

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ П-КОМПЛЕКСІВ $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$ З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ В ЯКОСТІ ЛІГАНДУ

Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф.

Дніпровський національний університет ім. О.Гончара, Дніпропетровськ, Україна
protactinium91.jk@gmail.com

В попередніх роботах досліджувались хлоридні π -ацидоаквакомплекси Cu^+ з малеїноювюю кислотою, фумаровою та акриловою кислотами загального складу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cl}^-)(\text{L})]$, де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері, L – молекула карбонової кислоти [1]. Але представляло інтерес дослідити структуру димерних комплексів вигляду $[\text{L}-\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2-\text{L}]$, оскільки існують відомості [2], що такі димери можуть існувати у водному розчині і при переході у тверду фазу такі комплекси зв'язуються один з одним у довгі ланцюги. Квантово-хімічне моделювання виконувалось з використанням програмного пакету Gaussian 09, методом DFT. Зокрема атоми Купруму описувались B3LYP/Wachters+f для всіх інших атомів B3LYP/6-311G(d, p). Був проведений аналіз заселеностей з використанням методу натуральних орбіталей Вейнгольда за яким були розраховані ефективні заряди. В роботі було встановлено, та розглянуто геометричну будову реакції утворення комплексів складу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$, де L – молекулярна (H_2M) та депротоновані форми (HM^- , M^{2-}) малеїнової кислоти. Більш детальна методика проведення квантово-хімічних розрахунків наведена в роботі [3].

Було встановлено що у комплексі $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ (рис.1) утворюються два рівноцінні водневі зв'язки між атомом Хлору та атомом Гідрогену карбоксильних груп малеїнової кислоти з між'ядерними відстанями 2,350 Å. Атоми Купруму з атомами хлору утворюють цикл, між'ядерні відстані яких, мають значення 2,321 та 2,324 Å (рис.1). Валентні кути $\text{Cu}-\text{Cl}$ для $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ становлять 98° .

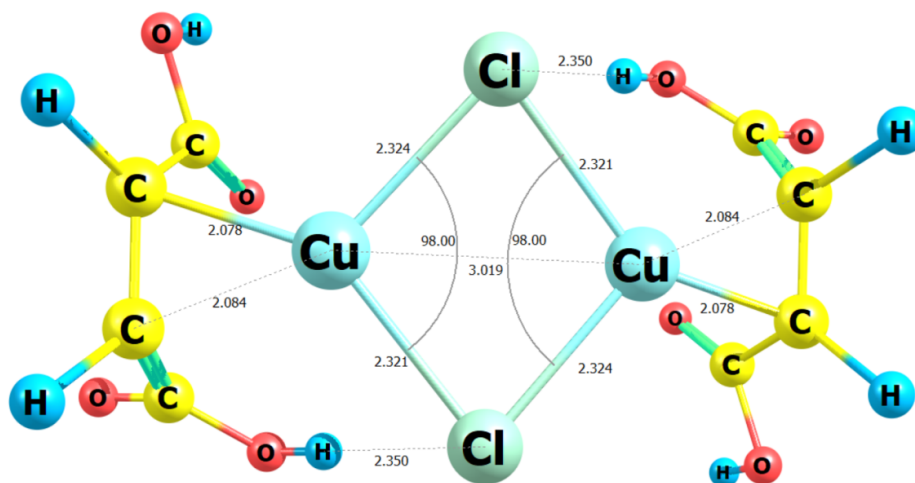


Рис. 1 Геометрична будова нейтрального комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$

Комплекси з депротонованими формами малеїнової кислоти мають дещо іншу структуру (рис. 2). В таких сполуках одночасно утворюються як σ - (Cu^+-OOC) так і π - зв'язок (Cu^+-C). Було встановлено, що для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ (рис.1а) значення валентного кута $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ складає $99,21^\circ$, що майже не відрізняється від $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$. А ось для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ (рис.1б) становить $95,59^\circ$. Тобто для останнього комплексу між'ядерна відстань Cu^+-Cu^+ становить 3,283 Å, тобто вочевидь Cu^+-Cu^+ -зв'язку тут не утворюється, що підтверджує QAIM - аналіз наших досліджень. У ряду сполук $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ змінюються між'ядерні відстані π - зв'язку (Cu^+-C) і складають 2,078; 2,120 та 2,119 Å, відповідно. Тобто для депротонованих форм лігандів значення між'ядерних відстаней майже однакові. Також слід зазначити, що для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ значення між'ядерних відстаней σ -зв'язків (Cu^+-OOC)-

фрагменту є дещо менше (2,182 Å) ніж для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ (2,205 Å). Таким чином аніон HM^- сильніше зв'язується з комплексом $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ ніж аніон M^{2-} з $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$.

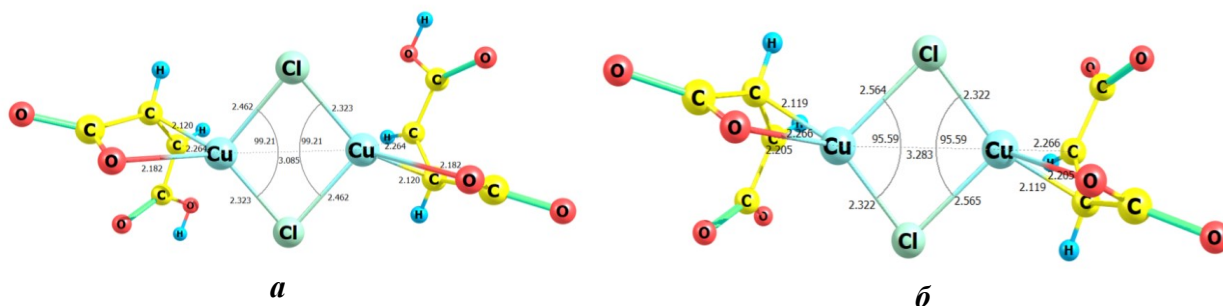
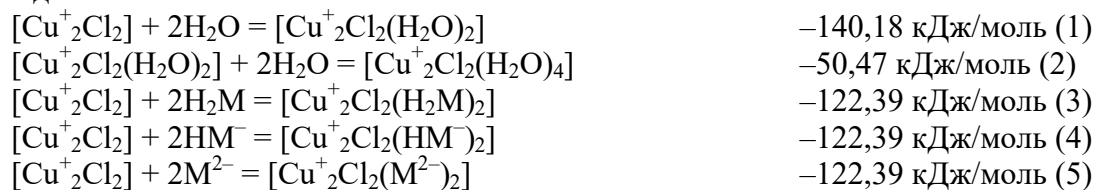


Рис. 2 Геометрична будова депротонуваних комплексів: *a* – $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$, *б* – $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$

Розрахунки реакцій приєднання молекул води та різних депротонуваних форм малеїнової кислоти до комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2]$ показали, що приєднання двох молекул води (1) протікає на 17,8 кДж/моль більш енергетично вигідніше ніж приєднання двох молекул малеїнової кислоти в молекулярній формі (3). Але приєднання депротонуваних форм малеїнової кислоти до $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2]$ протікає зі значно більшим енергетичним ефектом і становить значення $-230,0$ (4) та $-247,9$ (5) кДж/моль для $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ та $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$, відповідно.



Також було показано, як змінюється значення ефективного заряду у досліджуваних комплексах. З табл. видно, що у ряду $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ ефективний заряд на обох атомах Купруму кожного комплексу однаковий і співпадає зі збільшенням ступеня дисоціації кислоти. У цьому ж ряду ефективний заряд на атомах Хлору приймає більш негативні значення. Така ж сама тенденція спостерігається і для лігандів малеїнової кислоти, але спадає більш стрибкоподібно, через відмінність ступеня дисоціації.

Таблиця

Значення ефективних зарядів для комплексів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$

| Комплекс | $z_{\text{eff}}(\text{Cu})$ | $z_{\text{eff}}(\text{Cl})$ | $z_{\text{eff}}(\text{L})$ |
|--|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ | 0,632 | -0,527 | -0,210 |
| $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ | 0,532 | -0,599 | -1,866 |
| $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ | 0,506 | -0,639 | -3,734 |

1. Kurasova Y. D. Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of Cu^+ with acrylic, maleic and fumaric acids / Y. D. Kurasova, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No 4. – P. 530–536.

2. Crystal structure and NLO properties of the novel tetranuclear copper (I) chloride π -complex with 3-allyl-2-(allylimino)-1,3-thiazolidin-4-one / A. A. Fedorchuk, Y. I. Slyvka, E. A. Goreschnik et al. // Journal of Molecular Structure. – 2018. – Vol. 1171. – P. 644–649.

3. Features of $(d\pi-p\pi)$ -binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V.F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.