

УДК 541.49

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-108–118

Л. И. Микаилова¹, З. Д. Джамалова¹, У. М. Дамыров^{1, 4}, С. И. Сулейманов^{2, 4},
С. М. Рамазанова³, Ф. М. Халикова¹, С. Г. Гаджимурадов^{1, 4}, Ю. М. Султанов³,
Г. З. Багаматов^{1, 4}

**Электронные характеристики галогенпроизводных тиацетилацетона:
квантово-химическое исследование**

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; 05ru5688@mail.ru

² Институт физики им. Х. И. Амирханова ДФИЦ РАН; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; s.sagim.i@ya.ru

³ Дагестанский государственный технический университет; Россия, 367026, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 70; yusultanov@mail.ru

⁴ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединённого института высоких температур РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 39а; bagamatov0518@gmail.com

Аннотация. В статье исследовано влияние галогенных заместителей (F, Cl, Br, I) на электронное строение и реакционную способность кето-, енольной и тиаенольной форм тиацетилацетона. Расчет электронных характеристик выполнен с использованием высокоточного функционала ω B97M-D4/def2-TZVP. Проанализированы дипольные моменты, изотропные поляризуемости, энергии граничных молекулярных орбиталей, а также параметры абсолютной химической «жесткости» и «мягкости». Енольная и тиаенольная формы обладают заметно большими дипольными моментами, чем кето-форма. Введение заместителей в γ -положение резко снижает момент – вплоть до взаимной компенсации векторов. Поляризуемость растёт с атомным номером галогена и достигает наибольших значений у иодзамещённых структур. Энергии граничных орбиталей задают чёткую иерархию реакционной способности: енольная форма оказывается наиболее мягкой и склонной к орбитально-контролируемым взаимодействиям, тогда как тиаенольная заметно жёстче. У тяжёлых галогенов начинает доминировать стерический фактор, деформирующий молекулярный остов. Найденные зависимости «структура – свойство» позволяют целенаправленно подбирать производные тиацетилацетона с нужными поляризуемостью и реакционной способностью.

Ключевые слова: электронные свойства, квантово-химические расчеты, тиацетилацетон, граничные молекулярные орбитали, r^2 SCAN-3c.

Введение

Тиокарбонильные соединения – класс органических веществ, в которых атом кислорода карбонильной группы замещён серой с образованием связи C=S [1]. Эта связь формируется перекрыванием 2p-орбиталей углерода и 3p-орбиталей серы, кото-

рое менее эффективно по сравнению с 2p-2p-перекрыванием в карбонильной группе из-за различий в размерах и симметрии орбиталей. В результате тиокарбонильные соединения характеризуются повышенной реакционной способностью, пониженной стабильностью и значительной чувствительностью к стабилизирующему влиянию соседних заместителей. Сера, обладая более низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью связи C=S и вакантными 3d-орбиталями, придает тиокарбонильной группе «мягкий» характер, отличающий ее реакционную способность от кислородных аналогов [2].

Значительный интерес представляют β-тиокарбонильные соединения, в частности производные тиацетилацетона ($\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) [3]. Эти вещества обладают сложным таутомерным равновесием и высокой способностью к хелатообразованию [4]. Введение галогенных атомов (F, Cl, Br, I) в различные положения молекулы позволяет эффективно модулировать электронную плотность в сопряженной системе, изменять энергии граничных орбиталей, таутомерный состав и реакционные центры. Галогенпроизводные тиацетилацетона служат удобными моделями для изучения влияния электронных эффектов заместителей на делокализацию π-электронов и спектроскопические свойства.

Современные квантово-химические методы позволяют с высокой точностью определять геометрию молекул, распределение зарядов, энергии HOMO и LUMO, дипольные моменты и электронные спектры даже для реакционноспособных таутомерных форм. Такие расчеты особенно ценны для галогенпроизводных, экспериментальное изучение которых осложнено нестабильностью и таутомерией [4].

Настоящая работа посвящена систематическому квантово-химическому исследованию электронных свойств галогенпроизводных тиацетилацетона с целью выявления закономерностей влияния природы и положения галогенного заместителя на электронную структуру, таутомерное равновесие и реакционную способность молекул. Полученные результаты должны способствовать более глубокому пониманию особенностей тиокарбонильных систем и расширению возможностей их практического применения в органическом синтезе и координационной химии.

Методика расчётов

Исходные трёхмерные модели таутомерных кето-енольных форм галогенпроизводных тиацетилацетона были построены в программе HyperChem Professional 8.0.10 [5] с учётом внутримолекулярных водородных связей и геометрических особенностей хелатного кольца.

Общая схема исследуемых молекулярных структур и их условные обозначения представлены на рис. 1. Кето-формы обозначены как T1, T1X, T1X3(O), T1X3(S), T1X6 и T1X7; енольные формы – как T2, T2X, T2X3(O), T2X3(S), T2X6 и T2X7; тиоенольные формы – как T3, T3X, T3X3(O), T3X3(S), T3X6 и T3X7, где X = F, Cl, Br, I.

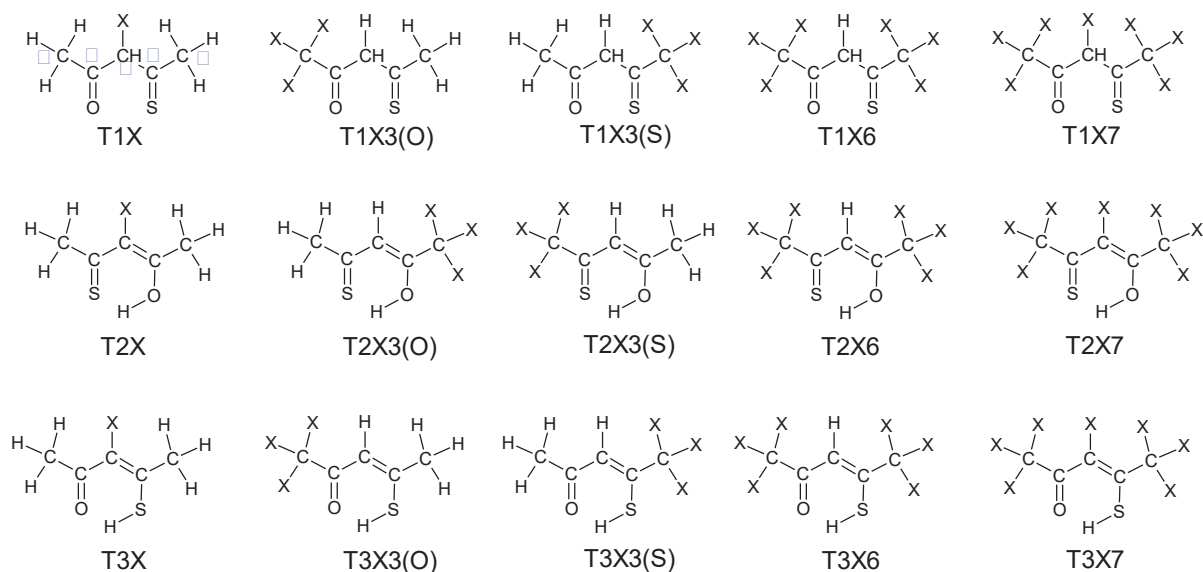


Рис. 1. Общая схема молекулярных структур галогенпроизводных тиацетилацетона, где X = F, Cl, Br, I

Первым этапом квантово-химических расчётов стал конформационный поиск, направленный на выявление глобального минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Для этого использовался алгоритм глобальной оптимизации GOAT [6; 7] в сочетании с полуэмпирическим методом GFN2-хТВ [8], реализованным в пакете ORCA 6.1.0 через встроенный интерфейс к программе хТВ [9; 10]. Выбор метода GFN2-хТВ обусловлен его физически обоснованной параметризацией, включающей расширенное описание электростатики с учётом атомных диполей и квадрупольей, а также современную модель дисперсионных взаимодействий D4 [11]. Это обеспечивает высокую точность при описании нековалентных взаимодействий и внутримолекулярных водородных связей, стабилизирующих хелатное кольцо β -тиокетонов, и при этом требует значительно меньше вычислительных ресурсов, чем методы DFT [8]. На этом этапе сформирован ансамбль низкоэнергетических структур, из которого выделен глобальный минимум – исходная структура для дальнейших расчётов.

На втором этапе проведена геометрическая оптимизация молекулярных структур галогенпроизводных тиацетилацетона композитным методом r^2 SCAN-3с [12]. Он сочетает модифицированный функционал класса мета-ГГА r^2 SCAN [13] с оптимизированным базисным набором тройного зета-качества mTZVPP [12] и набором эмпирических поправок – на дисперсионные взаимодействия (D4) [11] и на суперпозиционную погрешность и неполноту базиса (gCP) [14], что даёт высокое соотношение точности и вычислительной эффективности. После оптимизации на том же уровне теории рассчитаны гармонические частоты. Отсутствие мнимых частот подтвердило, что структуры соответствуют минимумам на ППЭ.

На третьем заключительном этапе рассчитаны электронные характеристики с помощью гибридного мета-ГГА функционала ω B97M-D4 [15; 11] и базисного набора def2-TZVP [16]. Этот функционал – модификация ω B97M-V [17], в которой нелокаль-

ная корреляция типа VV10 [18] заменена эмпирической дисперсионной поправкой D4 [11]. Поправка D4 точно параметризует дисперсионные взаимодействия, что важно для корректного описания нековалентных взаимодействий в системах с тяжёлыми галогенами (Cl, Br, I). Для тяжёлых элементов семейства базисов def2 [19], в частности для иода, пакет ORCA автоматически применяет эффективные остоновые потенциалы (ECP), учитывающие скалярные релятивистские эффекты [20].

Ниже приведён список рассчитанных нами электронных характеристик. Это:

- атомные заряды по Лёвдину [21] (q);
- дипольный момент молекулы (μ);
- изотропная поляризуемость (α);
- энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) – $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$, а также энергетическая щель – $\Delta E = E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$;
- энергетические характеристики реакционной способности – абсолютная жёсткость $\eta = \Delta E/2$ и абсолютная мягкость $S = 1/\eta$.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены дипольные моменты различных структурных форм галогенпроизводных тиацетилацетона, рассчитанные методом ω B97M-D4/def2-TZVP.

Таблица 1. Дипольные моменты (μ , D) различных структурных форм галогензамещённых производных тиацетилацетона

Структурные формы	H	F	Cl	Br	I
T1X	1,659	0,931	1,371	1,921	1,964
T1X3(O)	1,659	2,430	2,398	2,254	2,226
T1X3(S)	1,659	2,192	1,535	3,467	2,740
T1X6	1,659	2,219	1,482	2,132	2,275
T1X7	1,659	1,622	1,594	1,702	1,283
T2X	3,375	2,235	2,051	1,988	2,102
T2X3(O)	3,375	2,733	2,446	2,376	2,303
T2X3(S)	3,375	3,679	3,055	2,955	2,782
T2X6	3,375	0,353	0,418	0,592	1,108
T2X7	3,375	1,588	0,411	0,390	1,337
T3X	3,005	1,722	1,515	1,988	2,101
T3X3(O)	3,005	3,544	2,957	2,871	2,706
T3X3(S)	3,005	2,606	3,055	2,955	2,783
T3X6	3,005	0,619	0,749	0,917	1,386
T3X7	3,005	1,486	0,629	0,646	1,079

Для енольной (T2) и тиоенольной (T3) форм характерны значительно более высокие дипольные моменты по сравнению с кето-формой (T1).

В целом введение электроотрицательных заместителей атомов галогенов в γ -положение приводит к снижению дипольного момента по сравнению с незамещенным тиацетилацетоном. Особенно ярко это проявляется для форм T2X6 и T2X7, где значения дипольного момента падают практически до нуля, что свидетельствует о взаимной компенсации векторов диполей молекулярного остова и заместителя.

Влияние фтора не укладывается в общие для галогенов закономерности (например, в формах T2X3(O), T2X7). Это обусловлено его малым атомным радиусом, максимальной электроотрицательностью и способностью к сильным электронным взаимодействиям, что выделяет его в ряду исследуемых заместителей.

Для Br и I стерический фактор становится доминирующим. Объемные заместители деформируют молекулярный остов и способствуют переходу к скрученным конформациям, что непосредственно отражается на величине дипольного момента. Например, в формах T2X6 и T3X6 наблюдаются минимальные значения дипольного момента, что может быть связано с более симметричным распределением электронной плотности. Напротив, в форме T1X3(S) введение объемного атома Br создает выраженную асимметрию, приводя к рекордному значению момента (3,47 D).

Значительная разница в дипольных моментах между этими изомерами (например, в рамках серии T1X3) подчеркивает, что даже при одинаковом типе замещения пространственное расположение атомов приводит к кардинально разному распределению заряда в молекуле.

В таблице 2 приведены изотропные поляризуемости различных структурных форм галогенпроизводных тиацетилацетона, рассчитанные методом ω B97M-D4/def2-TZVP.

Таблица 2. Поляризуемости (α , Å³) различных структурных форм галогензамещенных производных тиацетилацетона

Структурные формы	H	F	Cl	Br	I
T1X	80,210	80,050	91,558	99,589	112,040
T1X3(O)	80,210	80,539	114,233	135,882	170,019
T1X3(S)	80,210	80,082	113,931	136,470	171,720
T1X6	80,210	80,381	147,679	192,563	262,563
T1X7	80,210	81,147	158,164	209,542	289,718
T2X	89,335	90,101	100,081	106,957	117,993
T2X3(O)	89,335	88,574	125,416	148,734	184,860
T2X3(S)	89,335	90,313	124,717	147,125	182,573
T2X6	89,335	89,581	161,306	206,999	278,794
T2X7	89,335	91,311	171,917	222,910	297,006
T3X	84,652	84,563	96,009	106,982	118,002
T3X3(O)	84,652	85,762	121,566	144,436	180,065
T3X3(S)	84,652	84,533	124,759	147,173	182,582
T3X6	84,652	85,952	156,513	201,546	272,472
T3X7	84,652	87,039	168,097	210,735	291,097

Значения поляризуемости закономерно увеличиваются при переходе от *F* к *I*. Это хорошо согласуется с тем, что у атомов галогенов при движении вниз по группе увеличивается число электронных оболочек, вследствие чего их электроны легче смещаются под действием внешнего электрического поля. При сравнении исходных незамещенных форм (Т1, Т2 и Т3) видно, что более высокие значения характерны для енольной (Т2) и тиаенольной (Т3) форм. Это связано прежде всего с большей делокализацией π -электронной плотности в этих структурах по сравнению с кето-формой (Т1).

С ростом числа атомов галогенов поляризуемость также увеличивается, даже если при этом происходит деформация молекулы. Особенно ярко это проявляется на примере гептаиодзамещенной кето-формы (Т1Х7, I), значение которой достигает $290 \text{ \AA}^3$. Водородная связь в енолах и тиаенолах, хотя и стабилизирует плоскую структуру, не может полностью компенсировать вклад объемных заместителей. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными о том, что введение тяжелых галогенов резко повышает поляризуемость органических молекул, что, в свою очередь, влияет на их способность к межмолекулярным взаимодействиям и комплексообразованию [4].

На рис. 2 представлены орбитальные характеристики галогенпроизводных тиацетилацетона, рассчитанные методом ω B97M-D4/def2-TZVP: энергии граничных МО (ВЗМО и НВМО) и энергетическая щель $\Delta E = E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$. На основании полученных значений были вычислены характеристики реакционной способности – абсолютная жесткость ($\eta = \Delta E/2$) и абсолютная мягкость ($S = 1/\eta$) молекул. Эти данные приведены в табл. 3.

Анализ граничных МО и параметров жесткости и мягкости позволил выстроить четкую иерархию реакционной способности таутомеров тиацетилацетона.

Наиболее высокой мягкостью и, как следствие, склонностью к орбитально-контролируемым взаимодействиям обладает енольная форма (Т2). Максимальная мягкость наблюдается у Т2I7. Кето-форма (Т1) демонстрирует схожие закономерности, лишь незначительно уступая Т2.

Тиаенольная форма (Т3) предсказуемо оказалась наиболее жесткой. Минимальное значение мягкости во всем ряду зафиксировано для Т3Cl3(S).

Энергетическая щель закономерно уменьшается в ряду заместителей от *F* к *I* и с ростом степени замещения. Сильнее всего эффект выражен у гепта- γ + β -галогензамещенных форм, где стерическое нарушение плоскостности системы дополнительно стабилизирует НВМО.

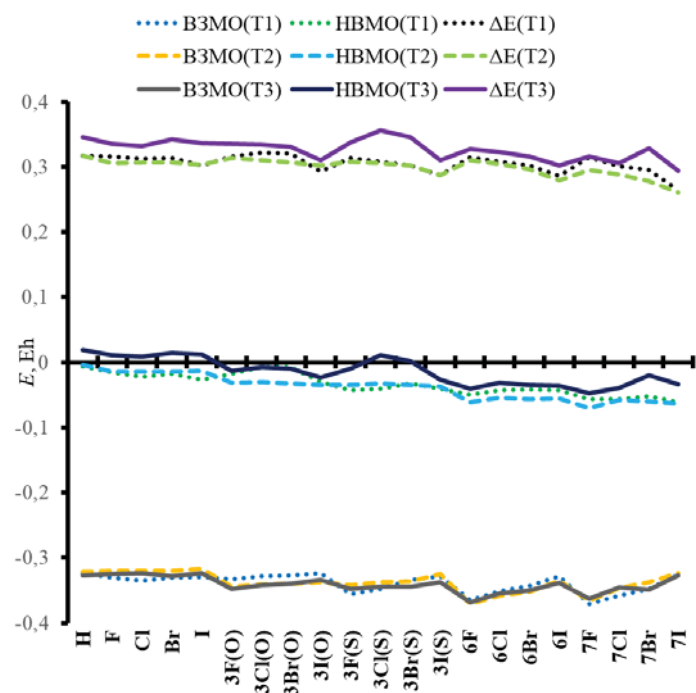


Рис. 2. Энергии граничных МО галогенпроизводных тиацетилацетона

Таблица 3. Абсолютная жёсткость (η) и абсолютная мягкость (S) молекул галогенпроизводных тиацетилацетона

X	T1		T2		T3	
	η	S	η	S	η	S
H	0,159	3,151	0,159	3,149	0,173	2,893
F	0,158	3,166	0,153	3,271	0,168	2,981
Cl	0,156	3,197	0,153	3,259	0,166	3,015
Br	0,157	3,192	0,153	3,264	0,171	2,926
I	0,151	3,309	0,152	3,296	0,168	2,976
3F(O)	0,158	3,171	0,157	3,194	0,167	2,986
3Cl(O)	0,161	3,113	0,155	3,219	0,167	2,988
3Br(O)	0,160	3,126	0,154	3,256	0,165	3,028
3I(O)	0,147	3,408	0,151	3,313	0,155	3,225
3F(S)	0,157	3,195	0,154	3,250	0,169	2,961
3Cl(S)	0,154	3,251	0,153	3,273	0,178	2,811
3Br(S)	0,151	3,316	0,151	3,315	0,173	2,898
3I(S)	0,144	3,476	0,144	3,477	0,155	3,221
6F	0,157	3,182	0,155	3,228	0,164	3,051

6Cl	0,154	3,249	0,152	3,281	0,161	3,098
6Br	0,151	3,308	0,148	3,373	0,158	3,171
6I	0,143	3,500	0,139	3,585	0,151	3,315
7F	0,157	3,182	0,148	3,388	0,158	3,169
7Cl	0,151	3,317	0,144	3,469	0,153	3,271
7Br	0,148	3,384	0,139	3,602	0,164	3,046
7I	0,132	3,777	0,130	3,842	0,147	3,404

В формах T1 и T2 замещение со стороны атома серы делает молекулы мягче, чем замещение со стороны кислорода. Это объясняется эффективной передачей электронных эффектов через легко поляризуемую серу. В тиенолах (T3) картина обратная: более мягкими оказываются галогенпроизводные с замещением со стороны кислорода. Примечательно, что в тиенолах при три-β-замещении (T3Cl3(S) и T3Br3(S)) щель ΔE расширяется, а НВМО дестабилизируется. Вероятно, это результат электростатического отталкивания неподелённых пар серы и тяжёлого галогена.

Заключение

В ходе проведенного исследования методом ωB97M-D4/def2-TZVP был выполнен систематический анализ электронного строения и реакционной способности таутомерных форм галогензамещенных производных тиацетилацетона. Полученные результаты выявили сложную взаимосвязь между природой заместителя, типом таутомера и физико-химическими свойствами молекул.

Установлено, что ключевые электрооптические параметры – дипольный момент и поляризуемость – в значительной степени определяются как положением галогена, так и его атомным номером. Показано, что енольная (T2) и тиенольная (T3) формы характеризуются существенно большими дипольными моментами по сравнению с кето-формой (T1). Введение электроотрицательных заместителей в γ-положение, как правило, приводит к падению дипольного момента вплоть до почти полной взаимокompенсации векторов в конформациях T2X6 и T2X7. Исключительное поведение фтора, выражающееся в отклонении от общих трендов (в частности, для форм T2X3(O) и T2X7), объясняется его минимальным атомным радиусом и максимальной электроотрицательностью, способствующими сильным электронным взаимодействиям. В то же время для тяжелых атомов Br и I доминирующую роль играет стерический фактор, деформирующий молекулярный остов и порождающий как аномально низкие значения дипольного момента – в симметризованных конформациях (T2X6, T3X6), так и рекордно высокие – в асимметричных (T1X3(S) для Br).

Анализ поляризуемости продемонстрировал закономерный рост значений в ряду $F < Cl < Br < I$, что объясняется увеличением числа электронных оболочек и подвижности электронной плотности. Максимальные значения, достигающие 290 Å³ для гептаидзамещенной формы T1X7, обусловлены кумулятивным эффектом введения тяжелых атомов. При этом стабилизирующее влияние внутримолекулярной водородной свя-

зи в хелатных циклах (Т2, Т3) не способно полностью нивелировать вклад объемных заместителей.

На основе анализа энергий граничных молекулярных орбиталей и параметров химической «жесткости/мягкости» выявлена четкая иерархия реакционной способности таутомеров: наиболее мягкой, склонной к орбитально-контролируемым взаимодействиям является енольная форма (Т2), в то время как тиоенольная (Т3) проявляет наибольшую жесткость. Уменьшение энергетической щели с ростом атомного номера галогена и степени замещения, достигающее предела в стерически искаженных полииодидах, свидетельствует о возрастании реакционной активности данных соединений.

Полученные данные о взаимосвязи «структура–свойство» создают теоретическую основу для направленного дизайна производных тиацетилацетона с заданными параметрами поляризуемости и реакционной способности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 26-23-20185).

Литература

1. Марч, Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура: пер. с англ.; в 4 т. / Дж. Марч. – 4-е изд. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. Т. 2. – С. 1093–1098.
2. Barret, G. C. Organic compounds of sulphur, selenium, and tellurium, Vol. 3 / G. C. Barret // Journal of Molecular Structure. 1977. Vol. 36. – P. 171.
3. Eckart, U. Static electric properties of conjugated cyclic ketones and thioketones / U. Eckart [et al.] // Journal of Chemical Physics. 2000. Vol. 113, no. 15. – Pp. 6235–6244.
4. Andresen, B. Variable temperature ¹H and ¹³C NMR spectroscopic investigation of the enol-enethiol tautomerism of β-thioxoketones. Isotope effects due to deuterium chelation / B. Andresen [et al.] // Journal of Molecular Structure. 2000. Vol. 552, no. 1–3. – Pp. 45–62.
5. Ivanciuc, O. HyperChem Release 4.5 for Windows / O. Ivanciuc // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. 1996. Vol. 36, no. 3. – Pp. 612–614.
6. Wales, D. J. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms / D.J. Wales, J.P.K. Doye // The Journal of Physical Chemistry A. 1997. Vol. 101, no. 28. – Pp. 5111–5116.
7. Goedecker, S. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems / S. Goedecker // The Journal of Chemical Physics. 2004. Vol. 120, no. 21. – Pp. 9911–9917.
8. Bannwarth, C. GFN2-xTB – An Accurate and Broadly Parametrized Self Consistent Tight Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density Dependent Dispersion Contributions / C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme // Journal of Chemical Theory and Computation. 2019. Vol. 15, no. 3. – Pp. 1652–1671.
9. Bannwarth, C. Extended tight binding quantum chemistry methods / C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme // WIREs Computational Molecular Science. 2020. Vol. 11, iss. 2. Art. No. 2. – P. e1493.

10. Grimme, S. Grimme-lab/xtb: xTB version 6.7.0 (v6.2.3) / S. Grimme, C. Bannwarth, S. Ehlert // Zenodo. 2024. – URL: <https://doi.org/10.5281/zenodo.10777791>.
11. Caldeweyher, E. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction / E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme // The Journal of Chemical Physics. 2019. Vol. 150, no. 15. – P. 154122.
12. Grimme, S. r²SCAN-3c: A "Swiss army knife" composite electronic-structure method / S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes // The Journal of Chemical Physics. 2021. Vol. 154, no. 6. – P. 064103.
13. Furness, J. W. Accurate and Numerically Efficient r²SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation / J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew, J. Sun // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2020. Vol. 11, no. 19. – Pp. 8208–8215.
14. Kruse, H. A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems / H. Kruse, S. Grimme // The Journal of Chemical Physics. 2012. Vol. 136, no. 15. – P. 154101.
15. Mardirossian, N. Survival of the most transferable at the top of Jacob's ladder: Defining and testing the ω B97M(2) double hybrid density functional / N. Mardirossian, M. Head-Gordon // The Journal of Chemical Physics. 2018. Vol. 148, no. 24. – P. 241736.
16. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. Vol. 7, no. 18. – Pp. 3297–3305.
17. Mardirossian, N. ω B97M-V: A combinatorially optimized, range-separated hybrid, meta-GGA density functional with VV10 nonlocal correlation / N. Mardirossian, M. Head-Gordon // The Journal of Chemical Physics. 2016. Vol. 144, no. 21. – P. 214110.
18. Vydrov, O.A. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better / O.A. Vydrov, T. V. Voorhis // The Journal of Chemical Physics. 2010. Vol. 133, no. 24. – P. 244103.
19. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. Vol. 7, no. 18. – P. 3297.
20. Bergner, A. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 / A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß // Molecular Physics. 1993. Vol. 80, no. 6. – Pp. 1431–1441.
21. Löwdin, P.-O. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals / P.-O. Löwdin // The Journal of Chemical Physics. 1950. Vol. 18, no. 3. – Pp. 365–375.

Поступила в редакцию 28 мая 2026 г.

Принята 11 июня 2026 г.

UDC 541.49

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-108–118

Electronic Characteristics of Halogenated Thioacetylacetone Derivatives: a Quantum-Chemical Study

**L. I. Mikailova¹, Z. D. Dzhamalova¹, U. M. Damirov^{1, 4}, S. I. Suleimanov^{2, 4},
S. M. Ramazanova³, F. M. Khalikova¹, S. G. Gadzhimuradov^{1, 4}, Yu. M. Sultanov³,
G. Z. Bagamatov^{1, 4}**

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; 05ru5688@mail.ru

² Kh. I. Amirkhanov Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Center of the RAS; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; s.sagim.i@ya.ru

³ Dagestan State Technical University; Russia, 367026, Makhachkala, Imam Shamil av., 70; yusultanov@mail.ru

⁴ Institute for Geothermal Research and Renewable Energy of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367030, Makhachkala, Imam Shamil av., 39a; bagamatov0518@gmail.com

Abstract. Thiocarbonyl compounds, in particular thioacetylacetone derivatives, are promising objects in coordination chemistry due to their propensity for tautomerism and the formation of chelate complexes. In this work, using modern quantum chemical methods, a systematic study was conducted on the effect of halogen substituents (F, Cl, Br, I) on the electronic structure and reactivity of the keto, enol, and thioenol forms of thioacetylacetone. The calculation of electronic characteristics was performed using the highly accurate ω B97M-D4/def2-TZVP functional. Dipole moments, isotropic polarizabilities, energies of frontier molecular orbitals, as well as parameters of absolute chemical hardness and softness were analyzed. The enol and thioenol forms possess significantly larger dipole moments than the keto form. The introduction of substituents at the γ -position sharply reduces the moment, up to the mutual cancellation of the vectors. The polarizability increases with the atomic number of the halogen, reaching its highest values in iodine-substituted structures. The energies of the frontier orbitals establish a clear hierarchy of reactivity: the enol form turns out to be the softest and most prone to orbitally controlled interactions, whereas the thioenol form is noticeably harder. For heavy halogens, the steric factor begins to dominate, distorting the molecular backbone. The established "structure–property" relationships allow for the targeted selection of thioacetylacetone derivatives with the desired polarizability and reactivity.

Keywords: electronic properties, quantum-chemical calculations, thioacetylacetone, frontier molecular orbitals, r^2 SCAN-3c.

Received 28 May, 2026

Accepted 11 June, 2026