevmats.2016.99.
5. Fizer M., Slivka M., Mariychuk R., Baumer V., Lendel V. 3-Methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate: X-ray and computational study. *J. Mol. Struct.* 2018, 1161, 226–236. Doi: 10.1016/j.molstruc.2018.02.054.
6. Sidey V.I., Fizer M.M., Slivka M.V. Theoretical investigation of photoelectric properties of 3-methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2020, 1(43), 46–52. Doi: 10.24144/2414-0260.2020.1.46-52.

7. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013, 19, 1–32. Doi: 10.1007/s00894-012-1667-x.
8. MOPAC2016, Version: 16.175W, James J.P. Stewart. <http://openmopac.net>.
9. Laikov D.N., Ustynyuk A.Y. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2005, 54, 820–826. Doi: 10.1007/s11172-005-0329-x.
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868. Doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
11. Ernzerhof M., Scuseria G.E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange correlation functional. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 5029–5036. Doi: 10.1063/1.478401.
12. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 416, 116–120. Doi: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
13. Laikov D.N. Atomic basis functions for molecular electronic structure calculations. *Theor. Chem. Acc.* 2019, 138, 40. Doi: 10.1007/s00214-019-2432-3.
14. Lin Y.-S., Li G.-D., Mao S.-P., Chai, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9(1), 263–272. Doi: 10.1021/ct300715s.
15. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297–3305. Doi: 10.1039/B508541A.
16. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1057–1065. Doi: 10.1039/B515623H.
17. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020, 152, 224108. Doi: 10.1063/5.0004608.
18. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. A.* 1998, 102, 1995–2001. Doi: 10.1021/jp9716997.
19. Lu T., Chen F., Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comp. Chem.* 2012, 33, 580–592. Doi: 10.1002/jcc.22885.
20. Dapprich S., Frenking G. Investigation of donor-acceptor interactions: a charge decomposition analysis using fragment molecular orbitals. *J. Phys. Chem.* 1995, 99(23), 9352–9362. Doi: 10.1021/j100023a009.
21. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta.* 1977, 44, 129–138. Doi: 10.1007/BF0 0549096.