

Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Осокін Євген Сергійович

УДК 544

**ДИСЕРТАЦІЯ
ЕЛЕКТРОДНІ ТА ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ π -КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ**

10 Природничі науки
102 Хімія

Подається на здобуття ступеня доктор філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Осокін Є.С.

Науковий керівник Варгалюк Віктор Федорович,
доктор хімічних наук, професор

Варгалюк В.Ф.

Дніпро – 2022 р.

АНОТАЦІЯ

Осокін Є.С. Електродні та хімічні реакції π -комплексів Купруму. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія. – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2022.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню електронної будови комплексів Купруму з малеїною, фумаровою та акриловою кислотами у водному середовищі, з'ясуванню механізму електрохімічних та хімічних процесів з їх участю, визначенню характеристик способів отримання стійких π -комплексів Купруму.

У **першому розділі** систематизовані літературні джерела, в яких розглядаються умови синтезу та результати дослідження будови π -комплексів Купруму з ненасиченими органічними лігандами, квантово-хімічне моделювання їх структур та можливих електрохімічних реакцій.

На основі аналізу зібраної інформації зроблено висновок, що більшість π -комплексів Cu^+ з ненасиченими органічними сполуками електрохімічно або препаративно виділялись з неводних розчинів. Необхідною умовою для утворення таких π -комплексів із розчинів є наявність одночасно π -зв'язку ($\text{Cu}^+(\text{C}=\text{C})$) та σ -зв'язку іону Cu^+ з аніоном галогеніду. Детально досліджувалась геометрична структура синтезованих кристалічних π -комплексів Cu^+ з різноманітними олефіновими сполуками та приведені характеристики їх кристалічної ґратки з зазначенням міжатомних відстаней зв'язків, але при цьому недостатньо вивчена ефективність та особливості електронної будови таких зв'язків.

Констатується наявність край обмеженого кола робіт про утворення π -комплексів Cu^+ у водних розчинах, які є перспективними для практичного використання, зокрема як антисептиків або інших бактерицидних препаратів. Враховуючи певну проблемність застосування фізичних методів в означених об'єктах, обґрунтована необхідність залучення квантово-хімічного моделювання,

як одного із найбільш передових сучасних методів дослідження будови та реакційної здатності органометалічних сполук.

Показано, що теоретичні моделі являють собою важливе підґрунтя для виявлення умов перебігу реакцій за участі π -комплексів Купруму.

У **другому розділі** описані використані у роботі методи дослідження, хімічні реактиви та умови їх застосування.

До **третього розділу** увійшли результати квантово-хімічного моделювання ацидоаквакомплексів Купруму. На основі всебічного аналізу отриманих даних про електронну конфігурацію та енергетику об'єктів дослідження зроблено ряд важливих висновків. Зокрема, встановлено, що внутрішньосферні молекули води стабілізують ацидоаквакомплекси Купруму. Іони Cu^{2+} в присутності аніонів органічних кислот утримують до чотирьох молекул води, іони Cu^+ – до трьох, атоми Cu^0 – до двох. Іони Cu^{2+} утворюють лише σ -комплекси і лише з аніонами. Іони Cu^+ утворюють в основному π -комплекси (21 з 23 можливих комплексних структур) з усіма формами кислот. Для Cu^0 σ -зв'язування не характерне, тут виявлено 15 стійких π -комплексів, з них з молекулярними формами лігандів – 8 (дві з НА та по три з H_2M та H_2F). Лише у трьох комплексах ($[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$, $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F}^{2-})]$ та $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$) в ($d\pi$ - $p\pi$)-взаємодії беруть участь обидва атома Карбону ($\text{C}=\text{C}$)-фрагменту ненасиченої кислоти. У інших випадках π -зв'язок з центральним атомом утворює один атом Карбону, незважаючи на те, що міжатомні відстані (Cu^+-C_1) і (Cu^+-C_2) близькі між собою і практично збігаються з відповідними величинами, знайденими експериментально для подібних сполук. На енергію π -зв'язку в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$ і $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$ молекули води діють синергічно. У окремих випадках ефект зростання $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ досягає 40 %. При цьому молекули води нівелюють різницю величин енергії π -зв'язку, обумовлену кількістю карбоксильних груп і геометрією кислоти. Взаємний вплив σ -зв'язків ($\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+$) у π -комплексах має антагоністичний характер. Кожна наступна молекула води зменшує енергію зв'язування попередньої не менш ніж на 20 %. Показано, що механізм стадії одноелектронного відновлення іонів Cu^{2+} у складі ацидоаквакомплексів з іонізованими формами кислот включає

трансформацію інтермедіату $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma\text{-L})]$ в $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{-L})]$ або $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-L})]$ в залежності від природи ліганду. Очікуваним продуктом двоелектронного відновлення Cu^{2+} є π -комплекс $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-L})]$ з пріоритетною молекулярною формою органічного ліганду.

У четвертому розділі наводяться результати експериментальних досліджень процесів хімічного та електрохімічного синтезу π -комплексів Cu^+ з малеїноювою кислотою. Показано, що при електрохімічному виділенні осадів шляхом катодного відновлення іонів Cu^{2+} з кислого розчину CuSO_4 у присутності малеїнової кислоти формується дрібнокристалічний порошок з розміром частинок до 1 мкм з високим вмістом металу (97,9 мас. %). При відновленні Cu^{2+} -іонів з такого розчину хімічним способом (відновник – металічний цинк), синтезується металорганічна дисперсія, в якій вміст металу знижується до 39,7 мас. %. Структура отриманого мікропорошку є аморфними конгломератами різної форми. Виходячи з результатів визначення їх елементного складу (C – 9,35 мас. %, O – 25,76 мас. %, Cu – 64,9 мас. %), даних термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії встановлено, що основним компонентом металорганічної дисперсії є комплекс $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$, як це і прогнозувалось теоретично. Спектрофотометрично підтверджена можливість синтезу π -комплексів Cu^+ з ненасиченими органічними кислотами шляхом контрольованої за потенціалом анодної іонізації міді.

Ключові слова: π -комплекси Купруму, малеїнова кислота, фумарова кислота, акрилова кислота, квантово-хімічне моделювання, синтез, електрохімічні реакції.

ABSTRACT

Osokin Y.S. Electrode and chemical reactions of copper π -complexes. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences in the specialty 102 Chemistry. – Dnipro National University named after Oles Honchar, Dnipro, 2022.

The dissertation is devoted to the study of the electronic structure of copper complexes with maleic, fumaric and acrylic acids in an aqueous medium, to the elucidation of the mechanism of electrochemical and chemical processes with their participation, and to the determination of the characteristics of the methods of obtaining stable copper π -complexes.

In the first chapter, literary sources are systematized, in which the conditions of synthesis and the results of research into the structure of copper π -complexes with unsaturated organic ligands, quantum-chemical modeling of their structures and possible electrochemical reactions are considered.

Based on the analysis of the collected information, it was concluded that the majority of π -complexes of Cu^+ with unsaturated organic compounds were electrochemically or preparatively isolated from non-aqueous solutions. A necessary condition for the formation of such π -complexes from solutions is the simultaneous presence of a π -bond ($\text{Cu}^+(\text{C}=\text{C})$) and a σ -bond of Cu^+ with the halide anion. The geometric structure of the synthesized crystalline π -complexes of Cu^+ with various olefinic compounds was studied in detail and the characteristics of their crystal lattice were given, indicating the interatomic bond distances, but the efficiency and features of the electronic structure of such bonds were not sufficiently studied.

It is noted that there is a very limited range of works on the formation of π -complexes of Cu^+ in aqueous solutions, which are promising for practical use, in particular as antiseptics or other bactericidal preparations. Taking into account the full difficulty of applying physical methods in these objects, the need to involve quantum-

chemical modeling as one of the most advanced modern methods of studying the structure and reactivity of organometallic compounds is justified.

The obtained theoretical models represent an important basis for identifying the conditions for the course of reactions with the participation of copper π -complexes.

The second chapter describes the research methods, chemical reagents and conditions of their use used in the work.

The third section includes the results of quantum-chemical modeling of copper acid-aqua complexes. Based on a comprehensive analysis of the received data on the electronic configuration and energy of the research objects, a number of important conclusions were made. In particular, it was shown that intraspherical water molecules stabilize copper acido-aqua complexes. Cu^{2+} ions in the presence of organic acid anions hold up to four water molecules, Cu^+ ions – up to three, Cu^0 atoms – up to two. Cu^{2+} ions form only σ -complexes and only with anions. Cu^+ ions mainly form π -complexes (21 out of 23 possible complex structures) with all forms of acids. σ -bonding is not typical for Cu^0 , 15 stable π -complexes were found here, 8 of them with molecular forms of ligands (two with HA and three each with H_2M and H_2F). Only in three complexes ($[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$, $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F}^{2-})]$ and $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$) both Carbon atoms participate in the $(d\pi-p\pi)$ -interaction $(\text{C}=\text{C})$ -fragment of an unsaturated acid. In other cases, the π -bond with the central atom forms one Carbon atom, despite the fact that the interatomic distances (Cu^+-C_1) and (Cu^+-C_2) are close to each other and practically coincide with the corresponding values found experimentally for similar compounds. Water molecules act synergistically on the π -bond energy in $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$ and $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$ complexes. In some cases, the growth effect $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ reaches 40%. At the same time, water molecules cancel out the difference in π -bond energy due to the number of carboxyl groups and the geometry of the acid. The mutual influence of σ -bonds $(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$ in π -complexes has an antagonistic character. Each subsequent water molecule reduces the binding energy of the previous one by at least 20 %. It is shown that the mechanism of the stage of one-electron reduction of Cu^{2+} ions in the composition of acidoaquacomplexes with ionized forms of acids includes the transformation of the intermediate $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma\text{-L})]$ into $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{-L})]$. The

expected product of the two-electron reduction of Cu^{2+} is the π -complex $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-L})]$ with the preferred molecular form of the organic ligand.

The fourth chapter presents the results of experimental studies of the processes of chemical and electrochemical synthesis of π -complexes of Cu^+ with maleic acid. It is shown that during the electrochemical separation of sediments by cathodic reduction of Cu^{2+} ions from an acidic solution of CuSO_4 in the presence of maleic acid, a fine crystalline powder with a particle size of up to $1\ \mu\text{m}$ with a high metal content (97.9 wt.%) is formed. When reducing Cu^{2+} ions from such a solution by a chemical method (the reducing agent is metallic zinc), an organometallic dispersion is synthesized, in which the metal content is reduced to 39.7 wt. %. The structure of the obtained micropowder is amorphous conglomerates of various shapes. Based on the results of determining their elemental composition (C – 9.35 wt. %, O – 25.76 wt. %, Cu – 64.9 wt. %), thermogravimetry and IR spectroscopy data, it was established that the main component of the organometallic dispersion is complex $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$, as predicted theoretically. The possibility of synthesizing π -complexes of Cu^+ with unsaturated organic acids by potential-controlled anodic ionization of copper was confirmed spectrophotometrically.

Keywords: Copper π -complexes, maleic acid, fumaric acid, acrylic acid, quantum chemical modeling, synthesis, electrochemical reactions.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

За результатами дисертаційних досліджень

опубліковано **34** наукових праць:

– У фахових виданнях категорії А, включених до міжнародної наукометричної бази «Scopus»:

1. Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, **Y. S. Osokin**, V. A. Polonskyuy, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

2. Vargalyuk V. F. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium / V. F. Vargalyuk, **Y. S. Osokin**, V. A. Polonskyuy // Journal of Chemistry and Technologies. – 2020. – Vol. 28, No. 2. – P. 153–160. <https://doi.org/10.15421/082016> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

3. Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of Cu²⁺-ions / V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyuy, **Y. S. Osokin**, A. Y. Skok // Journal of Chemistry and Technologies. – 2020. – Vol. 28, No 3. – P. 231–241. <https://doi.org/10.15421/082025> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

– У фаховій колективній монографії:

4. **Осокін Є.С.** Електрохімічний синтез комплексів Cu⁺ з малеїновою кислотою / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгальюк, В. А. Полонський // Електрохімія сьогодення: Здобутки, проблеми та перспективи, колективна монографія. – 2021. – С. 120–121. <https://doi.org/10.33609/978-966-8398-64-3.01.2021.1-191> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

– У матеріалах та тезах конференцій:

5. **Осокін Є. С.** Термодинаміка процесу гідратації фумаратних π -ацидокомплексів Cu^+ у водному розчині / Є. С. Осокін, В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський // Матеріали I Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології». – 2021. – С. 101–103. ([Google Scholar](#))

6. **Осокін Є. С.** Розробка програмного забезпечення для покращення квантово-хімічного моделювання комплексів Купруму / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк В. А. Полонський // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених «Наукова молодь-2020»: Збірник матеріалів – Київ: 21 жовтня 2020 року. – С. 58–61. ([Google Scholar](#))

7. **Осокін Є. С.** Моделювання π -комплексів Купруму з використанням авторського програмного забезпечення / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications»: Koropovo – September 1-10 2020. – P. 32.

8. **Осокін Є. С.** Особливості електронної будови деяких монолігандних комплексів Cu(II) з малеїною та фумаровою кислотами / Є. С. Осокін // Priority directions of science development, Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference. – 2020. – С. 157–160.

9. **Осокін Є. С.** Квантово-хімічне моделювання білігандних малеатних комплексів Cu^{2+} у водному розчині / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання». – 2021. – С. 133–134.

10. Квантово-хімічне моделювання реакцій комплексоутворення йонів Cu^{2+} з малеїною та фумаровою кислотою / Г. О. Фесенко, **Є. С. Осокін**, В. А. Полонський, В. Ф. Варгалюк // XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2019. – С. 123–125.

11. **Осокін Є. С.** Квантово-хімічне моделювання комплексних сполук Cu(II) з фумаровою кислотою / Є. С. Осокін // Матеріали III Міжнародної

науково-практичної конференції «Пріоритети сучасної науки». – 2019. – С. 55–57.

12. **Осокін Є. С.** Особливості дп-рп-зв'язування деяких похідних акрилової та малеїнової кислоти з атомами Купруму в низьких ступенях окиснення / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Зб. тез II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – 2019. – С. 30. ([Google Scholar](#))

13. **Осокін Є. С.** Особливості дп-рп-зв'язування атомів та йонів Купруму з малеїною та фумаровою кислотами / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій». – 2019. – С. 68.

14. **Осокін Є. С.** Моделювання реакцій взаємодії аквакомплексу Купрум(I) з малеїною кислотою / Є. С. Осокін, В. А. Полонський, В. Ф. Варгалюк // Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – 2020. – С. 188–190. ([Google Scholar](#))

15. **Осокин Е. С.** Квантово-химическое моделирование реакций присоединения аквакомплекса меди(I) с фумаровой кислотой / Е. С. Осокин // Збірник тез доповідей XXI Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – 2020. – С. 37.

16. **Осокін Є. С.** Порівняння PCM та SMD методів для ab initio розрахунків малеатних π -ацидоаквакомплексів іонів Cu^+ / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Матеріали V Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – 2021. – С. 188–190. ([Google Scholar](#))

17. **Осокін Є. С.** Порівняння різних базисних наборів в ab initio розрахунках для іонів Cu^+ з малеїною кислотою / Є. С. Осокін // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Концептуальні шляхи розвитку науки та освіти». – 2020. – С. 66–68.

18. **Осокін Є. С.** π -комплекси іонів Cu^+ з малеїноювою кислотою у триплетному стані / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current chemical problems». – 2020. – Р. 34. ([Google Scholar](#))

19. **Осокін Є. С.** Порівняння результатів розрахунків DFT-функціоналів B3LYP та M06-2X для π -комплексів Cu^+ з малеїноювою кислотою / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2020. – С. 109–111.

20. **Осокін Є. С.** Реакції утворення композитних матеріалів на основі міді з малеїноювою та фумаровою кислотами / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос». – 2020. – С. 247.

21. Features of binding of π -complexes of copper atoms with some unsaturated acids / **Y. Osokin**, V. Vargalyuk, V. Polonskyu, O. Osadcha // Матеріали X Регіональної науково-практичної конференції молодих науковців та студентів «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору». – 2021. – С. 43–45.

22. **Osokin Y. S.** Cechy wiązania π -kompleksów atomów miedzi z niektórymi nienasyconymi kwasami / Y. S. Osokin, V. F. Vargalyuk // Міжнародна науково-практична конференція молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки». – 2021. – С. 485–487.

23. **Осокін Є. С.** Теоретичне дослідження впливу геометричної ізомерії на ефективність $d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування між функціонально заміщеними бутенами та атомами Купруму / Є. С. Осокін // Збірник наукових матеріалів XXV Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Наукові підсумки 2018 року». – 2018. – Ч. 8. – С. 61–65.

24. **Osokin Y.** Dimeryzacja atomów miedzi z udziałem kwasu maleinowego w procesie elektroredukcji, badania ab initio / Y. Osokin, V. Polonskyu, V. Vargalyuk //

Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Наукові досягнення та відкриття сучасної молоді». – 2021. – С. 112–114.

25. Quantum-chemical modeling of dimerization of copper atoms with participation of maleic acid in the process of electroreduction / **E. S. Osokin**, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyu, O. R. Posudiiievskia // Регіональна науково-практична конференція молодих учених та студентів «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору (іноземними мовами)» – 2019. – С. 34–36.

26. **Осокін Є. С.** Залежність будови π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з малеїною та фумаровою кислотами від рівня кислотності водного розчину / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021». – 2021. – С. У18.

27. **Осокін Є. С.** Моделювання реакцій диспропорціонування іонів Купруму в присутності малеїнової кислоти у водному розчині / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Збірник тез доповідей IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – 2021. – С. 41. ([Google Scholar](#))

28. **Осокін Є. С.** Моделювання процесу електровідновлення аквакомплексів Купруму(II) з фумаровою кислотою у водному розчині / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // VII Науковий семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу». – 2021. – С. 11.

29. Електровідновлення йонів Cu^{2+} з розчинів різної кислотності в присутності малеїнової кислоти / Л. О. Бабенкова, **Є. С. Осокін**, В. А. Полонський, Н. В. Стець // XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2019. – С. 126–128.

30. **Osokin Y. S.** Electrochemical synthesis of copper(I) complexes with maleic acid / Y. S. Osokin, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyu // International workshop

for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications». – 2021. – P. 31.

31. Склад та морфологія мікропорошків, отриманих цементацією з розчинів купруму(II) сульфату в присутності акрилової та малеїнової кислоти / Ю. В. Артюкова, **Є. С. Осокін**, Н. В. Стець, В. А. Полонський // XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2019. – С. 129–132.

32. **Осокін Є. С.** Отримання мідних осадів у присутності малеїнової кислоти / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, Ю. В. Артюкова // XXI Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – 2019. – С. 232.

33. **Osokin Y. S.** Synthesis and composition of some copper(I) maleates / Y. S. Osokin, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky // Ukrainian conference with International participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Nanostructures and nanomaterials in medicine: challenges, tasks and perspectives». – 2021. – P. 157.

34. **Осокін Я. С.** Морфологія дисперсії медзі з малеїнавай кіслотою / Я. С. Осокін, У. А. Палонскі, В. Ф. Варгалюк // V Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – 2021. – С. 179–180.

ЗМІСТ

ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури	21
1.1 Синтез та будова π -комплексів Купруму(I) з ненасиченими органічними лігандами	21
1.2 Квантово-хімічне моделювання π -комплексів Купруму	37
1.3 Іонні рівноваги у розчині комплексів Купруму з органічними кислотами	41
1.4 Електродні реакції комплексів Купруму з деякими ненасиченими органічними сполуками	53
1.5 Постановка задачі дослідження	58
РОЗДІЛ 2. Методика проведення експериментальних та розрахункових досліджень	60
2.1 Квантово-хімічне моделювання	60
2.1.1 Оптимізація, розрахунки енергетичних ефектів реакцій	61
2.1.2 Розрахунок критичних точок за допомогою QAIM	66
2.1.3 Авторське програмне забезпечення для прискорення процесу моделювання	68
2.2 Mathcad-розрахунки іонних рівноваг	70
2.3 Дослідження складу та властивостей мідьорганічних порошків	72
2.3.1 Фізико-хімічні методи	72
2.3.2 Дослідження морфології осадів	73
2.3.3 Матеріали, реактиви та умовні позначення	73
РОЗДІЛ 3. Квантово-хімічне моделювання ацидоаквакомплексів Купруму	75
3.1 Комплекси з іонами Cu^{2+}	75
3.2 Комплекси з іонами Cu^{+}	85
3.3 Комплекси з іонами Cu^0	100
3.4 Іонні рівноваги комплексів Купруму	109
3.5 Хімізм процесу відновлення комплексів Купруму	111

РОЗДІЛ 4. Електродні та хімічні реакції синтезу π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою	115
4.1 Електрохімічний синтез	115
4.2 Хімічний синтез	120
ВИСНОВКИ	128
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	130
ДОДАТОК А	147
ДОДАТОК Б	149

ВСТУП

Актуальність теми

Потреба багатьох технологічних областей в наноструктурованих композиційних матеріалах сприяє їх поглибленому дослідженню з метою вдосконалення методик отримання таких речовин. Окрему нішу займають нанодисперсні мідні порошки з інтеркальованою часткою органічного компонента у вигляді функціонально заміщених алкенів, які за рахунок д π -р π -зв'язування можуть стабілізувати хімічно нестійкі мідні наноструктури та координаційні сполуки.

Слід відмітити, що π -комплекси перехідних металів займають особливе місце в хімії координаційних сполук завдяки певній специфіці взаємодії центрального атома з лігандом. Тут утворюються не тільки ковалентні σ -зв'язки за рахунок розміщення електронної пари донора на вакантних орбіталях акцептора, а й утворюються додаткові π -зв'язки за рахунок того, що π -орбіталь ненасиченого (C=C)-фрагмента ліганду може взаємодіяти з деякими валентними електронами центрального атома. Прийнято вважати, що в таких сполуках комплексоутворювач взаємодіє з обома атомами Карбону (C=C)-фрагменту, що забезпечує особливу міцність зв'язування атома металу і дозволяє стабілізувати його нижчі ступені окиснення включаючи атомарний стан. Однак, наразі теоретичні аспекти π -зв'язування ще недостатньо пропрацьовані, зокрема, в частині взаємодії σ - та π -лігандів.

В дисертаційній роботі теоретично досліджено особливості будови σ - та π -комплексів іонів Cu^{2+} , Cu^{+} і атомів Cu^0 з ненасиченими органічними кислотами. Розглядаються ймовірні механізми перебігу хімічних та електрохімічних процесів в розчинах, які містять малеїнову, фумарову та акрилову кислоти, що здатні утворювати міцні π -комплекси з іонами Cu^{+} .

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дослідження виконано на кафедрі фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Розвиток теоретичних основ управління процесами електрохімічного виділення металоорганічних нанорозмірних кластерів та матеріалів на їх основі» (2016–2018 р.р. № 0116U003342), «Електродні реакції π -комплексів 3d-металів» (2019–2021 р.р. № 0119U100977), «Функціональні композити на основі сполук 3d-металів. Синтез та властивості» (2022–2024 р.р. № 0122U001464).

Мета і задачі дослідження

Метою роботи є вивчення основних закономірностей перебігу хімічних та електрохімічних реакцій за участі іонів Купруму в присутності малеїнової, фумарової та акрилової кислот.

В ході роботи було визначено та реалізовано наступні задачі:

- встановити особливості зв'язування та будову комплексів Купруму з малеїною, фумаровою та акриловою кислотами у водному середовищі.
- з'ясувати механізм електрохімічних процесів за участі комплексів Купруму з малеїною та фумаровою кислотами;
- оцінити характеристики хімічного та електрохімічного способів отримання π -комплексів Купруму та мідьвмістних дисперсій;

Об'єкт дослідження – комплекси Купруму з ненасиченими органічними кислотами.

Предмет дослідження – електронна будова, хімічні та електрохімічні реакції комплексів Купруму з малеїною, фумаровою і акриловою кислотами.

Методи дослідження:

- квантово-хімічне моделювання за DFT та QTAİM методами (дослідження будови σ - та π -комплексів Купруму, а також природи стадій, які протікають при електронних переходах);

- вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу та циклічна вольтамперометрія (дослідження електрохімічних процесів за участі іонів Купруму в присутності органічних ненасичених кислот);
- спектрофотометрія (дослідження процесів комплексоутворення);
- седиментаційний аналіз (визначення гранулометричного складу дисперсій);
- ІЧ-спектроскопія, термогравіметрія, растрова електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз (дослідження складу та структури дисперсій)

Наукова новизна одержаних результатів

У представленій роботі вперше:

- з використанням QTAІМ методу продемонстровано особливості дп-рп-зв'язування у π -комплексах Купруму в низьких ступенях окиснення, включаючи атомарну мідь.
- висвітлено вплив молекул води внутрішньої координаційної сфери на структуру та енергетику комплексів Купруму з малеїною, фумаровою та акриловою кислотами;
- виявлені деталі механізму електрохімічних процесів за участі ацидоаквакомплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами;
- розроблено методики препаративного синтезу π -комплексів Купруму та мідьорганічних дисперсій на їх основі.

Практичне значення одержаних результатів

Практичне застосування можуть мати пропрацьовані в дисертаційній роботі методики синтезу π -комплексів Купруму та композитів на їх основі.

Відомості про стійкі π -комплекси малеїнової, фумарової та акрилової кислот з іонами та атомами Купруму можуть бути використаними для вирішення проблеми стабілізації нанорозмірних елементів кристалічної міді, що є необхідною умовою формування ультрамікродисперсного композиту.

Розробка допоміжного програмного забезпечення дозволить в майбутньому швидше виконувати та обробляти дані квантово-хімічного моделювання для комплексів Купруму з різноманітними органічними лігандами.

Особистий внесок здобувача

Аналіз літературних даних, відпрацювання та підбір методів для проведення квантово-хімічного моделювання, а також обробка отриманих результатів проведені здобувачем особисто. Постановка задач дослідження, узагальнення та обговорення результатів проводились спільно з науковим керівником, професором, д.х.н. Варгалюком В. Ф. Підбір методів та проведення електрохімічних досліджень проводились спільно з доцентом кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ ім. О. Гончара, к.х.н. Полонським В. А. ІЧ - спектроскопічні дослідження та енергодисперсійний аналіз проведені спільно зі науковими співробітниками університету Караманоглу Мехметбей, Караман, (Турція) Prof. Dr. Ibrahim Yilmaz та Dr. Faruk Özel.

Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертації представлені на IV та V Всеукраїнських наукових конференціях «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро, 2020, 2021); II, III, IV Міжнародних наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2019, 2020, 2021);

VIII, X Регіональних науково-практичних конференціях молодих науковців та студентів «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору» (Дніпро, 2019, 2021); XVI, XVII, XVIII Всеукраїнських конференціях молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпро, 2019, 2020, 2021); XXI та XXII Міжнародних молодіжних науково-практичних конференціях «Людина і космос» (Дніпро, 2019, 2020); IX Українському з'їзді з електрохімії (Київ, 2021); VII Науковому семінарі студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу» (Львів, 2020); XXI Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2020); Міжнародній науково-практичній конференції, присвяченій 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (Харків, 2019); I Міжнародній науковій конференції

«Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології» (Луцьк, 2021); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Chemistry, physics and technology of surface» (Київ, 2021); V Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2021); Міжнародних семінарах «Functional materials for technical and biomedical applications» (Кропово, Харків, 2020, 2021); XVIII науковій конференції «Львівські хімічні читання» (Львів, 2021); Міжнародній науково-практичній конференції «Наукові досягнення та відкриття сучасної молоді» (Покровськ, 2021); XIII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2021); Міжнародній науково-практичній конференції молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки (Рівне, 2021); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених «Наукова молодь-2020» (Київ, 2020); наукових online-заходах від Ради молодих вчених міністерства освіти і науки України «Ніч молодіжної науки-2020» та «Ніч молодіжної науки-2022 в умовах війни».

Публікації

Результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковано у 34 наукових працях (з них 3 статті у науковому фаховому журналі категорії А – «Journal of Chemistry and Technologies» та в одній колективній монографії «Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи», 30 тезах доповідей та матеріалах конференцій).

Структура та об'єм роботи.

Робота представлена на 150 сторінках, містить 74 рисунки та 18 таблиць, складається зі вступу та чотирьох розділів: літературного огляду, методики досліджень, одного теоретичного та одного експериментального розділів, висновків, двох додатків, переліку посилань, що містить 138 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Синтез та будова π -комплексів Купруму(І) з ненасиченими органічними лігандами

Характерною особливістю багатьох перехідних d-металів є їх властивість утворювати комплекси з різноманітними нейтральними лігандами, які мають π -орбіталь. Ці вільні π -орбіталі можуть приймати електрони з заповнених орбіталей атому металу, при цьому утворювати π -зв'язок, та за рахунок цього стабілізувати низький стан окислення металів [1]. Такі π -ліганди розділяють на дві групи. Перша група – це ліганди π -акцепторного типу, які утворюють одночасно σ - та π -зв'язки, при цьому π -орбіталі знаходяться в одних і тих же вузлових площинах, де і вісь σ -зв'язку. Атом комплексоутворювача знаходиться або на осі лінійного ліганду, або в площині самого ліганду. Класичними прикладами таких сполук є ізоціаніди та карбоніли ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$) [2]. В цих сполуках σ -зв'язок метал-карбон утворюється за рахунок неподіленої пари електронів атому Карбону (рис. 1.1, а). При цьому, заповненні d- або гібридні dp -орбіталі металу перекриваються з вільною p -орбіталлю ліганду карбонілу з утворенням дативного π -зв'язку (рис. 1.1, б).

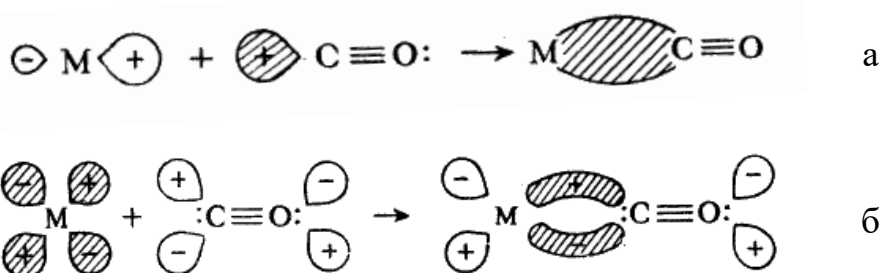


Рисунок 1.1 – Особливості зв'язування карбонільних комплексів: а – σ -зв'язок, б – π -зв'язок

Тобто, в такому випадку донором слугує атом металу, який віддає свої d-електрони на вакантні орбіталі ліганду. До другого типу π -лігандів відносять

ненасичені органічні сполуки: спряжені циклічні сполуки (циклопентадієн C_5H_6), похідні ацетилену та олефінові сполуки (алкени та їх функціонально заміщені похідні). Комплекси з такими лігандами називаються π -комплексамі. В π -комплексах ліганди віддають комплексоутворювачу неподілену пару електронів, яка знаходиться на π -орбіталі цих лігандів, та навпаки, приймають електрони від центрального атома на π -орбіталі ліганду [3]. При цьому центральний атом розташовується за межами площини молекули ліганду (на прикладі солі Цейзе [4], рис. 1.2).

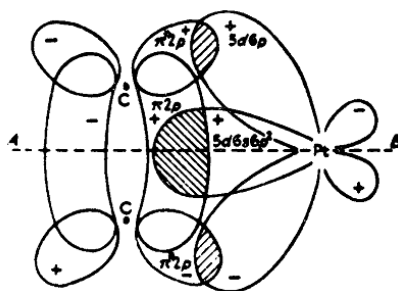


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення перекривання орбіталей π -зв'язку в π -комплексі $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$

Ця сполука була першим відкритим π -комплексом у 1827 році датським фармацевтом Цейзе [5], який носить його назву – $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$. Лише через довгий час після відкриття було встановлено особливості його будови [6, 7]. Згодом було доведено, що окрім Pt здатність утворювати π -комплекси з різними олефіновими сполуками можуть і інші перехідні метали, такі як іони $Ag(I)$, $Hg(II)$, $Pd(II)$ та $Cu(I)$. На сьогоднішній час відома велика кількість π -комплексів перехідних металів, зокрема π -комплексів купруму(I).

З використанням гідротермального методу в роботі [8] було вперше синтезовано π -комплекси купруму(I) з фумаровою кислотою у водному розчині (за реакцією, наведеною на рис. 1.3, [9])

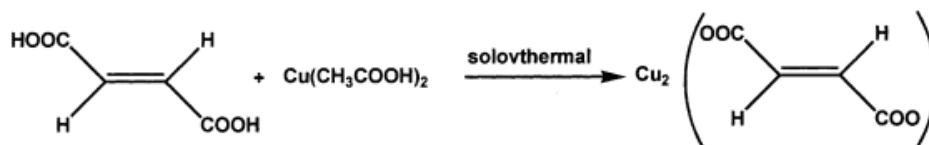


Рисунок 1.3 – Реакція утворення π -комплексу купруму(I) з фумаровою КИСЛОТОЮ

За допомогою ІЧ-спектроскопії було встановлено структуру цих комплексів (рис. 1.4). Визначено, що в комплексах $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)$ утворюються як σ - так і π -зв'язки.

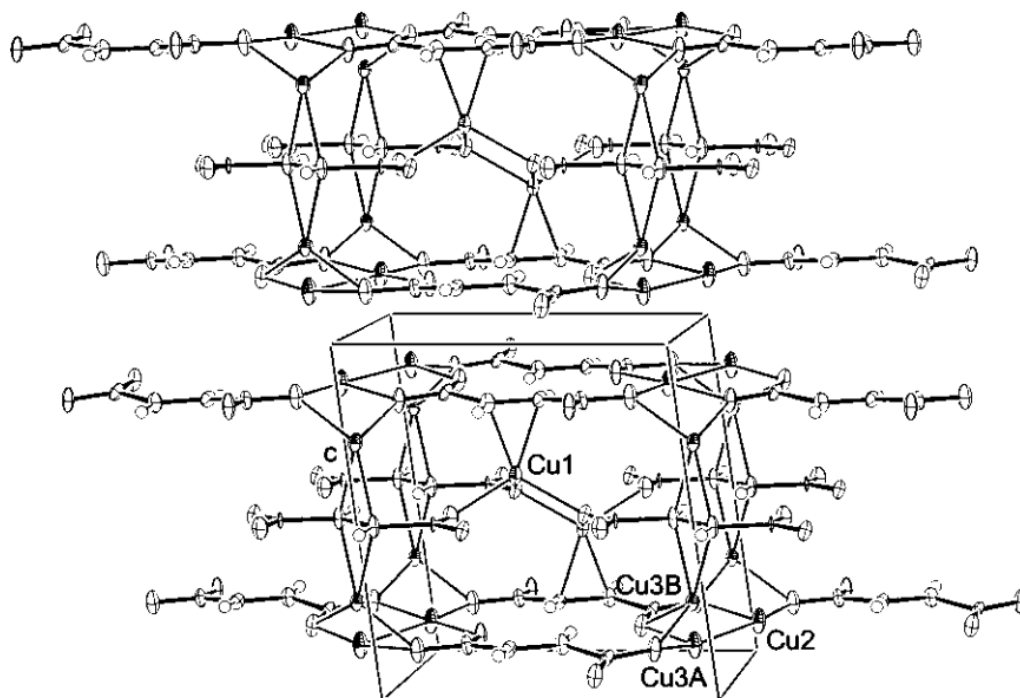


Рисунок 1.4 – Структура тришарової упаковки π -комплексу $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)$

Велику кількість π -комплексів Cu(I) було досліджено та отримано за допомогою змінно-струмового електрохімічного синтезу на мідних дрітятих електродах ($U = 0,5$ В, $I_{\text{поч}} = 0,5$ мА [10]) Львівською школою кристалографів.

В роботі [11] було отримано та вивчено кристалічну структуру гетерогалогенідних π -комплексів Cu(I) з 1,3-диалілбензімідазолоном: жовті пластинчасті кристали сполуки $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_{1,54}\text{Br}_{0,66}]$, світло-коричневі кристали $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{1,5}]$ та $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cu}_2\text{Br}_2]$. У кристалічних структурах досліджених сполук геометрії координаційних поліедрів двох кристалографічно незалежних атомів металу дещо відрізняються (рис. 1.5). Для першого атома Купруму (Cu(1)) властиве тригонально-пірамідальне ($\tau'_4 = 0,81$ [12]) координаційне оточення, побудоване подвійним зв'язком $\text{C}=\text{C}$ однієї алільної групи органічної молекули (відстань $\text{Cu}-\text{C}$ становить $2,082 - 2,111$ Å; $\text{Cu}-m$ (m – середина $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку) – $1,98$ Å; кут CCuC – $37,8^\circ$), атомом

Оксигену (довжина зв'язку Cu–O становить 2,238 Å) та двома атомами галогену (Cu–X – 2,4186 – 2,5006) Å). Для другого атома Купруму(I) тригонально-пірамідальне оточення ($\tau'_4 = 0,83$) складається з подвійного зв'язку C=C однієї алільної групи ліганду (відстань Cu–C – 2,102 – 2,140 Å; Cu–m – 2,011 Å; кут C–Cu–C – 37,0°, відповідно) та трьох атомів галогену (Cu–X – 2,4183 – 2,6970 Å). Обидва атоми галогену виконують місткову функцію, об'єднуючи координаційні поліедри атомів Cu(I) у тетрамери. Своєю чергою, взаємодія алільних груп молекули ліганду з атомами металу з різних тетраметрів призводить до утворення в кристалічній структурі сполук нескінченних ланцюгів складу $\{L_2Cu_4X_4\}$.

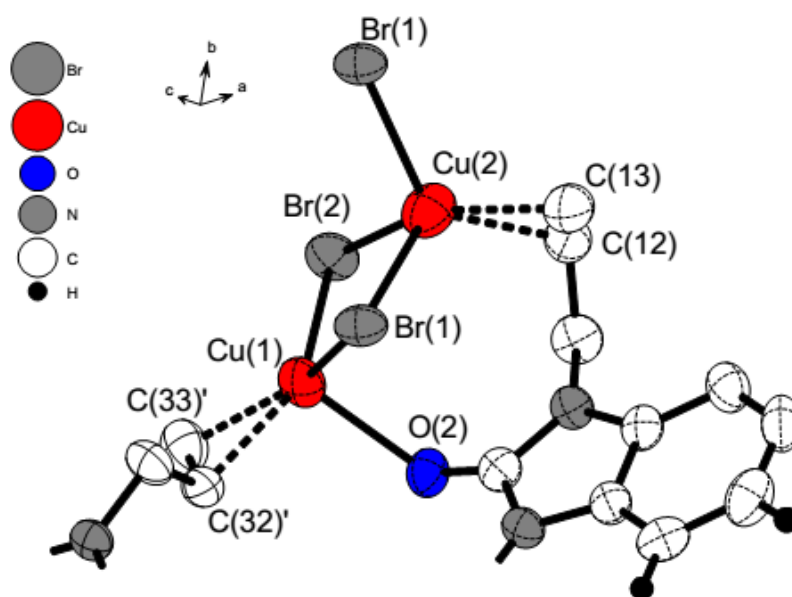


Рисунок 1.5 – Характер координаційного оточення атомів Cu(I) у структурі сполук $[C_7H_4N_2O(C_3H_5)_2Cu_mBr_n]$ з молекулами 1,3-диалілбензімідазолу

В роботах [13, 14] було одержано та рентгеноструктурно досліджено кристалічні π -комплекс $[Cu_2(Althia)_2(C_6H_5SO_3)](C_6H_5SO_3)$ [13] та $[Cu_2(Althia)_2(C_6H_5SO_3)](C_6H_5SO_3) \cdot CH_3OH \cdot H_2O$ [14] (Althia – 2-аміно-5-алітїо-1,3,4-тіадіазол). В цих обох π -комплексах органічний ліганд Althia виконує містково-хелатну функцію, координуючись з атомом металу зв'язком C=C-алільної групи та двома атомами Нітрогену гетероциклу. Координована до металу сульфогрупа аніону $C_6H_5SO_3^-$ значною мірою розвпорядкована, що зумовлено способом організації окремих структурних одиниць $\{Cu_2(Althia)_2(C_6H_5SO_3)\}^{2+}$ та $C_6H_5SO_3^-$.

В обох структурах $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$ та $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ асиметрична частина елементарної комірки містить два атоми Cu(I), дві молекули Althia та два аніони $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (рис. 1.6 та рис. 1.7). Молекула Althia координована до атома Купруму(I) атомами N3 та N4 тіадіазольного ядра та зв'язком C=C-алільної групи. Отже, два атоми металу об'єднують дві молекули Althia в нецентросиметричний фрагмент $\{\text{Cu}_2(\text{Althia})_2\}^{2+}$. Площини тіадіазольних ядер у межах димеру орієнтовані під кутом $26,5^\circ$ $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$ та $34,4^\circ$ $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ один відносно одного, що свідчить про значну конфірмаційну гнучкість $\{\text{Cu}_2(\text{Althia})_2\}^{2+}$ порівняно з координаційними фрагментами $\{\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2\}^{2+}$ (Mepeta– 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазол) [15].

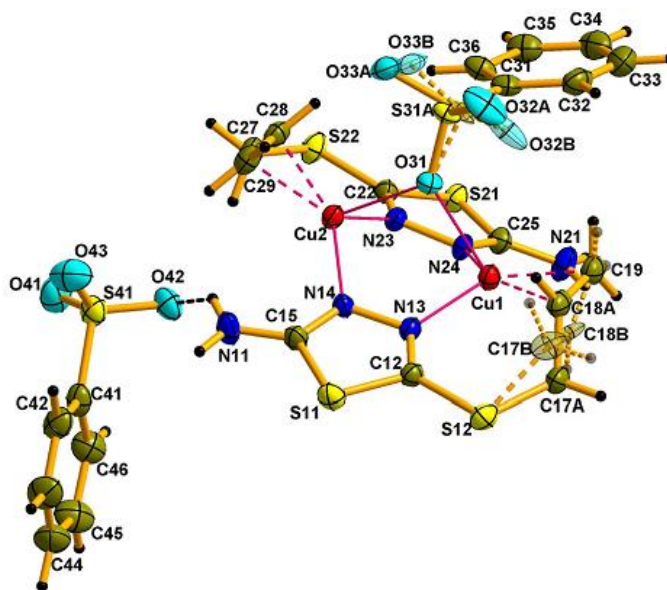


Рисунок 1.6 – Незалежна частина структури комплексу



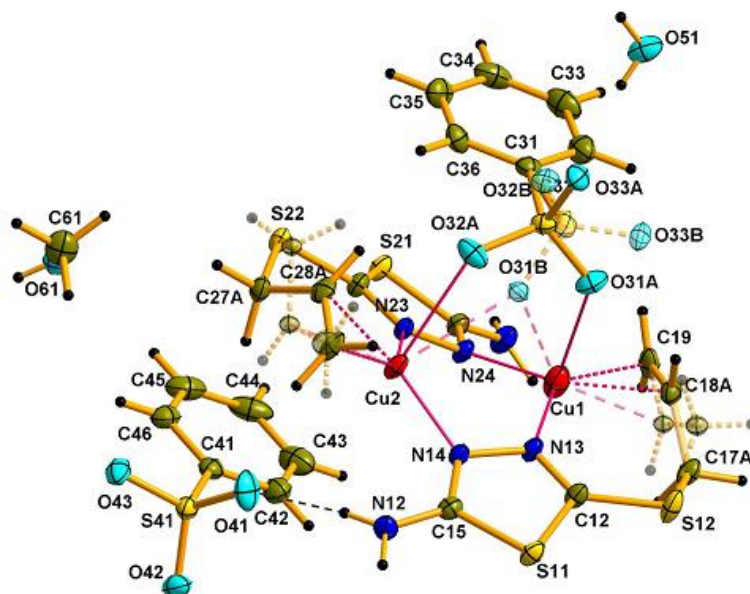


Рисунок 1.7 – Незалежна частина структури комплексу
 $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

В роботі [16] з етанольних розчинів 3-(диаліламіно)пропаннітрилу та $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, було отримано π -комплекс складу $[\text{Cu}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{CN})\text{BF}_4]$ і досліджено його кристалічну структуру методом монокристалу. Тригонально-пірамідальне оточення атома $\text{Cu}(\text{I})$ в π -комплексі $[\text{Cu}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{CN})\text{BF}_4]$ сформоване двома зв'язками $\text{C}=\text{C}$, атомом N ціаногрупи сусідньої молекули ліганду та атомом F аніона BF_4^- . У структурі π -комплексу $[\text{Cu}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{CN})\text{BF}_4]$ один кристалографічно незалежний атом $\text{Cu}(\text{I})$ формує навколо себе тригонально-пірамідальне оточення з двох $(\text{C}=\text{C})$ -груп, атома N нітрильної групи сусідньої молекули ліганду та атома F (аніона BF_4^-) (рис. 1.8). Також було встановлено, що атом металу знаходиться на однаковій відстані від середини обох зв'язків $\text{C}=\text{C}(\text{m})$: $\text{Cu}-\text{m}_1$ і $\text{Cu}-\text{m}_2$ рівні $1,988 \text{ \AA}$, а довжина $\text{Cu}-\text{N}$ становить $1,963 \text{ \AA}$, утворюючи майже рівносторонній трикутник, що є основою піраміди, в апікальному положенні якої знаходиться атом F аніона BF_4^- ($\text{Cu}-\text{F}$ $2,833 \text{ \AA}$). Вихід атома $\text{Cu}(\text{I})$ з площини екваторіальних лігандів становить $0,05 \text{ \AA}$. Про ефективність π -зв'язування у π -комплексі $[\text{Cu}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{CN})\text{BF}_4]$ свідчать такі параметри, як видовження $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків алільних груп до $1,373 \text{ \AA}$ і значення кута $(\text{C}-\text{Cu}-\text{C})$ $38,1^\circ$. У структурі також наявні водневі зв'язки середньої сили $(\text{C})\text{H} \cdots \text{F}$, що об'єднують окремі складові комплексу у тривимірний каркас.

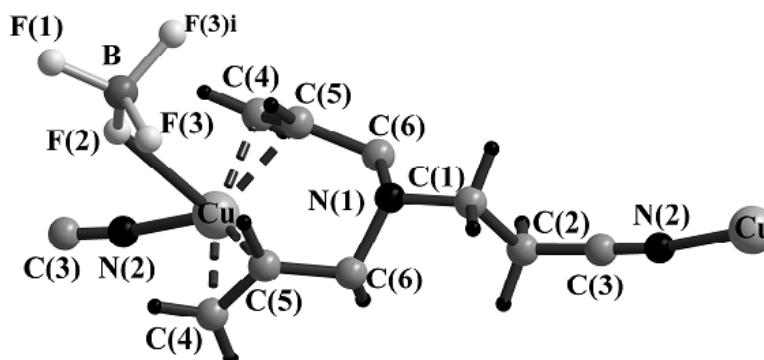


Рисунок 1.8 – Координаційний вузол π -комплексу $[\text{Cu}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{CN})\text{BF}_4]$

В роботах [17, 18] синтезувались π -комплекси $[\text{Cu}(\text{m-dmphast})\text{NH}_2\text{SO}_3]$, $\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ та $2\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, де *m-dmphast* – 5-(алітїо)-1-(3,5-диметилфеніл)-1H-тетразол. π -Комплекси мають тригонально-пірамідальне оточення атомів Купруму(I). У випадку відсутності води, утворювався нетиповий для подібного типу сполук контакт $\text{Cu}^+ \cdots \text{F}-(\text{SiF}_5)^{2-}$ [19]. Заміна в молекулі 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолу метильної групи на фенільну призводить до зміни дентатності ліганду з трьох до двох та характеру координації з хелатно місткової на винятково хелатну. Уперше для аналізу таких сполук виконано розклад їх на компоненти, що допомогло оцінити слабкі взаємодії в цих структурах. У структурі π -комплексу $\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ органічна молекула 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом відіграє роль $\text{N},\text{N},(\text{N}-\text{C}_3\text{H}_5)$ хелатно-місткового ліганду, зв'язуючи два йони Cu^+ в центросиметричний димер Cu_2L_2 (рис. 1.9). Кут $\text{C}-\text{Cu}-\text{C}$ становить $38,4^\circ$, а відстань $\text{Cu}-\text{m}$ (m – середина $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку) $1,957 \text{ \AA}$. Атом металу знаходиться в основі тригональної піраміди, а зв'язок $\text{C}=\text{C}$ є дещо нахиленим (на 11°) відносно площини основи, що типово для доволі ефективної взаємодії $\text{Cu}^+-(\text{C}=\text{C})$. У структурі комплексу $2\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ молекула органічного ліганду 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолу відіграє аналогічну роль, як і в π -комплексі $\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, будучи зв'язаною до атома $\text{Cu}(\text{I})$ через два N3 та N4 атоми тіадіазольного ядра та зв'язком $\text{C}=\text{C}$ N-алільної групи.

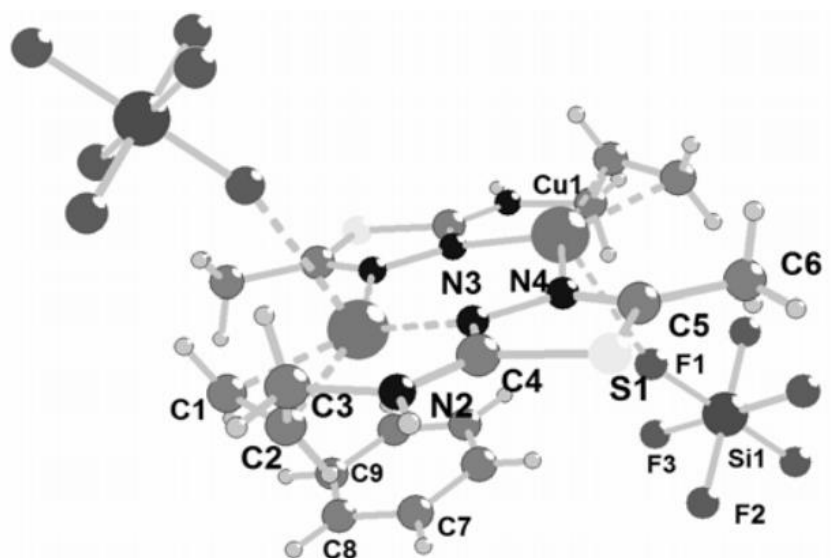


Рисунок 1.9 – Координаційний вузол у структурі π -комплексу
 $\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

В роботі [20] одержано та рентгеноструктурно досліджено два нові π -комплекси $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ (рис. 1.10) та $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$ (рис. 1.11) (де Almethia ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$) – 2-алілтїо-5-метил-1,3,4-тіадіазол). Обидва π -комплекси кристалізуються в моноклінній сингонії з просторовою групою $\text{P}2_1/\text{n}$, також для даних сполук наявні по два кристалографічно незалежні атоми металу. В π -комплексі $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ ліганд Almethia сприяє реалізації «східчастого кубану» Cu_4Cl_4 . В π -комплексі $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$ лише молекули Almethia зв'язані з атомами Купруму й утворюють катіонні фрагменти $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3]^{2+}$, поєднані з аніонами ClO_4^- виключно електростатичними взаємодіями. У структурі π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$ також наявні два кристалографічно незалежні атоми металу, однак, на противагу π -комплексу $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$, обидва атоми Купруму(I) π -координуються олефіновим зв'язком $\text{C}=\text{C}$ алільної групи. Обидва атоми $\text{Cu}(\text{I})$ розташовані у деформованому тетраедричному оточенні, у яке входять, крім подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$, три атоми Нітрогену трьох сусідніх молекул Almethia. Отже, два атоми Купруму координуються з трьома молекулами органічного ліганду, при чому дві з них є π, σ -координованими містково-хелатним способом, а третя лише поєднує два металічні центри атомами Нітрогену гетероциклічного ядра.

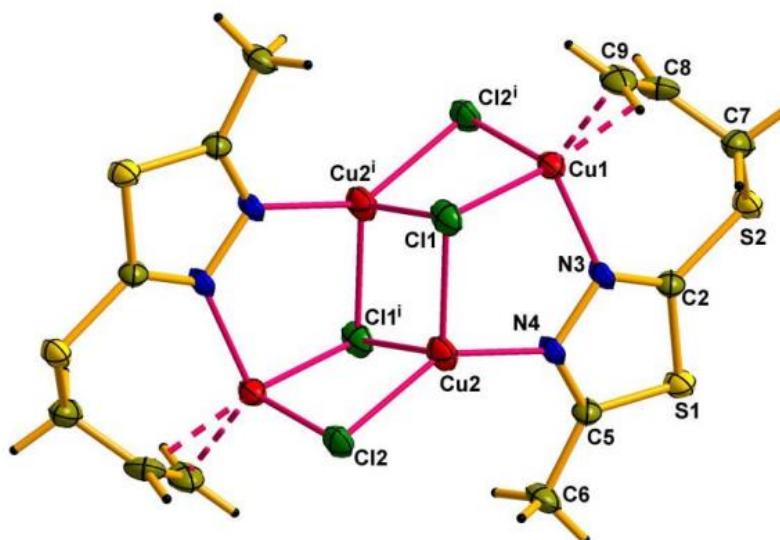


Рисунок 1.10 – Центросиметричний фрагмент $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ у π -комплексі $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$

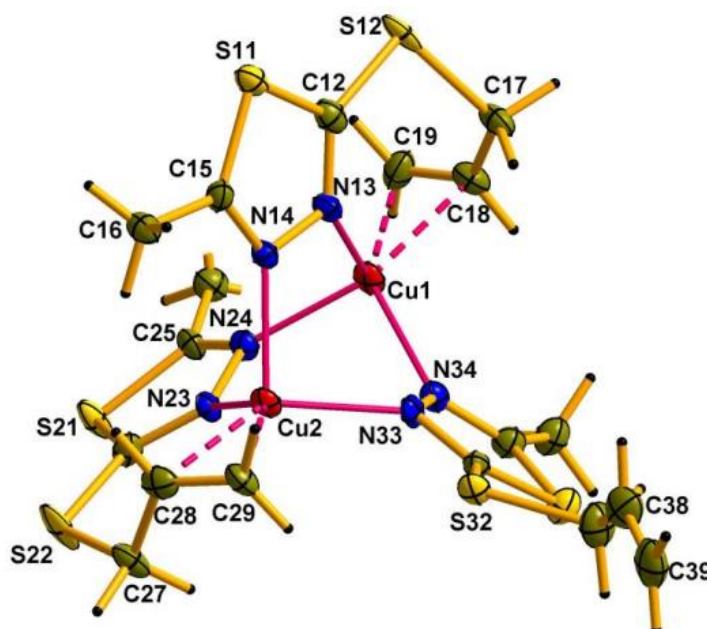


Рисунок 1.11 – Катіонний фрагмент $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3]^{2+}$ структури π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$

Було синтезовано [21] кристали π -комплексу складу $[\text{Cu}_2(\text{Мерета})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ (рис. 1.12), (де Мерета – 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазол). Органічний ліганд Мерета у π -комплексі $[\text{Cu}_2(\text{Мерета})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$, виконує містково-хелатну функцію, координуючись до іона металу кратним зв'язком алільної групи та двома атомами Нітрогену гетероциклу, формуючи центросиметричний димер $[\text{Cu}_2(\text{Мерета})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$. Координаційний поліедр

Купруму(I) доповнюється атомом Нітрогену сульфамат-аніона. Координаційний поліедр іона металу (а саме тригональна піраміда) сформований з атомів Нітрогену (N3 і N4 двох молекул ліганду та ще одним атомом N1 сульфамат-аніона) і кратного зв'язку алільної групи. Про помірну ефективність π -взаємодії вказують незначне видовження подвійного зв'язку 1,355 Å (порівнянно з некоординованим зв'язком C=C в етилені з довжиною 1,338 Å [22]) та вихід іона Cu(I) з площини екваторіальних лігандів на 0,31 Å.

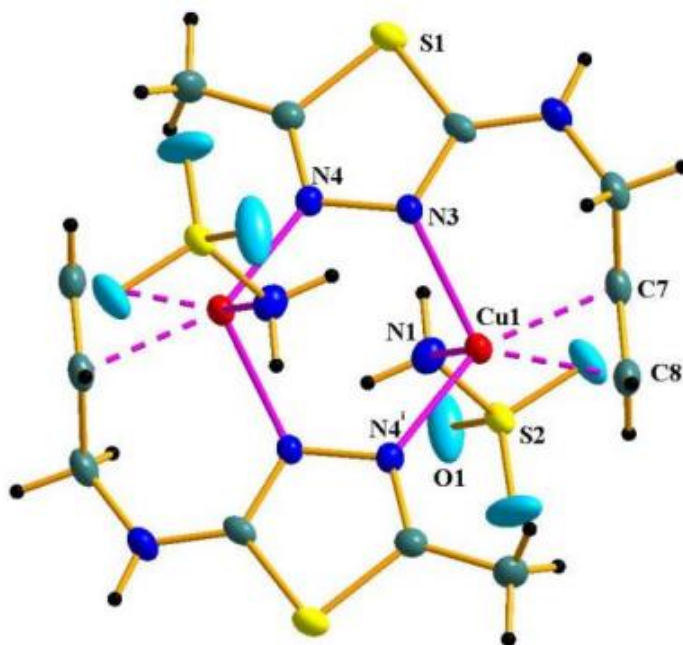


Рисунок 1.12 – Центросиметричний фрагмент у кристалічній структурі π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$

В роботі [23] методом темплатного синтезу на основі CuCl, N-алілгідразинкарботіоаміду та піридину одержано і рентгеноструктурно досліджено оригінальний кристалічний π -комплекс $[\text{Cu}_4(\text{bactda})\text{Cl}_2(\text{py})_4]$ (bactda^{2-} – біс(алілкарбамотіол)діазанедіід $(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHC(S)N-})_2$ -аніон, py – піридин). Органічна частинка bactda відіграє у структурі роль містково-хелатного аніона-ліганду, координуючись з атомом Cu(I) двома олефіновими зв'язками C=C, двома атомами N гідразинової та атомами S карботіоамідних груп. Два кристалографічно незалежні атоми металу формують різне координаційне оточення із вибіркоким залученням молекул піридину у свою координаційну сферу. У структурі молекулярного π -комплексу $[\text{Cu}_4(\text{bactda})\text{Cl}_2(\text{py})_4]$ наявні два

кристалографічно незалежні атоми Cu(I), один з яких формує тригональне оточення, у яке входять олефіновий зв'язок C=C алільної групи, атом S та атом N1 ліганду-аніона {bactda}²⁻ (рис. 1.13).

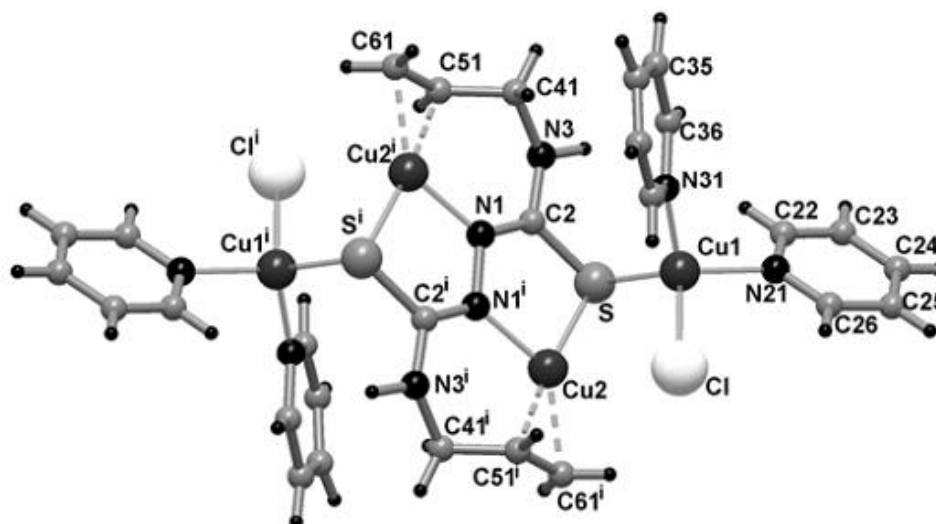


Рисунок 1.13 – Центросиметричний фрагмент у структурі
[Cu₄(bactda)Cl₂(py)₄]

В роботі [24] було проаналізовано особливості формування кристалічних структур π -комплексів купрум(I) галогенідів з четвертними ненасиченими солями амонію ($[(C_3H_5(C_2H_5)_3N)Cu_3Cl_4]$, $[(C_3H_5(C_2H_5)_3N)Cu_3Br_{3,86}Cl_{0,14}]$) та фосфонію ($[C_3H_5(C_6H_5)_3P]CuCl_2$, $[C_3H_5(C_6H_5)_3P]CuBr_2$). Структура π -комплексів купрум(I) галогенідів з четвертними ненасиченими солями амонію складається з поліядерних аніонів $(Cu_3X_4)_n$, утворених кристалографічно незалежними атомами Купруму та галогену (рис. 1.14). Один із трьох атомів Купруму(I) координується C=C-групою катіона алілтритиетиламонію та трьома атомами галогену, два інші атоми Купруму координуються лише з атомами галогену, утворюючи тригональні піраміди зі спільним аксіальним атомом галогену.

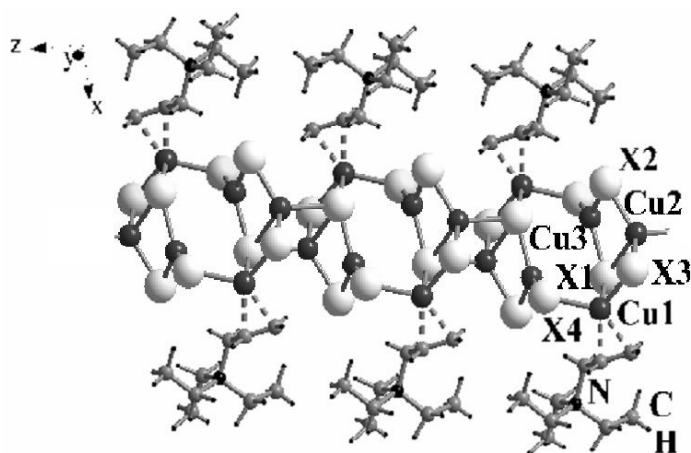


Рисунок 1.14 – Фрагмент ізоструктурних π -комплексів
 $[(C_3H_5(C_2H_5)_3N)Cu_3Cl_4]$ та $[(C_3H_5(C_2H_5)_3N)Cu_3Br_{3,86}Cl_{0,14}]$

А кристалічні структури π -комплексів купруму(I) з четвертними ненасиченими солями фосфонію утворені катіонами алілтрифенілфосфонію та квазі-лінійними аніонами CuX_2^- ($X = Cl, Br$). Комплексоутворення $Cu(I)$ галогенідів з йонами алілтриетиламонію ($C_3H_5(C_2H_5)_3N^+$) протікає з утворенням цвітер-іонних π -комплексів ($C=C$ -група органічного катіона координується атомами $Cu(I)$ за η^2 -типом). Встановлено, що наявні в тетракоординованому атомі Фосфору катіона $C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$ вільні валентні d -орбіталі здатні до донорно-акцепторної взаємодії з π -орбіталями олефінової групи (β -ефект). Така взаємодія здійснюється безпосередньо через простір, за механізмом $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомоспряження [25] і призводить до утворення внутрішньомолекулярного комплексу, в якому π -орбіталі групи $C=C$ є донорами, а d -орбіталі Фосфору – акцепторами електронної густини (рис. 1.15).

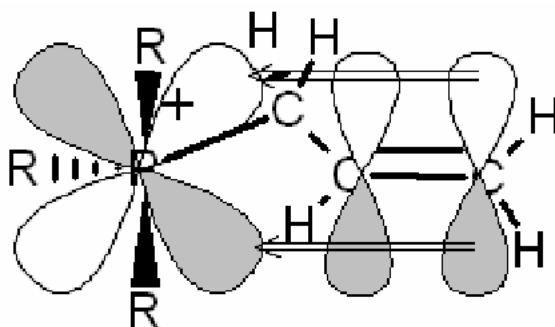


Рисунок 1.15 – Схема формування $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомоспряження в катіоні
 $C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$

В роботі [26] були отримані та досліджені π -комплекси купруму(I) складу $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.16) та $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{CF}_3\text{COO})]$ (рис. 1.17) ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ – N-аліл-5-аміно-1-феніл-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксамід). В обох структурах N-аліл-5-аміно-1-феніл-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксамід виступає в якості місткового тридентатно-хелатного ліганду, який утворює з атомом купруму(I) безкінечні ланки, у вигляді семичленних циклів $\{\text{CuC}_4\text{NO}\}$. Ці ланцюги об'єднані в трьохмірний каркас водневими зв'язками $(\text{N})\text{H} \cdots \text{O}$, в яких приймають участь атоми Нітрогену аміно- та амідогруп ліганду. Координаційне оточення атому Cu(I) складається з олефінового зв'язку $\text{C}=\text{C}$ алільної групи, атому O карбонільної групи, атому N(3) триазольного ядра органічного ліганду та атома O нітрат- або трифторацетат-аніона (2), відповідно.

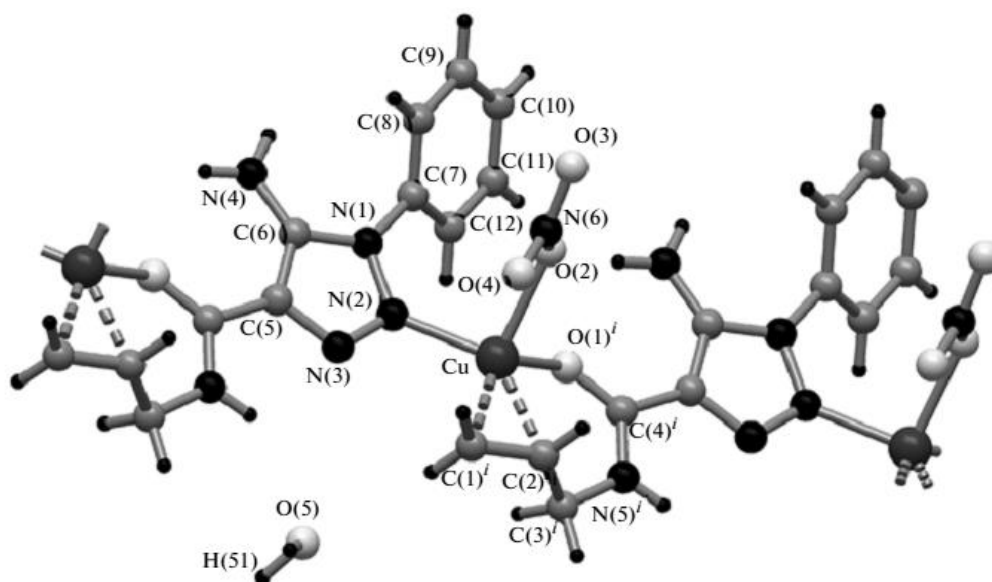


Рисунок 1.16 – Фрагмент кристалічної структури
 $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

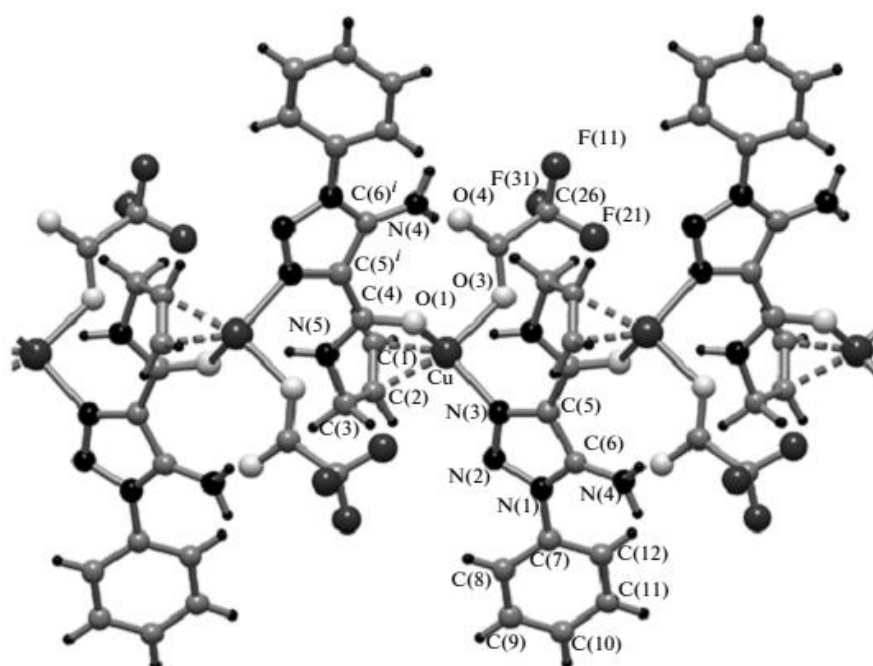


Рисунок 1.17 – Фрагмент кристалічної структури $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{CF}_3\text{COO})]$

В роботі [27] були синтезовані та вивчені π -комплекси $[\{\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{H}^+)(\text{CH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_5)\}\text{Cu}_4\text{Cl}_6]$ (рис. 1.18, а) та $[\{\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}_{0,5}\text{Cu}_2\text{Cl}_{1,67}\text{Br}_{1,33}]$ (рис. 1.18, б). π -Комплекс $[\{\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{H}^+)(\text{CH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_5)\}\text{Cu}_4\text{Cl}_6]$ складається з нескінченних купрогалогенідних сіток з чотирма кристалографічними незалежними атомами Купруму, один з яких координує подвійний зв'язок алільної групи ліганду. Катіони $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{H})(\text{CH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_5)]^{2+}$ прикріплюються над і під площиною сітки. Зв'язування окремих фрагментів здійснюється за рахунок розгалуженої системи водневих зв'язків $(\text{N})\text{H}\cdots\text{Cl}$ і $(\text{C})\text{H}\cdots\text{Cl}$. π -Комплекс $[\{\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}_{0,5}\text{Cu}_2\text{Cl}_{1,67}\text{Br}_{1,33}]$ містить тривимірний купрогалогенідний каркас, в порожнинах якого розміщуються катіони $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_5)_2]^{2+}$, π -координовані атомами $\text{Cu}(\text{I})$. В обох структурах координаційне оточення атома $\text{Cu}(\text{I})$, який координує зв'язок $\text{C}=\text{C}$, є тригонально-пірамідальним, яке складається з подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ відповідного ліганду і трьох атомів галогену. Решта атомів $\text{Cu}(\text{I})$ мають тетраедричне оточення виключно з атомів галогену. Відстань $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$ дорівнює 1,958 та 1,974 Å для $[\{\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{H}^+)(\text{CH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_5)\}\text{Cu}_4\text{Cl}_6]$ та $[\{\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}_{0,5}\text{Cu}_2\text{Cl}_{1,67}\text{Br}_{1,33}]$, відповідно.

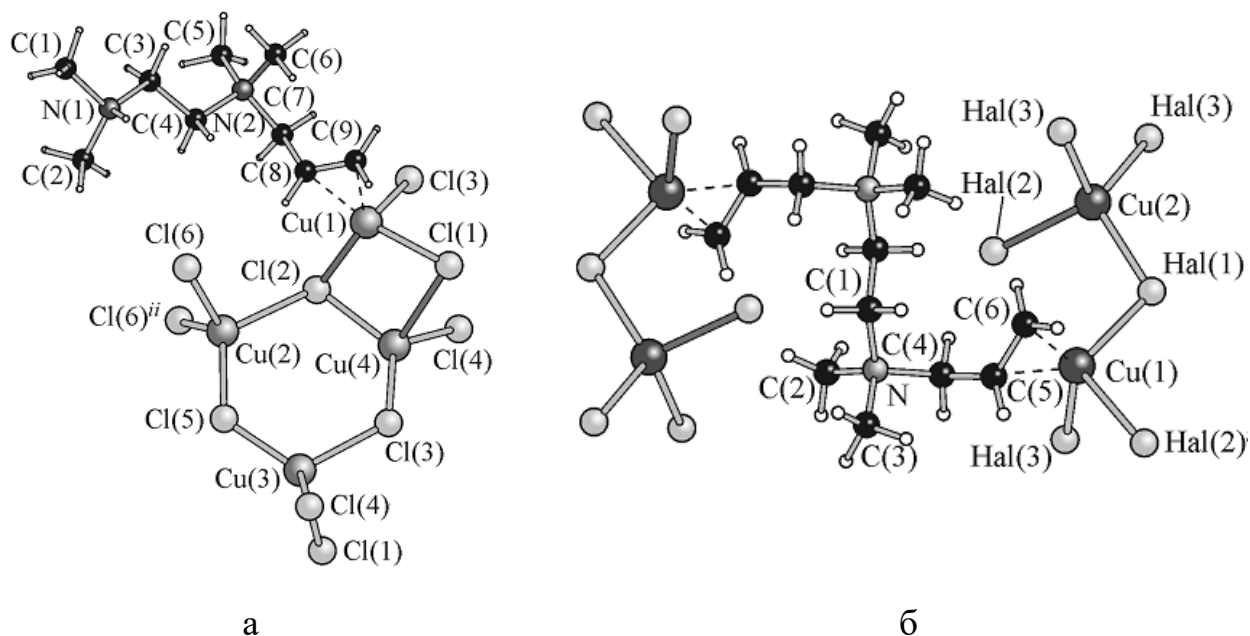


Рисунок 1.18 – π -координований катіон N-аліл-N,N,N',N'-тетраметилетилендіамінія у структурі $[\{C_2H_4N_2(H^+)(CH_3)_4(C_3H_5)\}Cu_4Cl_6]$ (а), та N,N'-діаліл-N,N,N',N'-тетраметилетилендіамінія у структурі $[\{C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2\}_{0,5}Cu_2Cl_{1,67}Br_{1,33}]$ (б)

В роботі [28] були отримані кристали π -комплексів купруму(І) складу $CuBF_4 \cdot 2C_6H_4N_3(OC_3H_5) \cdot H_2O$ (рис. 1.19) і $CuCF_3COO \cdot C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ (рис. 1.20). У π -комплексі $CuBF_4 \cdot 2C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ тетраєдрично викривлене тригонально-пірамідальне оточення атома Купруму складається з двох атомів Нітрогену двох органічних молекул $C_6H_4N_3(OC_3H_5)$, зв'язку C=C іншої молекули $C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ та атома Оксигену молекул води. Завдяки містковій функції молекули $C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ в структурі формуються нескінченні ланки $[Cu \cdot 2C_6H_4N_3(OC_3H_5) \cdot H_2O]_n$, уздовж осі у. Ці ланки, в свою чергу, асоційовані в шари сильними водневими зв'язками O–H \cdots P за участю обох атомів Гідрогену молекули води і атомів Фтору аніону BF_4^- . У π -комплексі $CuCF_3COO \cdot C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ два місткових атоми Оксигену двох трифторацетат-аніонів та два атоми Купруму формують центросиметричний димер. Заміна ковалентно зв'язаного трифторацетат-аніону на зовнішньосферний іон тетрафторборатів відкриває можливість для зв'язування атома Купруму з трьома молекулами $C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ одночасно.

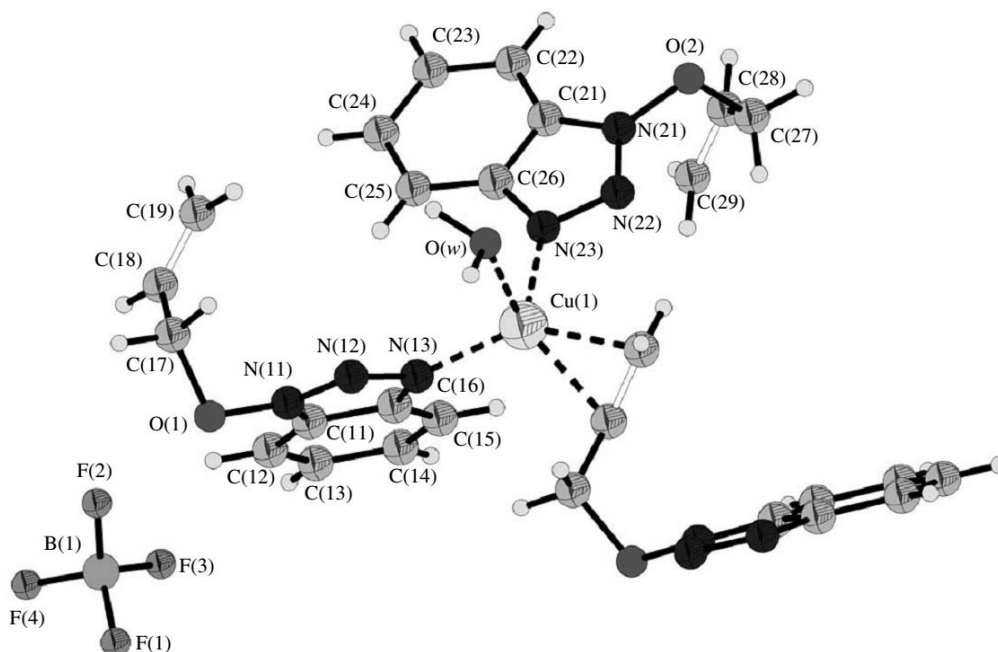


Рисунок 1.19 – Координаційне оточення атома Купруму в π -комплексі
 $\text{CuBF}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_5)$

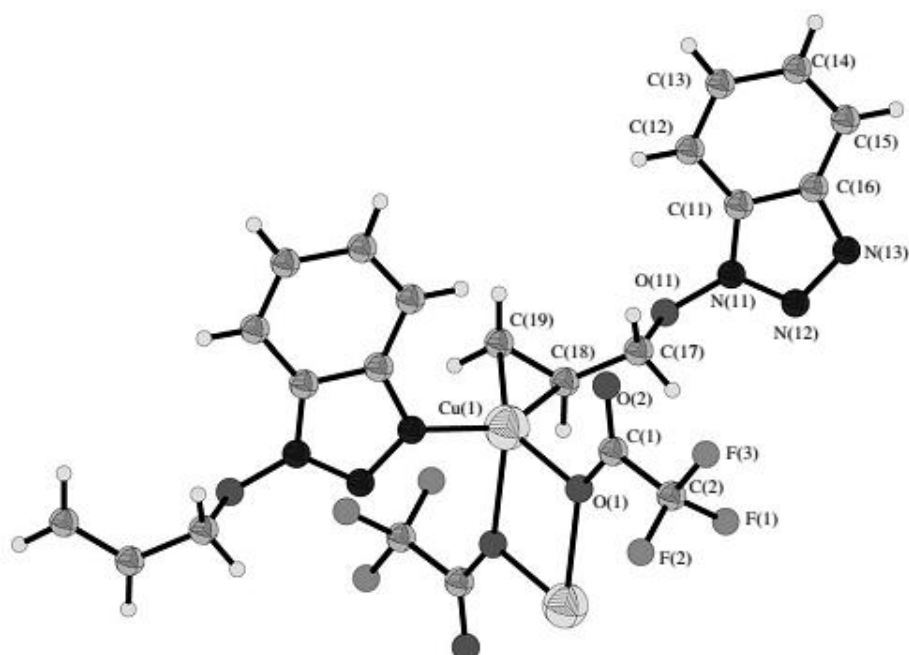


Рисунок 1.20 – Димер $[\text{CuCF}_3\text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_5)]_2$ π -комплексу
 $\text{CuCF}_3\text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_5)$

В роботі [29] було отримано та досліджено кислий малеїнатний π -комплекс Cu(I). Було показано, що у водному розчині утворюється $[(\text{H}_2\text{M})\text{CuCl}]$, $[(\text{H}_2\text{M})\text{Cu}]^+$, $[(\text{HM})\text{CuCl}]^-$ і $[(\text{HM})\text{Cu}]$, при цьому лише останній виділяється у

твердому вигляді. Несподіване отримання кислого малеїнату купруму(I) замість комплексу хлориду купруму(I) пояснюється тим, що аніон HM^- утворює міцніший комплекс, ніж молекулярна малеїнова кислота (H_2M), оскільки в результаті координації атома Купруму константа дисоціації H_2M зростає приблизно в 10 разів. Також отримано жовтий кристалічний комплекс кислого малеїнату купруму(I), який має склад – $\text{CuHM} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. π -комплекс $\text{CuHM} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отримано взаємодією розчину H_2M нейтралізованого NaOH , з CuCl . Моногідрат гідрогенмалеїнату купруму(I) являє собою поліядерний π -комплекс, що має шарувату будову. Атоми Купруму, розташовані в площинах дзеркального відображення, з'єднані в шари тричі містковими аніонами HM^- , які координують атом Купруму подвійним $\text{C}=\text{C}$ -зв'язком атомами Оксигену карбоксильних груп. Координаційний багатогранник атома Купруму є тригональною пірамідою, в основі якої розташовані два карбоксильні атоми Оксигену і подвійний $\text{C}=\text{C}$ -зв'язок, а у вершині – дещо віддалений атом Оксигену, що належить молекулі води. Атоми Оксигену COO^- -груп, що не беруть участі в координації атома Купруму, утворюють характерну для аніону HM^- і молекули H_2M внутрішньомолекулярний водневий зв'язок довжиною 2,464(8) Å.

1.2 Квантово-хімічне моделювання π -комплексів Купруму

В попередніх роботах творчим колективом кафедри фізичної та неорганічної хімії хімічного факультету ДНУ ім. О. Гончара за допомогою квантово-хімічних методів вивчалися комплекси іонів Купруму з такими органічними сполуками в якості лігандів як акрилонітрил, акриламід та акрилова кислота. Були досліджені структури таких комплексів та механізми електровідновлення іонів Cu^{2+} в присутності цих сполук. У всіх цих роботах для розрахунків використовувався програмний пакет WinGAMESS [30].

В роботі [31] за допомогою неемпіричних квантово-хімічних методів показано, що у розчині під час електровідновлення іонів Cu^{2+} у присутності

акриламіду можуть утворюватися π -комплекси. Розглянуто можливість протонування ліганду в кислих розчинах і вплив цього ефекту на характер комплексоутворення. Центральний атом металу описувався базисом 6-31G**, атоми лігандів – 6-311G. Ефекти сольватації враховувалися за допомогою моделі поляризаційного континууму. Порівняння енергії комплексів з протонованою та молекулярною формами акриламіду (АА) показує, що у випадку катіонів Cu^{2+} та Cu^+ комплексоутворення з молекулярною формою більш вірогідне (рис. 1.21), ніж з протонованою. Для атомів Cu^0 , навпаки, переважають комплекси з протонованою формою. Таким чином в розчині найбільш імовірно переважають такі комплексні іони: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma\text{-AA})]^{2+}$ (для Cu^{2+}) та $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{-AA})]^+$ (для Cu^+).

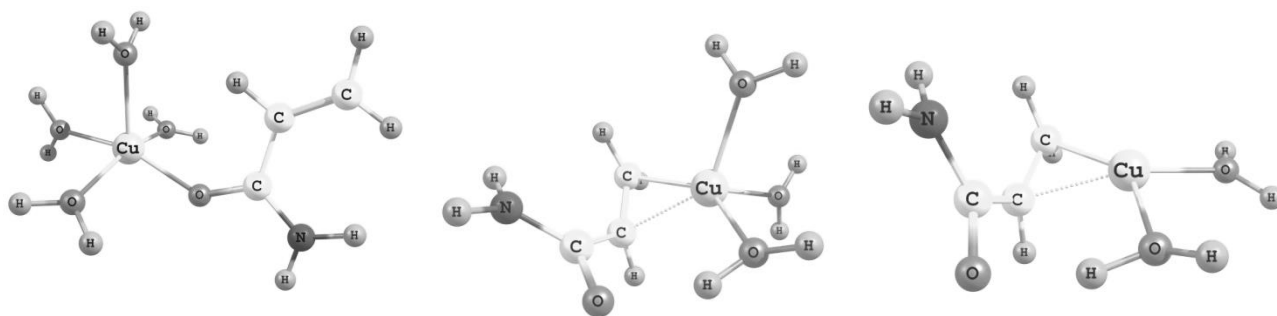
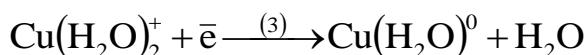
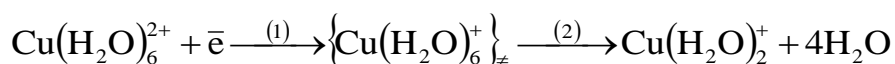


Рисунок 1.21 – Найбільш стійкі форми комплексів Cu^+ з молекулярною формою акриламід

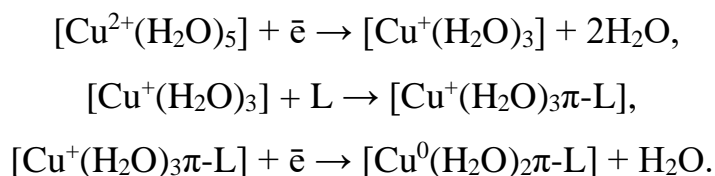
Із використанням неемпіричних квантово-хімічних методів (центральный атом металу описувався базисом Stuttgart RSC 1997 ECP, атоми лігандів – 6-311G.) досліджено [32] ймовірні маршрути процесу електровідновлення Cu^{2+} -іонів:



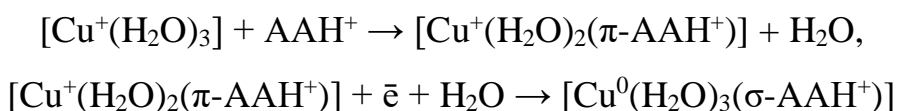
Шляхом співставлення знайдених величин стандартних редокс-потенціалів і відповідних довідникових даних для переходів Cu^{2+} , $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$

показано, що використана методика розрахунків характеризується високою точністю.

В роботі [33] теоретично досліджувався (центральний атом металу описувався базисом 6-31G**, атоми лігандів – 6-311G) механізм впливу акрилової кислоти, акриламід у та акрилонітрилу на процес електровідновлення іонів Купруму. Показано що іони Cu^+ та атоми Cu^0 утворюють стійкі π -комплекси. Для протонованої форми акриламід при комплексоутворенні з атомами Cu^0 характерним є утворення σ -комплексів, в яких спостерігається розрив подвійного зв'язку в молекулі ліганду. Отримані результати дозволили скласти узагальнену реакційну схему процесу електровідновлення іонів Cu^{2+} за присутності у розчині акрилової кислоти, акриламід у та акрилонітрилу:



При цьому, у випадку протонованої форми акриламід у (AAH^+) продукти, що утворюються в двох останніх стадіях мають принципово інший склад:



Відоме також квантово-хімічне дослідження [34] (DFT/B3LYP/сс-pVDZ) π -комплексів Cu^+ у Львівському національному університеті, де були досліджені структури $[\text{Cu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS})_2\text{Br}_{1,91}\text{Cl}_{0,09}]$, $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS})\text{NO}_3]$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ і $[\text{Cu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, де $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$ – (алілтійо)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол.

Існує також велика кількість квантово-хімічних досліджень з аквакомплексів Cu^+ та Cu^{2+} . Наприклад, в роботі досліджувались структури аквакомплексів Cu^{2+} [35] (рис. 1.22), де максимально може утримуватись до 6 молекул води. А в роботі розраховані аквакомплекси Cu^+ де максимально можуть утримуватись до трьох та чотирьох молекул води [36, 37].

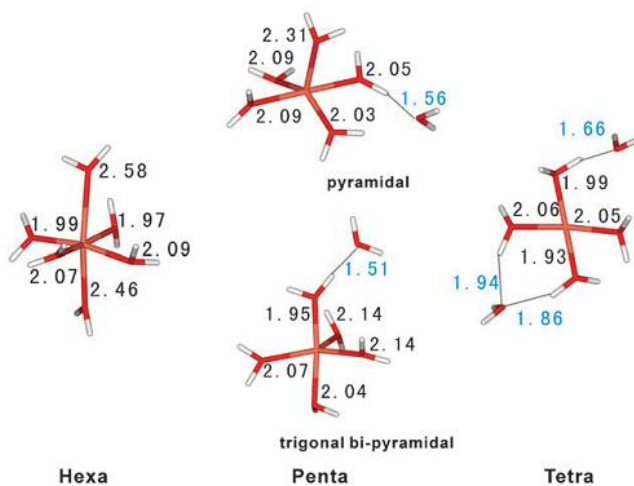


Рисунок 1.22 – Моделі аквакомплексів Cu²⁺

Роботи по квантово-хімічному моделюванні комплексів іонів Купруму з малеїною та фумаровою кислотами відсутні.

В багатьох роботах великої популярності набуло використання в якості базисного набору для опису іонів та атомів Купруму – Wachters+f [38–44], наприклад в роботі [45] були початі розрахунки акрилатних комплексів Купруму з використанням цього базисного набору.

Окремої уваги заслуговує використання аналізу розподілу електронної густини в квантово-хімічних розрахунках, зокрема визначення енергії зв'язування в рамках теорії Бейдера [46] (більш детально в розділі 2). Цей метод у активно використовують для розрахунків енергій зв'язування водневих зв'язків [47]. Але виявилось що цей метод також можна використовувати і для взаємодій між перехідними металами такими як мідь [48]. Наприклад в роботі [49] вивчалися початкові етапи процесу електрокристалізації міді з водних розчинів на рівні теорії DFT. Було показано, що одиниця Cu⁰(H₂O) є кінцевим продуктом електровідновлення іонів Cu²⁺. З цієї частинки утворюються і ростуть кластери Cu_n(H₂O)_n (n = 2–6) (рис. 1.23). В яких визначали енергію зв'язування між зв'язками Cu–O та Cu–Cu.

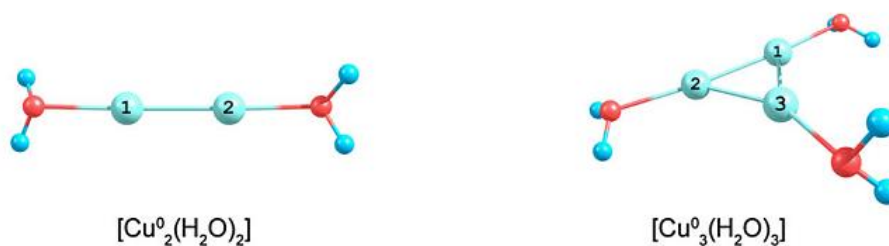


Рисунок 1.23 – Деякі кластери складу $\text{Cu}_n(\text{H}_2\text{O})_n$

В роботі [50] розраховувались енергії зв'язування М-О зв'язків з використанням серії перехідних металів, зокрема купруму з органічним лігандом тетраокса[8]циркуленом.

1.3 Іонні рівноваги у розчині комплексів Купруму з органічними кислотами

В роботі [51] методом потенціометричного титрування ($I = 0,1$, NaClO_4), проведено дослідження складу і стійкості координаційних сполук аніонів малеїнової (H_2L) і бурштинової (H_2Y) кислот з іонами Cu^{2+} в водно-етанольних розчинах. Склад розчинника вода-етанол змінювався від 0 до 0,7 мол. частки для малеїнової кислоти і від 0 до 0,4 мол. частки для бурштинової (рис 1.24). Встановлено, що стійкість монолігандних комплексів іонів Купруму з аніонами малеїнової і бурштинової кислот збільшується зі зростанням змісту етанолу в розчині від 3,86 до 6,62 для $\lg \beta_{\text{CuL}}$ і від 2,98 до 6,01 для $\lg \beta_{\text{CuY}}$. Показано, що для $\lg \beta_{\text{CuL}}$ спостерігається монотонне збільшення стійкості зі зростанням змісту етанолу в розчині, тоді як, величини $\lg \beta_{\text{CuY}}$ змінюються більш різко і при кількості етанолу 0,4 мол. частки аніон бурштинової кислоти утворює з іонами Купруму більш міцний комплекс, ніж аніон малеїнової кислоти. Встановлена можливість утворення протонованої частинки CuHY^+ .

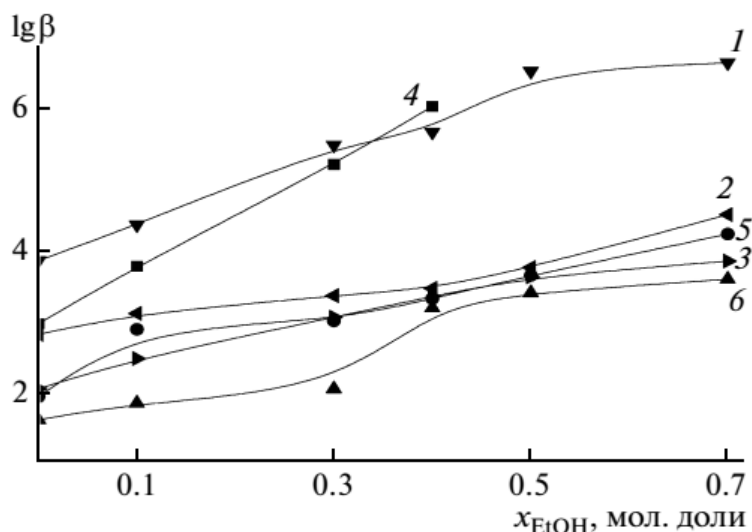


Рисунок 1.24 – Залежність величин логарифмів констант стійкості координаційних сполук іонів Купруму (1), Нікелю (2), Кобальту (3) з аніоном малеїнової кислоти; іонів Купруму (4), Нікелю (5), Кобальту (6) з аніоном бурштинової кислоти від вмісту водно-етанольного розчинника.

У роботі [52], застосовуючи електрохімічну мікрогравіметрію кварцового кристалу, вивчали взаємодію між мідним електродом та розчинами Cu(II) в присутності малеїнової кислоти (LH_2). Встановлено, що маса електрода зменшується в умовах розімкнутого контуру в достатньо кислих розчинах ($\text{pH} \leq 5$) внаслідок неоднорідної реакції $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}$. Її швидкість падає в області від 0,4 до 0,8 нмоль/(см²·с) залежно від рівня pH. Умови, сприятливі для утворення Cu_2O , виникають у менш кислих середовищах ($5,5 < \text{pH} < 6,0$); швидкість цього процесу становить близько нмоль/(см²·с). Моделювання, яке базувалося на рівняннях матеріального балансу, показало, що в системі можливі глибокі хімічні зміни з 90% перетворенням Cu(II) в Cu(I) . Утворення Cu_2O на поверхні електрода посилює цей процес. Згідно з модельованими даними, нейтральний комплекс $[\text{CuLH}]$ повинен переважати у кінцевому стані. Наведені константи стійкості та константи дисоціації відповідних процесів (табл. 1.1). Розчин, що містив Cu(II) та малеїнову кислоту, розглядався як вихідний стан системи. При контакті з мідним електродом протікають хімічні процеси і встановлюється новий стан рівноваги (кінцевий стан системи).

Таблиця 1.1 – Кумулятивні константи стійкості використані для моделювання іонних рівноваг

Рівновага	$\log \beta$
$\text{H}^+ + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{LH}^-$	5,75
$2\text{H}^+ + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{LH}_2$	7,3
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{CuLH}$	2,2
$\text{Cu}^+ + \text{H}^+ + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{CuLH}$	9,9
$\text{Cu}^+ + 2\text{H}^+ + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{CuLH}_2^+$	10,3
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$	-6,4

За рис. 1.25 видно, що кількість Cu(II), перетвореного в Cu(I), досить велика і може становити до $\sim 90\%$. Суцільні лінії представляють результати моделювання, що ігнорують утворення Cu_2O . Всі вони проходять певний максимум, висота якого зростає зі зростанням концентрації ліганду. Cu_2O стає термодинамічно стабільним при певному рН, рівному 3,48, 3,61 та 3,85 при концентраціях ліганду рівному 0,02, 0,04 та 0,08 М, відповідно. Коли рН перевищує це критичне значення, остаточний стан системи відображається пунктиром. В області нестабільності Cu_2O основне зменшення загальної кількості Cu(II) зумовлене розпадом «вільних» іонів Cu^{2+} (аква-комплекс), тоді як вміст комплексів CuL змінюється слабо (суцільні та пунктирні лінії на рис. 1.26). Також встановлено, що для утворення оксиду купруму потрібні великі кількості Cu(II).

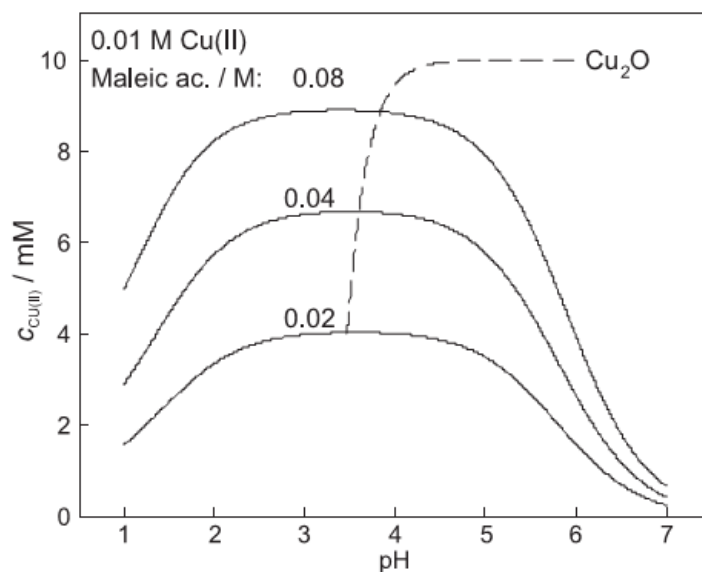


Рисунок 1.25 – Кількість Cu(II), перетвореного в Cu(I) при різному pH в 0,01 М розчинах Cu(II), що містить зазначені кількості малеїнової кислоти. Пунктирна лінія представляє дані моделювання з урахуванням формування Cu_2O

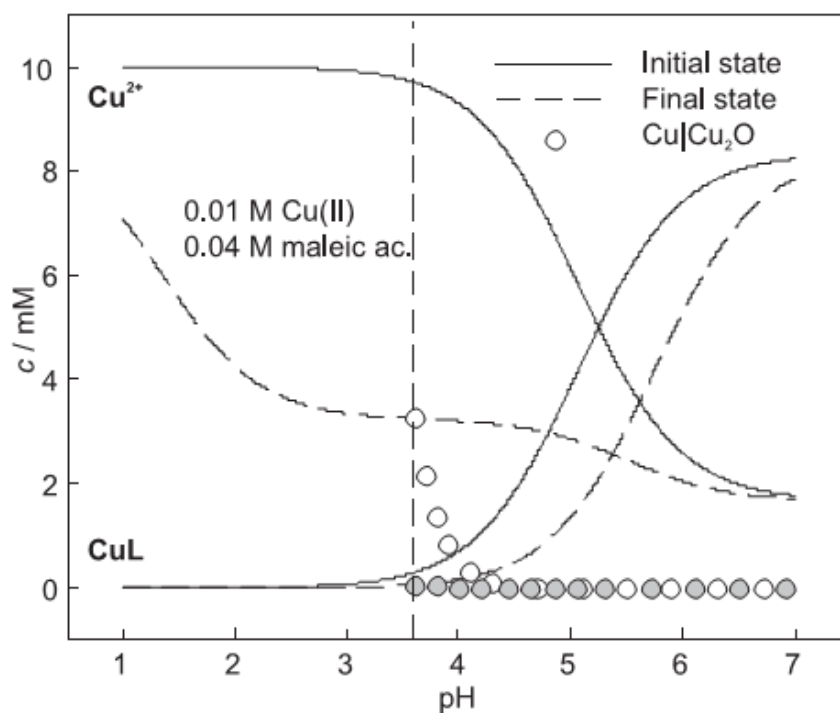


Рисунок 1.26 – Розподіл комплексів Cu(II) у 0,01 М розчинах Cu(II), які містять 0,04 М малеїнової кислоти при різному pH у початковому (суцільні лінії) та кінцевому станах (штрихові лінії), утворення Cu_2O – (кільця)

В роботі [53] методом потенціометричного титрування досліджено комплексоутворення малеїновий кислоти (H_2L) з іонами Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} в широкому інтервалі концентраційних співвідношень при іонній силі 0,1 моль/л ($NaNO_3$). Встановлено існування частинок ZnL , CoL , NiL , NiL^{2-} , CuL , CuL_2^{2-} , та визначені їх константи стійкості. При розрахунку констант стійкості досліджуваних малеатів враховувалася дисоціація малеїновий кислоти: $pK_1 = 1,93 \pm 0,15$, $pK_2 = 6,08 \pm 0,06$ при $I = 0,1$ моль/л і води. Також враховували комплексоутворення малеїновий кислоти з фоновим електролітом, тобто утворенням малеату натрію. Отримані числові значення $\lg \beta(CuL^-)$ та $\lg \beta(CuL_2^{2-})$ наведені в табл. 1.2, де $\lg \beta_0$ – значення $\lg \beta$ перераховані на $I = 0$.

Таблиця 1.2 – Логарифми констант стійкості комплексів Cu^{2+} з малеїною
кислотою

M:L	CuL		CuL ₂ ²⁻	
	$\lg \beta$	$\lg \beta_0$	$\lg \beta$	$\lg \beta_0$
1:1	$3,80 \pm 0,09$	$4,71 \pm 0,10$	—	$7,04 \pm 0,26$
1:2	$3,91 \pm 0,02$		$6,31 \pm 0,18$	
1:3	$3,72 \pm 0,04$		$5,94 \pm 0,11$	

Очевидно, що чисельні значення констант стійкості комплексних частинок пов'язані з константами дисоціації малеїнової кислоти, не враховують взаємодію її з іонами фонового електроліту.

В роботі [54] методом потенціометричного титрування вивчені кислотно-основні та комплексоутворюючі властивості малеїнової, бурштинової і фумарової кислот (H_2L). Константи дисоціації кислот визначені при $T = 298$ К і декількох значеннях іонної сили розчину. Отримано константи стійкості комплексів даних кислот з іонами Cu^{2+} при іонній силі 0,1 моль/л ($NaNO_3$ та KNO_3) при співвідношеннях $Cu^{2+} : H_2L = 1 : 1$ та $Cu^{2+} : H_2L = 1 : 2$ (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Константи стійкості та дисоціації деяких карбонових кислот та їх комплексів з Cu^{2+} -іонами

Кислота	pK ₁	pK ₂	lg $\beta(\text{CuL})$	lg $\beta(\text{CuHL}^+)$
Малеїнова	2,06	6,20	$4,33 \pm 0,03$	$2,39 \pm 0,06$
Бурштинова	4,03	5,31	$3,00 \pm 0,02$	$1,99 \pm 0,02$
Фумарова	2,88	4,16	$2,45 \pm 0,10$	$1,98 \pm 0,07$

Як видно з табл. 1.3 сила кислот зменшується в ряді: малеїнова, фумарова, бурштинова. Встановлено, що дані кислоти утворюють з іонами Купруму(II) нейтральні CuL та протоновані комплекси CuHL^+ . Близькість lg $\beta(\text{CuL})$ фумарової і lg $\beta(\text{CuHL}^+)$ малеїнової кислоти, вказують на те, що при утворенні протонованого комплексу, малеїнова кислота стає монодентантним лігандом, як і її транс-ізомер – фумарова кислота. Як і слід було очікувати, стійкість комплексів Купрум(II) корельована з кислотно-основними властивостями лігандів, тобто стійкість цих комплексів зменшується паралельно зменшенню логарифмів констант протонування.

В роботі [55] за допомогою калориметру з ізотермічною оболонкою були виміряні теплові ефекти комплексоутворення іонів Купруму(II) з малоновою, малеїновою та бурштиновою кислотами при 298,15 K і декількох значеннях іонної сили з фоновим електролітом NaNO_3 . Розраховані стандартні термодинамічні характеристики реакцій комплексоутворення у водному розчині. На рис. 1.27 представлена діаграма рівноваг в системі Cu(II) -малеїнова кислота при співвідношенні метал : ліганд = 1 : 1. З діаграми видно, що комплекси CuMal і CuMal_2^{2-} утворюються при $\text{pH} > 4$. Неможливо виділити область pH , в якій присутня тільки одна форма комплексу. Тому, для визначення теплових ефектів утворення CuMal і CuMal_2^{2-} змінювалося співвідношення металу і ліганду. Теплоти комплексоутворення Купруму з малоновою і малеїновою кислотами були визначені в області pH 6,5 – 4,0.

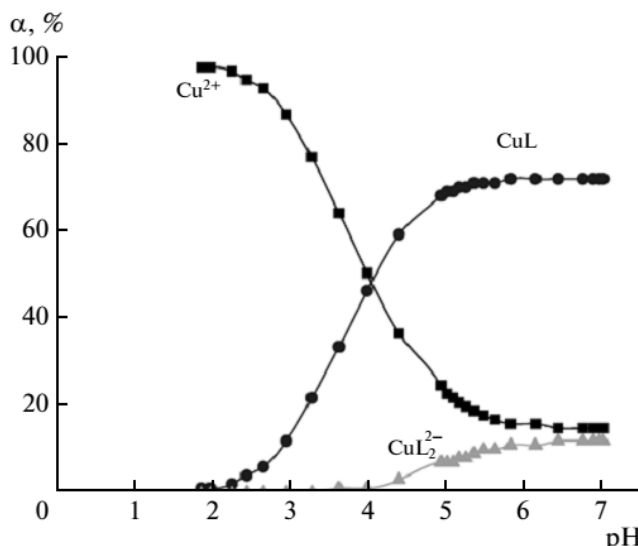
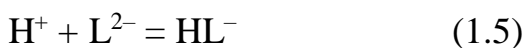
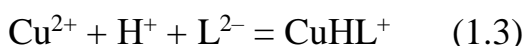


Рисунок 1.27 – Діаграма рівноваг в системі Cu(II)-малеїнова кислота в розчині NaNO_3 ($I = 0,1$)

Іонний склад до і після калориметричних досліджень розраховували за Fortran-програми «RRSU» [56] з урахуванням нижченаведених реакцій (1.1) – (1.8). Розрахунок показав, що при взаємодії водного розчину малонової або малеїнової кислоти з нітратом купруму(II) в інтервалі рН від 6,5 до 4,0 протікають тільки процеси (1.1) і (1.2). Поправка на інші процеси досить не значна ($< 1\%$) тому вони не були враховані.



В роботі [57] були проведені спектрофотометричні дослідження розчинів Cu(II) та малеїнової кислоти в діапазоні рН від 2 до 6, які містили 0,3 М K_2SO_4 в якості індеферентного електроліту. Додавання малеїнової кислоти (LH_2) у розчини Cu(II) призводило до значного зростання максимум поглинання та його

зсув від 806 до 722 нм. Подібні ефекти також спостерігались, коли рН розчинів підвищували при постійній концентрації ліганду. За допомогою отриманих кумулятивних констант стійкості протонованих лігандів LH^- та LH_2 ($10^{5,75}$ та $10^{7,3}$, відповідно), було визначено константу стійкості (β_1) для комплексу CuL $\log \beta_1 = 2,2 \pm 0,07$. Слід зазначити, що підвищення рівня A_{\max} з концентрацією малеїнової кислоти ($c_{\text{mal.ac.}}$) зменшується і приймає деяке граничне значення (рис. 1.28). Подібна особливість характерна також для сигмоїдної залежності A_{\max} від рН, отриманої при постійній концентрації ліганду. Особливо примітно, що A_{\max} та λ_{\max} взаємопов'язані функцією, яка не залежить від складу розчину (рис. 1.29). Ці особливості дають підстави припустити, що монолігандні комплекси переважають при $\text{pH} < 6$. Отже, лише два комплекси, а саме: аквакомплекс Cu^{2+} та CuL повинні відповідати за поглинання у видимій частині спектра. На жаль, окремі спектри вищевказаних комплексів перекриваються, і ця обставина заважає аналізу експериментальних даних.

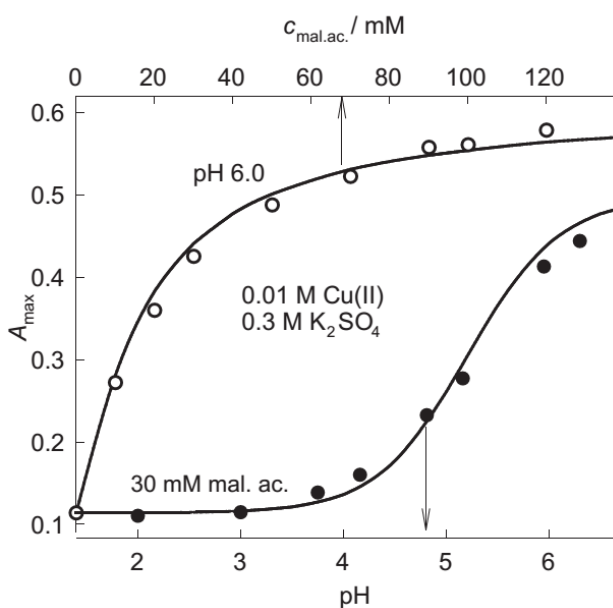


Рисунок 1.28 – Максимум поглинання 0,01 М розчинів Cu(II) з концентрацією малеїнової кислоти при $\text{pH} = 6$ (білі кола) та рН розчинів, що містять 0,03 М малеїнової кислоти (чорні кола), суцільні лінії представляють результати моделювання

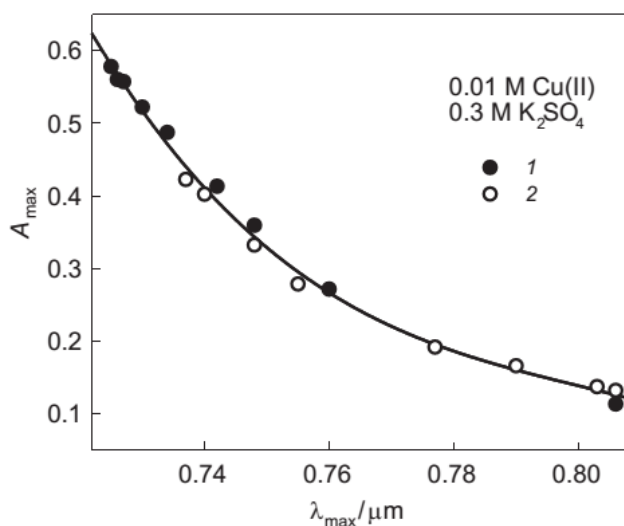


Рисунок 1.29 – Координати піків поглинання, отримані для 0,01 М розчинів Cu(II) при різних концентраціях малеїнової кислоти (рН = 6) (1) та при постійній концентрації 0,03 М малеїнової кислоти з різним рівнем рН (2)

В роботі [58] були розраховані (при $I = 0,1 \text{ M}$, KNO_3) константи утворення потрійних комплексів Cu(II) з маленовою кислотою (О,О-донорний ліганд) як первинний ліганд. В якості вторинного ліганду були використані: щавлева, малеїнова, фумарова, бурштинова, фталева та саліцилова кислоти (О,О-донорні ліганди); о-амінофенол, 8-хінолінол (О,N-донорні ліганди); 2,2'-біпіридили та етилендіаміну (N,N-донорні ліганди) (табл. 1.4). $\Delta \log K$ ($\log K_{\text{MAL}}^{\text{MA}} - \log K_{\text{ML}}^{\text{M}}$) має більше значення, коли координація відбувається через N,N-донорні ліганди, і менше значення у випадку О,О-донорних лігандів. Для О,N-донорних лігандів це значення є середнім між значеннями, що спостерігаються для чистих О,О- та N,N-донорних лігандів. Константи стійкості комплексів Cu(II)-маленова кислота: $\log K_{\text{MA}}^{\text{M}} = 4,83$; $\log K_{\text{MA2}}^{\text{MA}} = 3,28$.

Таблиця 1.4 – Утворення деяких потрійних комплексів (маленової кислоти (А)–Cu(II)-ліганди(L))

Ліганд (L)	$\log K_{\text{ML}}^{\text{M}}$	$\log K_{\text{ML2}}^{\text{M}}$	$\log \beta_{\text{MAL}}$	$\Delta \log K$	$\log X$
Малеїнова кислота	4,02	2,82	9,39	0,54	3,83
Фумарова кислота	3,19	—	6,28	-1,74	—

В роботі [59] електрохімічним, імпульсним та радіолітичним методами були визначені константи стійкості π -комплексів купруму(I) в різних дисоційованих формах фумарової (H_2F , HF^- та F^{2-}) та малеїнової (H_2M , HM^- та M^{2-}) кислот. Був досліджений вплив електронно-донорних замісників на π -ліганди. Показано, що Cu(I) -іони утворюють π -комплекси з фумаровою та малеїновою кислотою:



Для комплексів купруму(I) з малеїновою кислотою припускалося, що лише H_2M і HM^- беруть участь при низькому рН (2 – 3), а HM^- і M^{2-} при високому рН (5 – 6), з урахуванням цього були отримані наступні значення констант стійкості:

$$K(\text{CuM}^-) = (2,8 \pm 0,6) \cdot 10^4 \text{ M}^-$$

$$K(\text{CuHM}^0) = (1,20 \pm 0,24) \cdot 10^4 \text{ M}^- \text{ (з рН 5 – 6)}$$

$$K(\text{CuHM}^0) = (1,11 \pm 0,22) \cdot 10^4 \text{ M}^- \text{ (з рН 2 – 3)}$$

$$K(\text{CuH}_2\text{M}^+) = (2,3 \pm 0,5) \cdot 10^3 \text{ M}^-$$

Систему « Cu(I) -фумарова кислота» було досить важко досліджувати електрохімічно, тому для даної системи автори використали метод імпульсного радіолізу. Припускаючи, що лише H_2F і HF^- беруть участь при низькому рН (2 – 3), а HF^- і F^{2-} при високому рН (4,5 – 5), були отримані наступні константи стабільності, оскільки вони були більш надійними:

$$K(\text{CuF}^-) = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ M}^-$$

$$K(\text{CuHF}^0) = (1,16 \pm 0,23) \cdot 10^4 \text{ M}^- \text{ (з рН 4.5 – 5)}$$

$$K(\text{CuHF}^0) = (1,07 \pm 0,21) \cdot 10^4 \text{ M}^- \text{ (з рН 2 – 3)}$$

$$K(\text{CuH}_2\text{F}^+) = (7,3 \pm 1,5) \cdot 10^3 \text{ M}^-$$

За константами стійкості комплексів та кислотно-основними константами лігандів були розраховані іонні рівноваги для систем « Cu(I) -фумарова кислота» або « Cu(I) -малеїнова кислота» (рис. 1.30). З роботи [59] були взяті константи стійкості комплексів для розрахунку іонних рівноваг даної дисертаційної роботи.

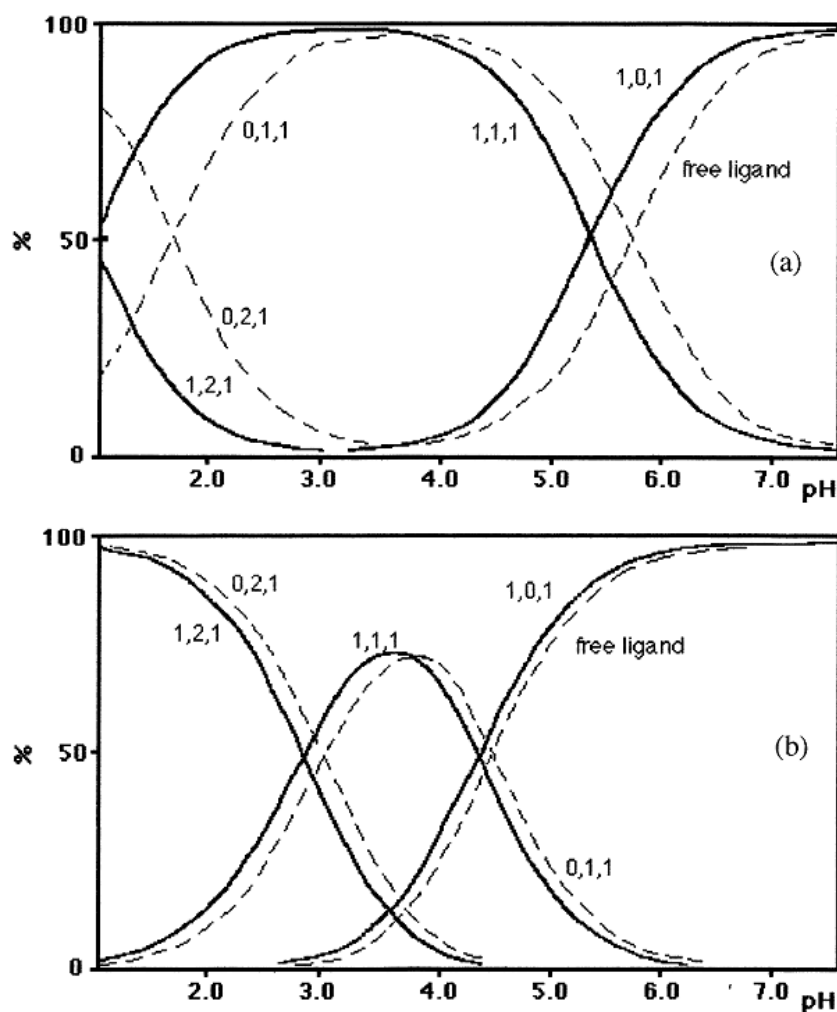


Рисунок 1.30 – Діаграми розподілення можливих форм комплексів Cu(I) ($H_2L = 1,2,1$; $HL = 1,1,1$; $L = 1,0,1$) і лігандів ($H_2L = 0,2,1$; $HL = 0,1,1$; $L = \text{free ligand}$) в умовах 0,2 мМ Cu^+ і 50 мМ ненасиченої кислоти: (а) малеїнова, (б) фумарова кислоти; комплекс Cu^+ (—); ліганд (---)

В роботі [60] кінетичним методом були виміряні константи утворення аквакомплексів купруму(I) з фумаронітрилом, диметилфумаратом, фумаровою та малеїновою кислотами, β_1 яких становило $(0,85 \pm 0,02) \times 10^3$, $(6,1 \pm 0,1) \times 10^3$, $(7,3 \pm 0,1) \times 10^3$ та $(2,2 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, відповідно (при іонній силі 0,14 М). Для аквакомплексів купруму(I) з фумаровою (Cu(I)-ФК) та малеїновою кислотами (Cu(I)-МК) порівнювали константи утворення з іншими роботами (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Константи утворення аквакомплексів купруму(I) з фумаровою та малеїновою кислотами

Олефінова система	$10^{-3} \times \beta_1, \text{M}^{-1}$		
	H_2L	HL^-	L^{2-}
Cu(I)-ФК	$7,3 \pm 0,15$	—	—
	$7,3 \pm 1,5$	$11,6 \pm 2$	15 ± 3
	$9,2 \pm 1,0$	—	—
Cu(I)-МК	$2,2 \pm 0,35$	$17,9 \pm 0,9$	—
	$2,3 \pm 0,5$	$11,5 \pm 2,3$	28 ± 6
	$1,1 \pm 0,4$	20 ± 2	—

В роботі [61] були виміряні константи стійкості для комплексів купрум(II) йодату з малеїновою кислотою складу: CuMal , CuHMal^+ при 25° , 30° і 45°C (табл. 1.6). Були розраховані термодинамічні функції ΔH° , ΔG° , ΔS° реакцій утворення цих комплексів.

Таблиця 1.6 – Константи стійкості комплексів CuMal , CuHMal^+ при різних температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	$\log K(\text{CuHMal}^+)$	$\log K(\text{CuMal})$
25	2,41	4,43
30	2,50	4,65
45	2,85	5,04

Показано, що іони Купруму(I) утворюють відносно стабільні комплекси з малеїновою кислотою [62]. Авторами роботи [63] за допомогою імпульсного радіолізу було показано, що ці металоорганічні комплекси мають типові смуги

поглинання в близькій-ультрафіолетовій області (рис. 1.31). Таким чином, це дало змогу отримати інформацію щодо швидкості лігандного обміну іонів Купруму(I).

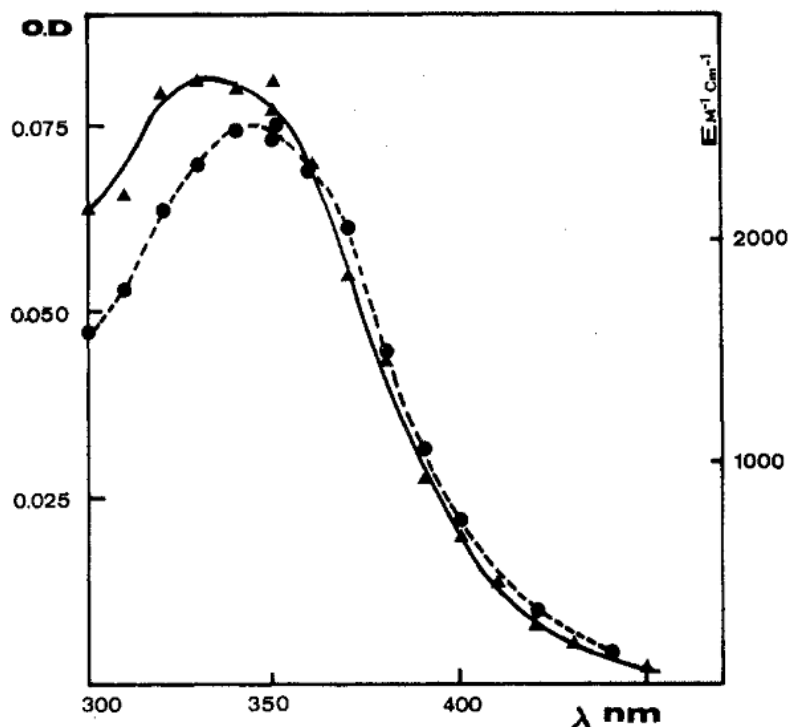


Рисунок 1.31 – Спектри поглинання комплексів, виміряні за 50 μ сек після імпульсу, із складом розчину 1×10^{-2} М CuSO_4 та 1,0 М метанолу ($\text{pH } 3,65 \pm 0,05$):

• – 1×10^{-3} М малеїнова кислота; ▲ – 1×10^{-3} М фумарова кислота

1.4 Електродні реакції комплексів Купруму з деякими ненасиченими органічними сполуками

В роботі [64] за допомогою хроновольтамперометричних та хронопотенціометричних вимірювань проведено дослідження впливу акрилової кислоти на початкові стадії електрокристалізації міді на пірографітовому електроді з сульфатнокислих розчинів. За поляризаційними кривими встановлено (рис. 1.32), що при концентрації акрилової кислоти рівній 0,1 М i, η -крива складається з двох хвиль, що вказує на ЕСЕ-механізм проміжної хімічної стадії. Введення в електроліт акрилової кислоти призводило до закономірного зменшення перенапруги кристалізації та пересичення. Динаміка зміни C_t/C_0

вказувала на те, що досліджувана система знаходиться на ділянці ізотерми адсорбції ПАР, яка відповідає різкому підйому. Так при введенні в розчин 0,01 М акрилової кислоти C_7/C_0 зменшується в 1,8 разів, а при введенні 0,02 М акрилової кислоти це зменшення сягає 5,6 разів. Речовиною, що адсорбуються в досліджуваній системі може бути як власне молекулярна форма акрилової кислоти, так і продукти її взаємодії з інтермедіатом (Cu^+ -іонами) і кінцевими продуктом електровідновлення – атомами Купруму.

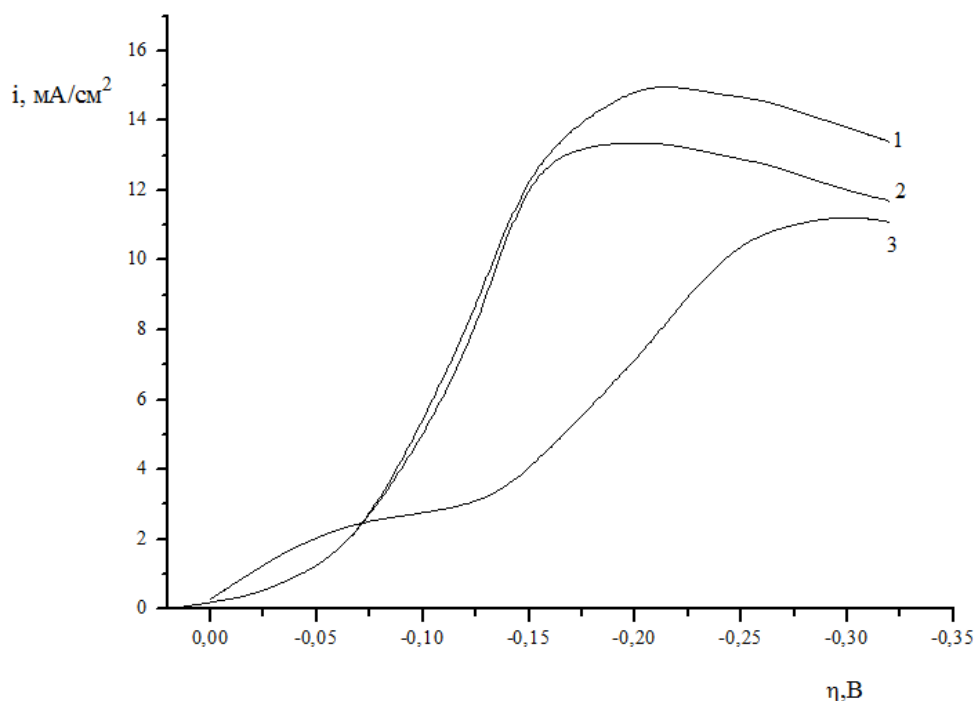


Рисунок 1.32 – i, η -криві в розчині 0,1 М CuSO_4 , 0,5 М H_2SO_4 з різною концентрацією акрилової кислоти, моль/л: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,1

В роботі [65] було доведено, що акрилонітрил (AN) суттєво не впливає на механізм реакції $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$. Він лише гальмує катодний процес за рахунок адсорбції на поверхні електрода та блокування його активних центрів. Також встановлено, що акрилонітрил взаємодіє з поверхневими атомами Купруму, утворюючи термодинамічно стійкі π -комплекс $[\text{Cu}^+\pi\text{-AN}]^0$, в результаті чого спостерігається прискорення анодного процесу в області малих поляризацій (рис. 1.33). Однак вплив акрилонітрилу обмежується в основному розчиненням першого поверхневого шару міді внаслідок малої швидкості процесу хемосорбції.

Подальше розчинення міді відбувається безпосередньо та потребує більшої поляризації.

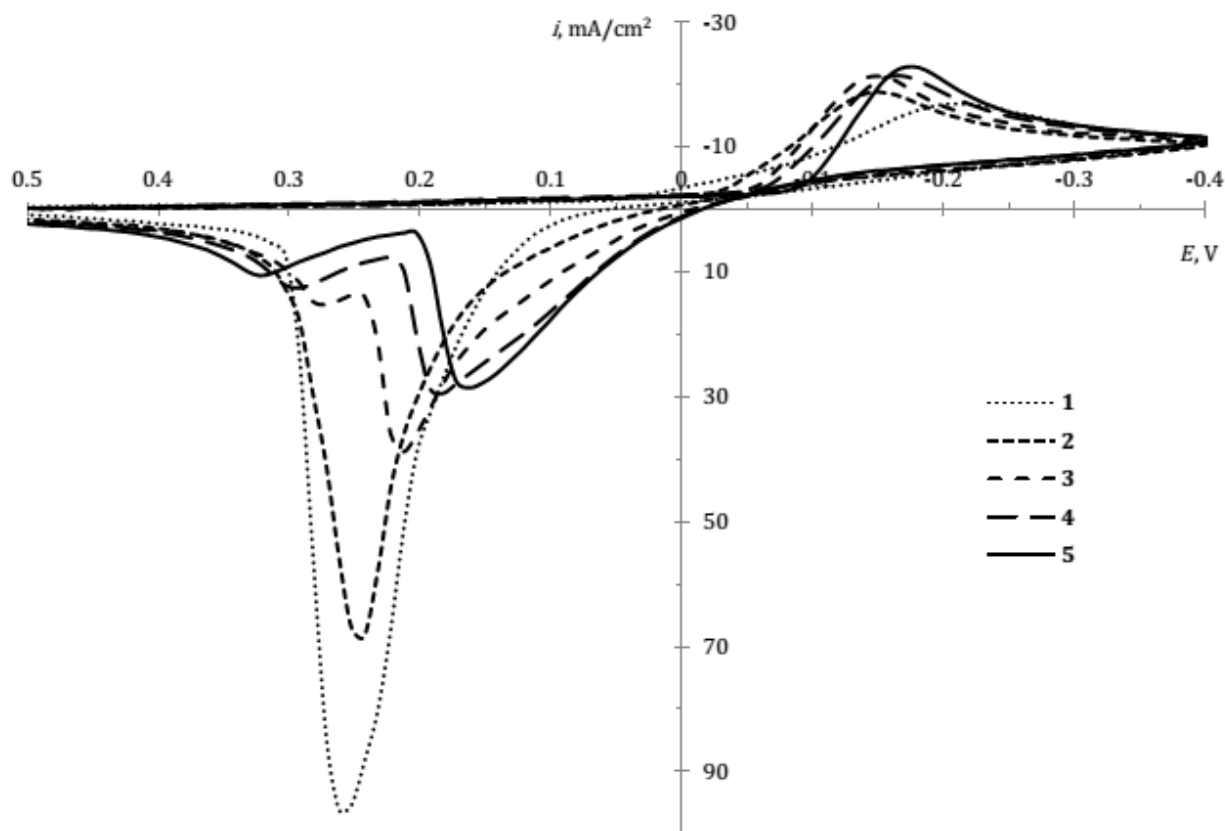


Рисунок 1.33 – Циклічні вольтамперограми, виміряні у розчині 0,1 М CuSO_4 , 1 М H_2SO_4 (1) та у присутності акрилонітрилу (моль/л): 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,15; 5 – 0,20 ($V = 100 \text{ мВ/с}$)

В роботі [66] було встановлено, що при анодній поляризації не весь катодний осад розчиняється, а певна частина його є електронеактивною й залишається на поверхні електрода. Вміст електронеактивної компоненти в мідному осаді закономірно знижується зі зростанням густини струму осадження. За результатами хроновольтамперометричних досліджень [67], на кривих, виміряних у розчинах з добавкою акрилової кислоти, реєструвалася хвиля, яка відповідає переходу $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. Продукт цієї реакції стабілізується за рахунок утворення стійких π -комплексів одновалентного Купруму. Друга хвиля відповідає переходу $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, тобто утворення металічної міді. Вочевидь, при одержанні осадів за низьких густин струму, протягом певного часу не досягається потенціал

переходу $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, що призводить до накопичення в приелектродному просторі значної кількості π -комплексів купруму(I) та включення їх до складу осаду. Автори [66] також зазначають, що загальний вигляд хроноамперограм анодного розчинення мідних покриттів з платинового електроду, отриманих з базового розчину без добавки акрилової кислоти для різних густин струму осадження практично не змінюється. Так, у випадку розчинення осадів, отриманих при $i_k = 2\text{--}4 \text{ mA/cm}^2$ з розчину, що містив 0,05 М акрилової кислоти, спочатку анодний струм трохи зростає, а потім з часом поволі спадає (рис. 1.34). Висунуто припущення, що окрім металічної міді, осаджується і π -комплекс Cu^+ з акриловою кислотою у вигляді $(\text{CuHA})_2\text{SO}_4$. На думку авторів [66], причиною зростання сили струму в перший період електроосадження осаду може бути каталітична реакція (1.10) взаємодії атомів Купруму з молекулами акрилової кислоти, які вивільняються в реакції (1.9):

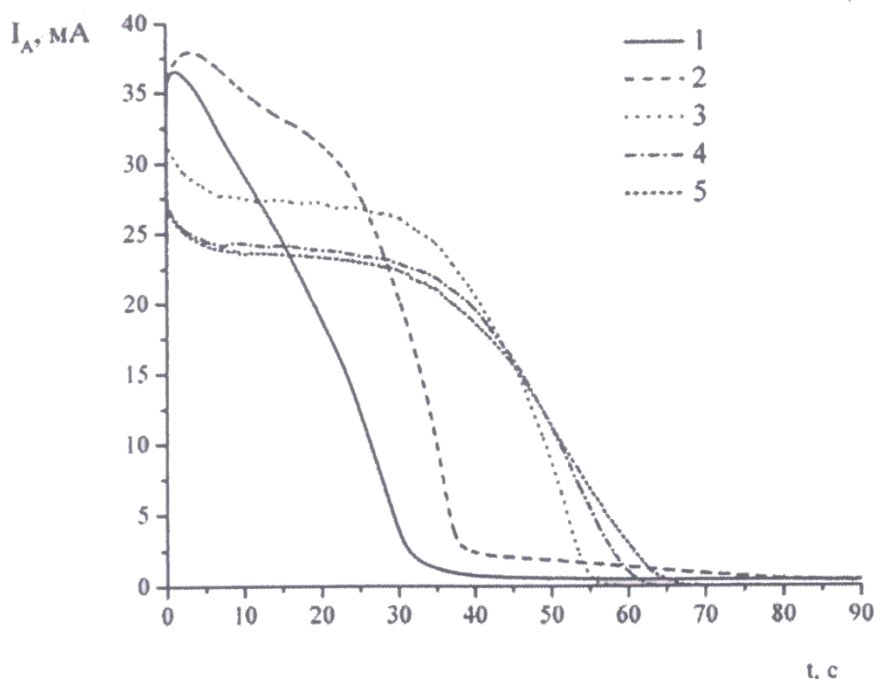
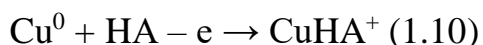
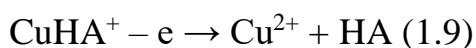


Рисунок 1.34 – Хроноамперограми анодного розчинення осадів, отриманих у розчині 0,1 М CuSO_4 , 1 М H_2SO_4 та 0,05 М акрилової кислоти при $i_k, \text{ mA/cm}^2$: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8;

Згодом за допомогою ІЧ-спектроскопії було встановлено [68], що осад отриманий при електроосадженні сульфатнокислих розчинів Cu^{2+} у присутності акриламід у або акрилової кислоти в своєму складі містив π -комплекс Cu^+ з аніонною формою добавки.

В роботі [69] вивчався вплив акрилонітрилу, акриламід у, акрилової та малеїнової кислоти на процес електрокристалізації міді із сульфатнокислих електролітів (рис. 1.35). Було встановлено, що в залежності від структури добавки розряд Cu^+ відбувався або за ЕСЕ-механізмом (акрилова кислота, акриламід), або за ЕЕ-механізму (акрилонітрил, малеїнова кислота).

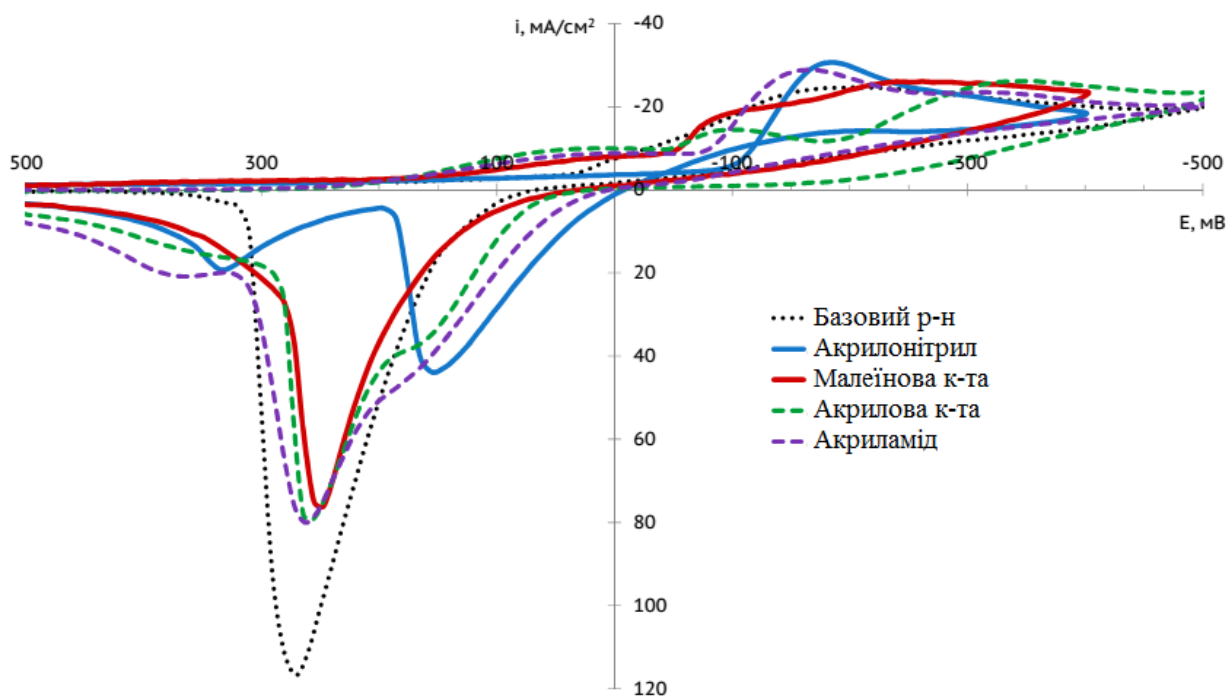


Рисунок 1.35 – Циклічні вольтамперні криві, виміряні на платиновому електроді ($V = 100 \text{ мВ/с}$) в розчині $0,1 \text{ М CuSO}_4$, $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ в присутності деяких органічних сполук ($C = 0,2 \text{ М}$)

Було встановлено, що наявність подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку є необхідною, але не достатньою умовою для утворення проміжних π -комплексів Cu^+ з органічними лігандами. Другим важливим фактором є присутність в олефінових сполуках функціональної групи, здатної утримувати іони Cu^{2+} , оскільки останні не утворюють π -комплексів априорі. Крім того, автори зазначають про необхідність

реалізації стеричного фактору – положення в просторі іону Cu^{2+} , який в ході електролізу стає Cu^+ , де для останнього повинен бути забезпечений контакт з подвійним $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом добавки. Тільки в такому випадку стає можливим замикання циклу та утворення стійкого π -комплексу, як наприклад, для акриламідом (рис. 1.36).

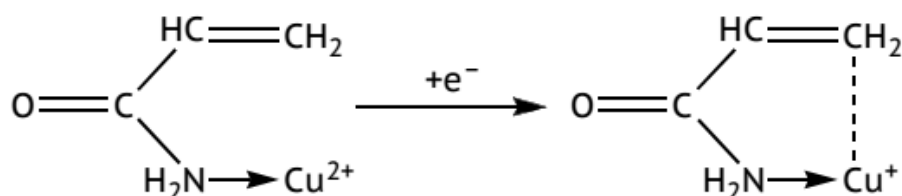


Рисунок 1.36 – Утворення π -комплексу в процесі електровідновлення σ -комплексів Cu^{2+} з акриламідом

1.5 Постановка задачі дослідження

Аналізуючи результати літературних джерел, можна зробити висновок, що більшість π -комплексів Cu^+ з ненасиченими органічними сполуками електрохімічно або препаративно виділялись з неводних розчинів. Необхідною умовою для утворення таких π -комплексів із розчинів є наявність одночасно π -зв'язку ($\text{Cu}^+(\text{C}=\text{C})$) та σ -зв'язку Cu^+ з аніоном галогеніду. Детально досліджувалась геометрична структура синтезованих кристалічних π -комплексів Cu^+ з різноманітними олефіновими сполуками та приведені характеристики їх кристалічної ґратки з зазначенням міжатомних відстаней зв'язків, але при цьому недостатньо вивчена ефективність та особливості електронної будови таких зв'язків. В літературі було зазначено, що за рахунок $d\pi$ - π -взаємодії вінільного фрагменту більшості олефінових сполук з іонами Cu^+ утворюються відносно стабільні проміжні продукти електровідновлення іонів Cu^{2+} , але їх геометрична та електронна будова не достатньо досліджена. Існує обмежене коло робіт про утворення π -комплексів Cu^+ у водних розчинах, які є

перспективними для практичного використання, зокрема як антисептиків або інших бактерицидних препаратів.

Одним із сучасних методів дослідження будови та реакційної здатності органометалевих сполук є квантово-хімічне моделювання. При цьому, певного успіху та прогресу можна досягти, поєднуючи результати квантово-хімічних розрахунків з даними експериментальних методів. В цьому аспекті важливим є виявлення умов перебігу реакцій за участі π -комплексів Cu^+ для оптимізації хімічного та електрохімічного їх синтезу. Цікавим є використання електрохімічної реакції $\text{Cu}^{2+} + e + L \rightarrow [\text{Cu}^+L]$ або $\text{Cu}^0 - e + L \rightarrow [\text{Cu}^+L]$.

Тому метою даної роботи було дослідження взаємодії атомів Купруму у всіх ступенях окислення (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+}), з органічними ненасиченими кислотами (малеїнова, фумарова та акрилова) у водному середовищі та прогнозування на цій основі маршрутів реакції електрохімічного синтезу π -комплексів та складу продуктів. Експериментам передувало квантово-хімічне моделювання об'єктів дослідження.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА РОЗРАХУНКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Квантово-хімічне моделювання

Квантово-хімічне моделювання досить широко використовується для дослідження вірогідних механізмів хімічних реакцій та дає уявлення про електронну та геометричну будову стійких та проміжних структур. Дослідження виконувалися шляхом проведення квантово-хімічних розрахунків з використанням програмного забезпечення: Gaussian 09 [70], AIM2000 [71], Chemcraft 1.8 [72] та GaussView 5.0 [73].

Gaussian призначений для розрахунку структури і властивостей молекулярних систем різної розмірності; виділяється широким спектром реалізованих квантово-хімічних методів розрахунків, високою ефективністю і зручним інтерфейсом користувача. Даний функціонал дозволяє розраховувати електронну енергію, структуру молекул, частоти та їх коливання, а також різноманітні властивості молекул як в газовій фазі, так і під впливом середовища, а також надає можливість дослідження систем як в основному стані, так і в збуджених станах [74]. Молекулярні моделі, розраховані в Gaussian, можуть бути застосовані до нестабільних структур, які важко або неможливо спостерігати експериментально. В даній дисертаційній роботі був обраний пакет програм Gaussian, оскільки він володіє широким спектром вбудованих методів та зручне керування процесом розрахунку. Головним завданням, яке ставилось перед цим програмним пакетом, був розрахунок енергетичних та геометричних параметрів, розподіл електронної густини та графічних молекулярних орбіталей. Серед недоліків даного програмного пакету слід виділити відносно низьку швидкість роботи, а також високі вимоги, які вимагаються до апаратного забезпечення. Для роботи програмного пакету Gaussian необхідно задати вхідне завдання у вигляді текстового файлу певної структури.

Створення початкового вхідного файлу здійснювалось в програмі ChemCraft 1.8, де описувалась топологія системи та визначалися декартові координати кожного атома в системі. Потім визначалися методи розрахунку, базисні набори для опису атомів, DFT-функціонал для врахування кореляційних ефектів, сольватаційні методи для врахування впливу розчинника, а також встановлення величини градієнту, при досягненні якої розрахунок припинявся та встановлення максимально допустимого числа ітерацій на випадок циклічної осциляції параметрів системи [75]. Після визначення методів і параметрів розрахунку, задавалася мультиплетність системи M (2.1):

$$M = 2 \cdot S + 1 \quad (2.1)$$

де S – сума спінів всіх електронів в системі. Цей параметр безпосередньо впливає на енергію молекулярних орбіталей, і як наслідок – на розподіл електронної густини і структурні характеристики системи. Ці всі параметри враховувалися за допомогою програмного забезпечення розробленого в даній дисертаційній роботі (п. 2.1.3), де обиралась конкретна методика розрахунку (оптимізація комплексів або лігандів, та їх QAIM-аналіз[76]).

Програма GaussView 5.0 використовувалась для візуалізації граничних молекулярних орбіталей та розрахункового інфрачервоного спектру. Програма AIM2000 використовувалась для аналізу розподілу електронної густини в рамках квантової теорії «Атомів в молекулах» (QAIM) з метою встановлення характеру міжмолекулярного зв'язування в досліджуваних комплексних сполуках (п. 2.1.2).

2.1.1 Оптимізація, розрахунки енергетичних ефектів реакцій

В якості розрахункового методу використовувався необмежений метод Хартрі-Фока (UHF). Для отримання кінцевих значень енергій розрахунки проводилися з використанням теорії функціоналу густини (DFT). Який дозволяє описувати електронну густину як лінійну комбінація базисних функцій (2.2) [77]:

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.2)$$

В якості основного DFT-функціоналу був використаний градієнт-скорегований гібридний метод B3LYP [78, 79], який включає в себе п'ять функціоналів: обмінні функціонали Becke, Slater та Хартрі-Фока, а також кореляційні функціонали LYP та VWN5. Також додатково були проведені порівняльні розрахунки з використанням DFT функціоналу M06-2X [80].

При виконанні даної дисертаційної роботи, для розрахунків модельних комплексних сполук були обрані два типи базисів: для опису атомів Купруму базисний набір Wachters+f [81], а для опису атомів, що входять до складу лігандів (атоми Карбону, Оксигену, Гідрогену та Нітрогену) – 6-311G(d, p) [82 – 84].

Базисний набір 6-311G(d, p) відноситься до валентно-розщеплених базисів типу Попла, в якому для опису орбіталей остову використовуються шість примітивних гаусових функцій (GTO), з яких чотири функції описують валентні s-орбіталі, а інші три описують p-орбіталі. Базисний набір 6-311G(d, p) має тричі розщеплену валентну оболонку (triple zeta), в якому внутрішня оболонка (1s-електрони в атомах першого і другого періодів) описується як лінійна комбінація шести GTO, у той час як валентна оболонка описується трьома функціями. Одна з них є суперпозицією трьох примітивних функцій, а дві інші складаються з однієї (3,1,1).

Базисний набір Wachters+f є вдосконаленим варіантом базису 6-31G++G(d, p), який використовується для оптимізації комплексних систем які включають в себе перехідні метали третього періоду Sc–Cu. Wachters+f є двічі валентно-розщепленим повноелектронним базисним набором, який включає в себе поляризаційні та дифузійні поправки.

Оскільки в роботі моделювалися реакції, що перебігають у водному розчині, то повний аналіз механізму їх перебігу повинен враховувати вплив сольватаційних ефектів. Ці ефекти враховувались двома шляхами. Спочатку для всіх досліджуваних систем моделювалась перша сольватна оболонка, в якій

молекули води безпосередньо взаємодіяли з атомом-комплексоутворювачем (тобто іонами Купруму) $[Cu^z(H_2O)_n(L)]$, де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері, z – заряд атому Купруму, а L – ліганд органічної кислоти. Потім повна електронна енергія в процесі оптимізації на кожному ітераційному кроці SCF уточнювалась за допомогою моделі поляризаційного континуума Томасі (PCM) [85, 86], або сольватаційної моделі на основі густини SMD [87]. PCM-метод розміщує розчинену речовину в порожнину, утворену при перетині сфер з центрами в кожному атомі розчинника. PCM враховує електростатичну взаємодію з навколишнім середовищем. Для цього використовують електростатичний потенціал розчиненої речовини, який індукує «уявний заряд на поверхні», яка, в свою чергу, розбивається на частинки, на яких розраховується заряд та відповідний внесок в градієнт. Крім того, ця процедура розрахунку передбачає не тільки розрахунок електростатичної взаємодії речовини з уявним зарядом поверхні, а також кавітаційної енергії (енергії утворення порожнин), внесків в дисперсію та відштовхування в вільну енергію сольватації. Також додатково були проведені порівняльні розрахунки з використанням сольватаційного методу SMD, який заснований на квантово-механічній густині заряду молекули розчиненої речовини, при взаємодії з континуальним дескриптором розчинника. SMD є досить універсальною моделлю сольватації, оскільки може застосовуватись до будь-якої зарядженої або незарядженої розчиненої речовини в будь-якому розчиннику або рідкому середовищі, для якого відомі кілька ключових дескрипторів (зокрема, діелектрична проникність, показник заломлення, об'ємний поверхневий натяг, кислотність та параметри основності).

У даній роботі були проведені наступні розрахунки σ - та π -комплексів Купруму з деякими ненасиченими органічними лігандами:

- 1) Моделювання та оптимізація геометрії комплексних сполук
- 2) Розрахунки енергетичних ефектів реакцій комплексоутворення, гідратації та електронних переходів.
- 3) Розрахунки енергій зв'язування $Cu^{z+}-(C=C)$ - та $Cu^{z+}-(H_2O)$ -фрагментів.

4) Розрахунки розподілу граничних молекулярних орбіталей досліджуваних комплексних сполук.

В процесі оптимізації на кожній n -ній ітерації розраховувалася взаємодія всіх компонентів системи (тобто взаємодія кожного електрону з кожним електроном та ядрами в системі в рамках наближення UHF) і в результаті чого визначалася її повна електронна енергія (E). Потім розраховувався градієнт енергії (2.3) за допомогою якого визначався напрямок та кількісне значення на яке необхідно змінити позиції всіх атомів в системі, щоб на наступній ітерації енергія системи зменшилася.

$$Grad = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) E, \quad (2.3)$$

І так відбувалося до тих пір, поки градієнт енергії не дорівнював нулю. Це і було критерієм того, що система досягла глобального мінімуму енергії. Слід зазначити, що чим менше значення градієнту енергії тим ближче система до мінімуму енергії, і тим повільніше цей градієнт енергії наближається до нуля. В цьому випадку важливо обрати оптимальне значення градієнту енергії між вибором затрат машинного часу (і його доцільність для конкретної системи) та недостатньою точністю розрахунку. Якщо обране значення градієнту енергії виявиться занадто великим, отриманий стан не буде достатньо оптимізованим, але якщо це значення буде занадто мале, це може призвести до марної витрати машинного часу. В даній роботі в процесі оптимізації траплялися випадки, коли система мала вузькі та близько розташовані між собою локальні мінімуми енергії, що не давало змоги знайти оптимальний мінімум енергії. Для вирішення цієї проблеми використовувалися більш точні алгоритми оптимізації, в яких зменшувалося значення градієнту енергії та способи його пошуку. Розрахунок повної електронної енергії системи в процесі оптимізації був здійснений за допомогою процедури самоузгодженого поля (SCF). Таким чином, на кожному кроці ітерації проводився пошук оптимального розподілу електронної густини

для фіксованого розташування ядер. Для більшості систем був використаний стандартний метод SCF, у випадку помилки збіжності, використовувався покращений метод квадратичної збіжності (конвергенції) SCF=QC [88].

Після успішної оптимізації комплексних сполук проводився розрахунок ефективного заряду на всіх атомах в системі та аналіз заселеності, який включав наступні стадії:

- 1) Визначення типу симетрії молекулярних орбіталей (МО);
- 2) Визначення енергії зайнятих та вакантних МО;
- 3) Побудова матриці внесків електронної та спінової густини на атомах;
- 4) Визначення зарядів та спінової густини на атомах;

Після знаходження оптимальної системи проводився розрахунок коливальних частот нормальних коливань інфрачервоного спектру системи [89]. За результатами будувався Гессіан (матриця других похідних енергії від відповідних геометричних параметрів). Це дозволило розрахувати термодинамічні правки до загальної електронної енергії та підтвердити стан (точки екстремумів на ППЕ) комплексних систем. Ознакою коректного завершення програми була обов'язкова фінальна фраза, з інформацією про витрачений машинний час. Критерієм того, що система досягла глобального мінімуму енергії була відсутність в системі уявних (негативних) частот коливань (які характерні для нестійких та перехідних станів системи).

Для розрахунків енергетичних ефектів реакцій комплексоутворення, процесів окиснення та відновлення комплексів, як основний порівняльний енергетичний параметр була обрана сума повної електронної енергії (електронно-ядерна енергія) системи (розрахованої в результаті оптимізації геометрії за допомогою процедури SCF) та корекційної поправки нульових коливань (отриманої в результаті розрахунку коливального спектру), в Gaussian позначається як «Sum of electronic and zero-point Energies». Енергія Гібса (Sum of electronic and thermal Free Energies) для систем, які досліджувались в роботі має найвище значення енергії, ентальпія (Sum of electronic and thermal Enthalpies) –

найнижче, а «Sum of electronic and zero-point Energies» завжди займає проміжне значення [90].

2.1.2 Розрахунок критичних точок за допомогою QAIM

Розрахунок розподілу електронної густини виконувався за методом QTAİM. В цьому методі електронна густина задавала скалярне поле в тривимірному просторі, яке може бути охарактеризоване його сукупністю екстремальних точок (ліній, поверхонь, особливих точок і т. д) [91]. Цей підхід дозволив проаналізувати особливості розподілу зарядової густини в міжмолекулярній області для комплексних систем. Так максимальне значення електронної густини досягається в точках де знаходяться ядра. Для з'ясування топології електронної густини (тобто функції $\rho(r)$) був використаний градієнт електронної густини [92]:

$$\frac{dr}{ds} = \nabla \rho(x, y, z) \quad (2.4)$$

де s – параметр, який визначає криву $r = r(s)$. Точка, де розв'язок диференційного рівняння (2.4) дорівнює нулю, називається критичною точкою (КТ). Тип КТ обумовлюється знаками власних значень матриці Гессе:

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{pmatrix} \cdot \rho(r) \quad (2.5)$$

Власні значення матриці (2.5) визначають тип КТ, і записуються $-(\omega, \lambda)$, де ω – ранг матриці (число ненульових власних значень), а λ – сигнатура (алгебраїчна сума знаків власних значень). Для енергетично стабільних конфігурацій ядер (коли сили, що діють на ядра, дорівнюють нулю) критичні точки в молекулі мають ранг три; КТ з $\omega < 3$ є виродженні та нестійкі. В цьому

випадку незначна зміна електронної густини, що викликає зміщення ядер, призводить або до зникнення КТ, або до її біфуркації на стійкі критичні точки з $\omega = 3$.

При негативних значеннях всіх власних значень матриці $A(r_c)$ критична точка відповідає локальному максимуму $\rho(r)$, а при позитивних значеннях – локальному мінімуму. Таким чином, КТ типу $(3, -3)$ відповідає локальному максимуму електронної густини (положенням ядер). КТ типу $(3, +1)$ відповідає локальному мінімуму електронної густини (утворення циклу), КТ типу $(3, +3)$ – утворення полієдричної структури. Найважливішу роль у структурі відіграє КТ типу $(3, -1)$, оскільки вона виступає індикатором хімічного зв'язку [76], і представляє собою сідлову точку, яка знаходиться між двома максимумами електронної густини (тобто атомами) (рис. 2.1а, рис. 2.1б) [93].

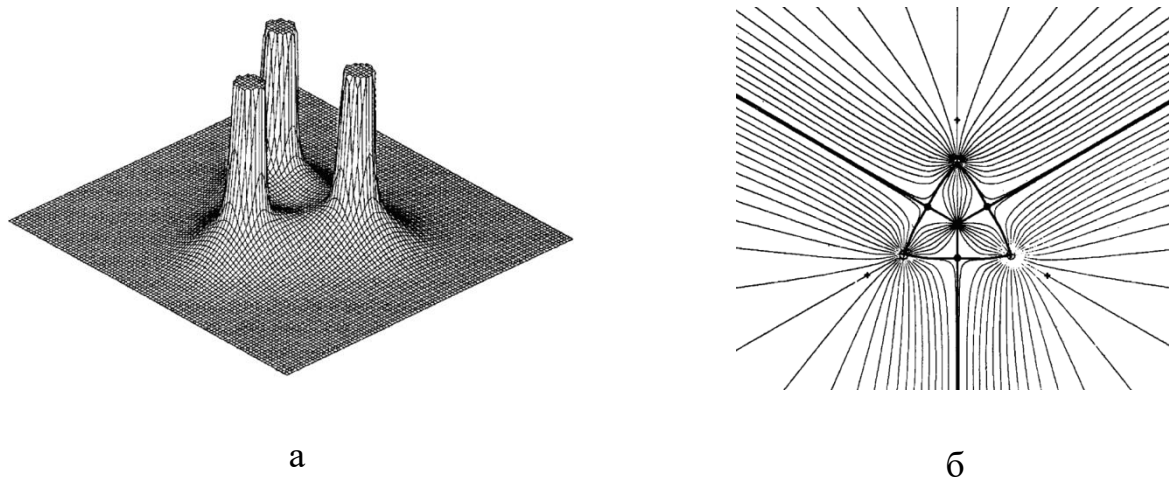


Рисунок 2.1 – Розподіл електронної густини на прикладі трьохатомної системи: а – 3d-площина, б – 2d-площина

В програмі AIM2000 визначалася густина потенційної енергії у відповідній критичній точці типу $(3, -1)$, а потім за допомогою рівняння Еспінози визначалася енергія зв'язування [94]:

$$E_b = 0,5 \cdot v(r) \cdot 2625,5$$

де E_b – енергія міжатомної взаємодії (кДж/моль), $v(r)$ – густина потенціальної енергії, 2625,5 – коефіцієнт перерахунку Хартрі в кДж/моль.

2.1.3 Авторське програмне забезпечення для прискорення процесу моделювання

У процесі роботи було помічено, що підготовчий процес моделювання цих π -комплексів займав велику кількість часу та мав декілька підготовчих етапів, і одним із найдовшим таким етапом була робота з вхідними файлами, у яких необхідно було у відповідну ділянку прописувати методику розрахунку, в інші ділянки файлу прописувати базисні набори для кожного типу атома, а також вказувати заряд та мультиплетність системи. В зв'язку з цим були розроблені програми які допомогли в декілька разів прискорити процес моделювання та аналіз розрахунків [95, 96].

Розробка всього програмного забезпечення була виконана на платформі .NET Framework з використанням мови програмування C#. Frontent-частина програми виконана на базі технології WinForms Applications. Перша програма дозволяє працювати з вхідними файлам створеними в програмі ChemCraft v1.8. Такий зовнішній вигляд має програма з відкритим вхідним файлом на прикладі етанолу (рис. 2.2):

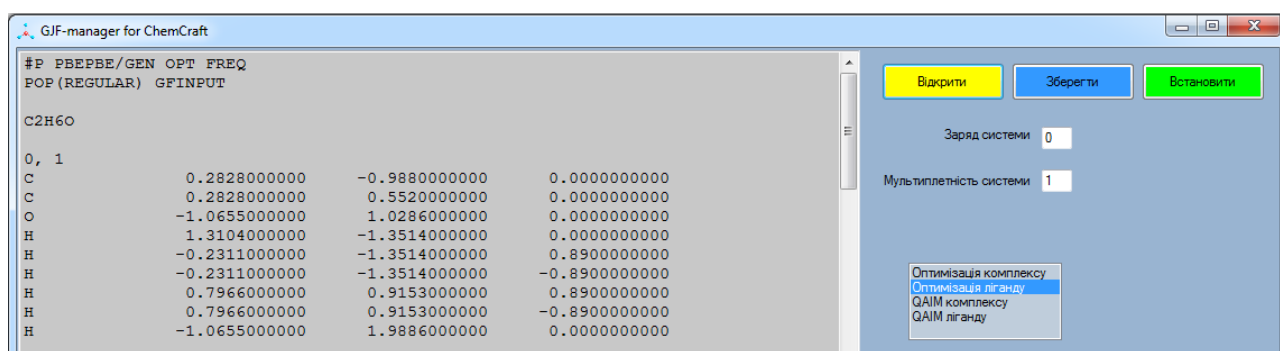


Рисунок 2.2 – Робоча панель розробленої програми

Для створення файлу готового для розрахунку в Gaussian достатньо вказати заряд та мультиплетність системи, а також обрати один із запропонованих 4-х методів: оптимізація (геометрії системи) та QTAİM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) для комплексу або органічного ліганду, який входить до складу цього комплексу. Кожний запропонований метод в програмі представляє собою цілий

набір квантово-хімічних методів розрахунку. Оптимізація комплексів та лігандів відбувається на рівні DFT з використанням гібридного функціоналу B3LYP. Розчинник враховується за допомогою моделі поляризаційного континууму Томасі (PCM). Атоми Купруму описуються базисним набором Wachters+f. Всі інші атоми описуються базисним набором 6-311G(d, p). Після успішної оптимізації геометрії системи розраховується коливальний спектр (freq=noraman), за допомогою якого можна визначити термодинамічні параметри системи. Кожний метод в програмі включає свій набір методів розрахунку (на прикладі комплексу Купруму з органічною кислотою та окремо для молекули органічної кислоти) (рис. 2.3).

# opt ub3lyp/gen freq=noraman scrf=(pcm,solvent=water) guess=mix CuC4H4O4	Оптимізація комплексу Оптимізація ліганду QAİM комплексу QAİM ліганду
# ub3lyp/gen output=wfn 6d 10f density=current scrf=(pcm,solvent=water) CuC4H4O4	Оптимізація комплексу Оптимізація ліганду QAİM комплексу QAİM ліганду
# opt ub3lyp/6-311g(d,p) freq=noraman scrf=(pcm,solvent=water) C4H4O4	Оптимізація комплексу Оптимізація ліганду QAİM комплексу QAİM ліганду
# ub3lyp/6-311G(d,p) output=wfn 6d 10f density=current scrf=(pcm,solvent=water) C4H4O4	Оптимізація комплексу Оптимізація ліганду QAİM комплексу QAİM ліганду

Рисунок 2.3 – Вибір методів розрахунку в програмі

Також слід зазначити, що при створенні файлів за QTAİM методикою в кінці файлу додається запис з назвою wfn-файлу, який використовується для аналізу розподілу електронної густини в таких програмах як AIM2000, AIMall та Multiwfn.

Після успішного розрахунку в Gaussian, отримаємо уже вихідний або так званий output-файл, який містить велику кількість інформації, з якої найбільшу цінність для даної дисертаційної роботи представляють термодинамічні параметри, зокрема «Sum of electronic and zero-point Energies». Пошук цієї інформації також займає деякий час, тому була створена програма, яка автоматично та швидко знаходить цю інформацію, виводячи на екран (рис. 2.4) та автоматично додаючи в буфер обміну «Sum of electronic and zero-point

Для побудови графіків функцію із рис. 2.5 перезаписували для рН, за якою вже будувались графічні залежності (рис. 2.6).

$$\varphi_{MA}(k_{MA_1}, k_{MA_2}, pH) := f_{MA}(H, k_{MA_1}, k_{MA_2}) \text{ substitute, } H = 10^{-pH} \rightarrow \left(\frac{\frac{10^{2 \cdot pH} \cdot k_{MA_1} \cdot k_{MA_2}}{10^{pH} \cdot k_{MA_1} + 10^{2 \cdot pH} \cdot k_{MA_1} \cdot k_{MA_2} + 1}}{10^{pH} \cdot k_{MA_1}} \right) \cdot \left(\frac{1}{10^{pH} \cdot k_{MA_1} + 10^{2 \cdot pH} \cdot k_{MA_1} \cdot k_{MA_2} + 1}} \right)$$

Рисунок 2.6 – Функція розподілу можливих форм малеїнової кислоти від рівня рН

Потім задавали рівняння та константи стійкості для різних форм комплексів Cu^+ та константи дисоціації кислот H_2M та H_2F (рис. 2.7). Константи дисоціації H_2M та H_2F були взяті з роботи [97], а константи стійкості комплексів Cu^+ – з роботи [59].

$$\begin{aligned} & \text{Given} \\ & k_{Cu_1} = \frac{\alpha_{Cu} \cdot \alpha_{H_2M}}{\alpha_{CuH_2M}} \quad k_{Cu_2} = \frac{\alpha_{Cu} \cdot \alpha_{HM}}{\alpha_{CuHM}} \quad k_{Cu_3} = \frac{\alpha_{Cu} \cdot \alpha_M}{\alpha_{CuM}} \\ & \alpha_{CuH_2M} + \alpha_{CuHM} + \alpha_{CuM} + \alpha_{Cu} = 1 \\ & k_{MA_2} := 10^{-6.23} = 5.888 \times 10^{-7} \quad k_{MA_1} := 10^{-1.92} = 0.012 \\ & k_{Cu_1} := (2.3 \cdot 10^3)^{-1} = 4.348 \times 10^{-4} \quad k_{Cu_2} := (1.11 \cdot 10^4)^{-1} = 9.009 \times 10^{-5} \\ & k_{Cu_3} := (2.8 \cdot 10^4)^{-1} = 3.571 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Рисунок 2.7 – Блок Given з рівняннями та константами стійкості/дисоціації

Потім розраховувались функції, які описували розподіл можливих форм кислот H_2M та H_2F та відповідні комплексів Cu^+ у їх складі (рис. 2.8).

$$\begin{array}{l|l}
 f(\text{pH}) := \text{Find}(\alpha_{\text{CuH}_2\text{M}}, \alpha_{\text{CuHM}}, \alpha_{\text{CuM}}, \alpha_{\text{Cu}}) & \begin{array}{l}
 \text{substitute}, \alpha_{\text{M}} = f_{\text{MA}}(\text{H}, k_{\text{MA}_1}, k_{\text{MA}_2})_1 \\
 \text{substitute}, \alpha_{\text{HM}} = f_{\text{MA}}(\text{H}, k_{\text{MA}_1}, k_{\text{MA}_2})_2 \\
 \text{substitute}, \alpha_{\text{H}_2\text{M}} = f_{\text{MA}}(\text{H}, k_{\text{MA}_1}, k_{\text{MA}_2})_3 \\
 \text{substitute}, \text{H} = 10^{-\text{pH}} \\
 \text{simplify}
 \end{array} \\
 \alpha_{\text{CuH}_2\text{M}}(\text{pH}) := f(\text{pH})_1 & \alpha_{\text{CuHM}}(\text{pH}) := f(\text{pH})_2 \\
 \alpha_{\text{CuM}}(\text{pH}) := f(\text{pH})_3 & \alpha_{\text{Cu}}(\text{pH}) := f(\text{pH})_4 \\
 \alpha_{\text{M}}(\text{pH}) := \varphi_{\text{MA}}(k_{\text{MA}_1}, k_{\text{MA}_2}, \text{pH})_1 & \\
 \alpha_{\text{HM}}(\text{pH}) := \varphi_{\text{MA}}(k_{\text{MA}_1}, k_{\text{MA}_2}, \text{pH})_2 & \\
 \text{pH} := 0, 0.01 \dots 12 &
 \end{array}$$

Рисунок 2.8 – Функції розподілу можливих форм кислоти та комплексу Cu^+

2.3 Дослідження складу та властивостей мідьорганічних порошків

2.3.1 Фізико-хімічні методи

Для визначення гранулометричного складу одержаних мікропорошків застосовували дисперсійний аналіз за методом Цурюпи [98]. Седиментацію порошків проводили у воді, густина суспензії становила $0,998 \text{ г/см}^3$, а в'язкість – $1,004 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Седиментаційні криві лінеаризували у координатах τ/m від t . Потім розраховували диференціальні криві розподілу частинок, а також мінімальний, максимальний і найбільш імовірний радіуси.

Термічний аналіз отриманих мікропорошків проводили на установці DERIVATOGRAPH 1000 (MOM, Угорщина) з фіксацією TG- та DTA-залежностей. Еталон – Al_2O_3 . Швидкість розгортки температури $10 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ у діапазоні від $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Спектри поглинання розчинів, які містили комплекси Купруму, вимірювались за допомогою однохвильового спектрофотометру СФ-46.

Для ідентифікації складу мідьорганічного мікропорошку використовували ІЧ-спектроскопію, виконану на установці Perkin Elmer spectrumone FT-IR. Проба аналізувалась у формі порошку.

Кислотність розчинів коректувалася лугом NaOH (1 М) та контролювалася іономіром EB-74.

Електрохімічні та вольтамперометричні вимірювання проводили з використанням потенціостату ПИ-50-1 з програматором ПР-8. В якості допоміжного електроду використовувалася платинова пластинка. Електродні потенціали вимірювалися відносно насиченого хлоридсрібного електроду порівняння.

2.3.2 Дослідження морфології осадів

Морфологію отриманих осадів досліджували методом електронної сканувальної мікроскопії. Використані мікроскопи РЕМ-106І та НІТАСНІ SU5000, останній оснащений мікроаналізатором для проведення енергодисперсійної спектроскопії. Оскільки у разі дослідження металорганічного порошку виходило розмите зображення, для нього, з метою отримання якісного зображення, був застосований метод маскового напилення золота на установці LeicaEMACE200. Елементний склад частинок визначався методом енергодисперсійної спектроскопії. Атоми Гідрогену у цьому методі аналізу не визначаються.

2.3.3 Матеріали, реактиви та умовні позначення

Розчини для аналізів готували на дистильованій воді з використанням $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , NaOH, марки х.ч, малеїнової та фумарової кислот марки ч.д.а. Розчини для проведення вольтамперометричних досліджень готували на бідистильованій воді.

У роботі для всіх речовин були прийняті умовні позначення: молекулярна малеїнова кислота – H_2M , її депротоновані форми, аніони – HM^- , M^{2-} . Для фумарової кислоти, відповідно – H_2F , HF^- , F^{2-} . Для акрилової кислоти – HA , A^- . Позначення у верхньому індексі комплексів або кластерів $[^m]$ та $[^{bi}]$ – монодентатна та бідентатна координація органічного ліганду. Позначення π - та σ -відповідають типу превалюючої координації у комплексі. Тобто у роботі π -комплекс вважається тим комплексом, який має в своєму складі π -зв'язок Купруму з органічною кислотою, навіть якщо цей же ліганд паралельно утворює і σ -зв'язок з Купрумом. Водночас, σ -комплексом вважається той, який має у своєму складі лише σ -зв'язки з органічним лігандом.

РОЗДІЛ 3

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ

3.1 Комплекси іонів Cu^{2+}

З літературних джерел відомо, що іони Cu^{2+} з органічними кислотами у водному розчині утворюють σ -ацидоаквакомплекси [99–101]. Для цих комплексів Cu^{2+} визначені константи стійкості та встановлена кристалічна будова у твердій фазі, але не має чітких уявлень про їх геометричну та електронну будову у водному розчині. Розуміння будови та енергетики цих комплексів з іонами Cu^{2+} саме у водному розчині дає змогу встановити можливі шляхи їх відновлення та трансформації до відповідних π -комплексів Cu^+ та Cu^0 .

H_2M в різних дисоційованих формах з іонами Cu^{2+} утворює монолігандні $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{M}^{2-})]$ [102] та білігандні комплекси [103] $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{M}^{2-})_2]$, (де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері), за монодентатною так і за бідентатною координацією. HA та H_2F утворює лише монодентатні комплекси.

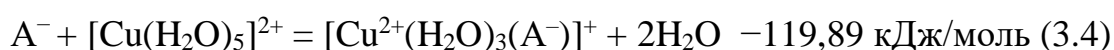
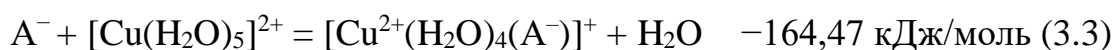
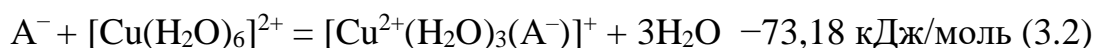
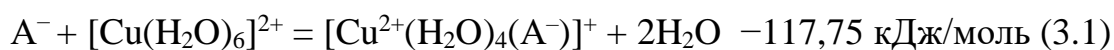
У табл. 3.1 представленні результати розрахунків електронної енергії кластерів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{4-n}$, а також розподіл заряду на центральному атомі і лігандах у комплексах $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$, де L – HM^- , M^{2-} , HF^- , F^{2-} , A^- . З представлених даних видно, що комплекси Cu^{2+} з H_2M , H_2F або HA в різних депротонованих формах в якості ліганду досить гідратовані і можуть утримувати у внутрішній координаційній сфері до чотирьох молекул води [104].

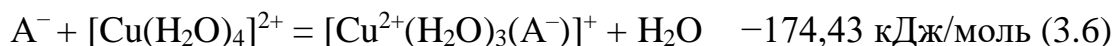
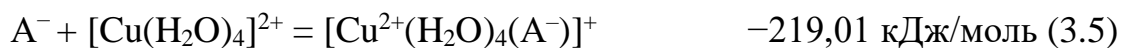
Було показано, що дисоційовані за першим та другим ступенем молекули кислот є більш енергетично вигідними в якості ліганду внутрішньої координаційної оболонки іонів Купруму(II) ніж в молекулярній формі. Крім того, комплекси в молекулярній формі кислот H_2M , H_2F , HA мають позитивне значення енергії системи, тому не утворюються взагалі. H_2F , на відміну від свого цис-ізомерного аналогу H_2M , з іонами Cu^{2+} утворює лише монодентатні комплекси.

Таблиця 3.1 – Електронні енергії кластерів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{4-n}$ та розподіл заряду на центральному атомі і лігандах

№	Кластер	$-E$, Хартрі	$q(\text{Cu}^{2+})$	$q(\text{H}_2\text{O})$	$q(\text{L})$
1	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mHM}^-)(\text{H}_2\text{O})_4]$	2401,331820	0,782	0,679	-0,462
2	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mHM}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	2401,316062	0,843	0,595	-0,439
3	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mHM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	2401,292724	0,759	0,432	-0,190
4	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mHM}^-)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$	2401,256510	0,767	0,266	-0,032
5	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mHM}^-)](\text{H}_2\text{O})_4$	2401,203328	0,960	—	0,039
6	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mM}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_4]$	2400,871151	0,742	0,644	-1,386
7	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mM}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	2400,856013	0,804	0,558	-1,362
8	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mM}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	2400,824466	0,814	0,410	-1,225
9	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mM}^{2-})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$	2400,806006	0,420	0,226	-0,644
10	$[\text{Cu}^{2+}(\text{mM}^{2-})](\text{H}_2\text{O})_4$	2400,765453	0,621	—	-0,622
11	$[\text{Cu}^{2+}(\text{biM}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	2400,882346	0,733	0,478	-1,212
12	$[\text{Cu}^{2+}(\text{biM}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	2400,870631	0,771	0,378	-1,148
13	$[\text{Cu}^{2+}(\text{biM}^{2-})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$	2400,843381	0,778	0,225	-1,003
14	$[\text{Cu}^{2+}(\text{biM}^{2-})](\text{H}_2\text{O})_4$	2400,802771	0,883	—	-0,884
15	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)(\text{H}_2\text{O})_4]$	2401,331821	0,804	0,683	-0,487
16	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	2401,316999	0,853	0,601	-0,455
17	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	2401,283286	0,895	0,460	-0,356
18	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$	2401,258342	0,781	0,268	-0,048
19	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)](\text{H}_2\text{O})_4$	2401,204112	0,983	—	0,016
20	$[\text{Cu}^{2+}(\text{F}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_4]$	2400,879152	0,778	0,648	-1,427
21	$[\text{Cu}^{2+}(\text{F}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	2400,864074	0,826	0,572	-1,398
22	$[\text{Cu}^{2+}(\text{F}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	2400,831770	0,845	0,428	-1,273
23	$[\text{Cu}^{2+}(\text{F}^{2-})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$	2400,808971	0,354	0,225	-0,578
24	$[\text{Cu}^{2+}(\text{F}^{2-})](\text{H}_2\text{O})_4$	2400,763843	0,556	—	-0,556
25	$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)(\text{H}_2\text{O})_4]$	2212,721535	0,793	0,657	-0,450
26	$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	2212,704556	0,841	0,589	-0,431
27	$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	2212,671010	0,878	0,470	-0,348
28	$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$	2212,649444	0,770	0,263	-0,024
29	$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)](\text{H}_2\text{O})_4$	2212,596356	0,962	—	0,039

Була проаналізована енергетика реакцій утворення аквакомплексів Купруму(II) з аніонами акрилової кислоти, з яких виділені найбільш вірогідні:





За енергетикою реакцій утворення акрилатних аквакомплексів Cu^{2+} видно (3.1), (3.3), (3.5), що найбільш вірогідними у розчині є $[Cu^{2+}(H_2O)_4(A^-)]^+$.

Енергетика послідовного приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери фумаратних та малеїнатних комплексів Cu^{2+} має подібну залежність між собою для протонованих або за першим або за другим ступенем.

Молекули води у внутрішній координаційній сфері також стабілізують фумаратні та малеїнатні комплекси Cu^{2+} , про що свідчать більш низькі значення енергії системи (рис. 3.1).

Енергетика послідовного приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери комплексів Cu^{2+} з H_2F в різних протонованих формах носить коливальний характер. Для комплексів з HF^- енергетичний ефект приєднання 1-ої молекули води становить $-142,38$ кДж/моль. Приєднання 2-ої молекули води протікає зі значно меншим енергетичним ефектом ($-65,49$ кДж/моль), 3-тя та 4-та молекули води: $-88,51$ та $-38,91$ кДж/моль, відповідно.

Для комплексів з F^{2-} енергетичний ефект приєднання молекул води (ΔE) носить аналогічний характер, але має дещо менші значення ΔE ніж для HF^- коли приєднуються 1-ша та 2-га молекули води, а вже приєднання 3-ї та 4-ї молекули води протікає з досить близькими значеннями ΔE , різниця яких коливається в межах $0,68-3,70$ кДж/моль.

Для комплексів Cu^{2+} з H_2M енергетика приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери суттєво відрізняється ніж у відповідних комплексів з H_2F і для комплексів $[Cu^{2+}(^mHM^-)(H_2O)_n]$, $[Cu^{2+}(^{bi}M^{2-})(H_2O)_n]$, $[Cu^{2+}(^{bi}M^{2-})(H_2O)_2]$ ΔE зменшується поступово та має близький до лінійного характер. Але виняток становлять комплекси складу $[Cu^{2+}(^mM^{2-})(H_2O)]$, де ΔE має коливальний характер приєднання 1-ї та 3-ї молекули води $-106,47$ та $-82,82$ кДж/моль, відповідно. Для $[Cu^{2+}(^mHM^-)(H_2O)_n]$, $[Cu^{2+}(^{bi}HM^-)(H_2O)_n]$ та $[Cu^{2+}(^mM^{2-})(H_2O)_n]$ ΔE приєднання 4-ї молекули води мають досить близькі між собою

значення, різниця яких коливається в межах від 0,52 до 2,15 кДж/моль. Слід зазначити, що 4-та молекула води для комплексів загального складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{biM}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_4]$ не утримується у внутрішній координаційній сфері попри будь-які спроби оптимізації.

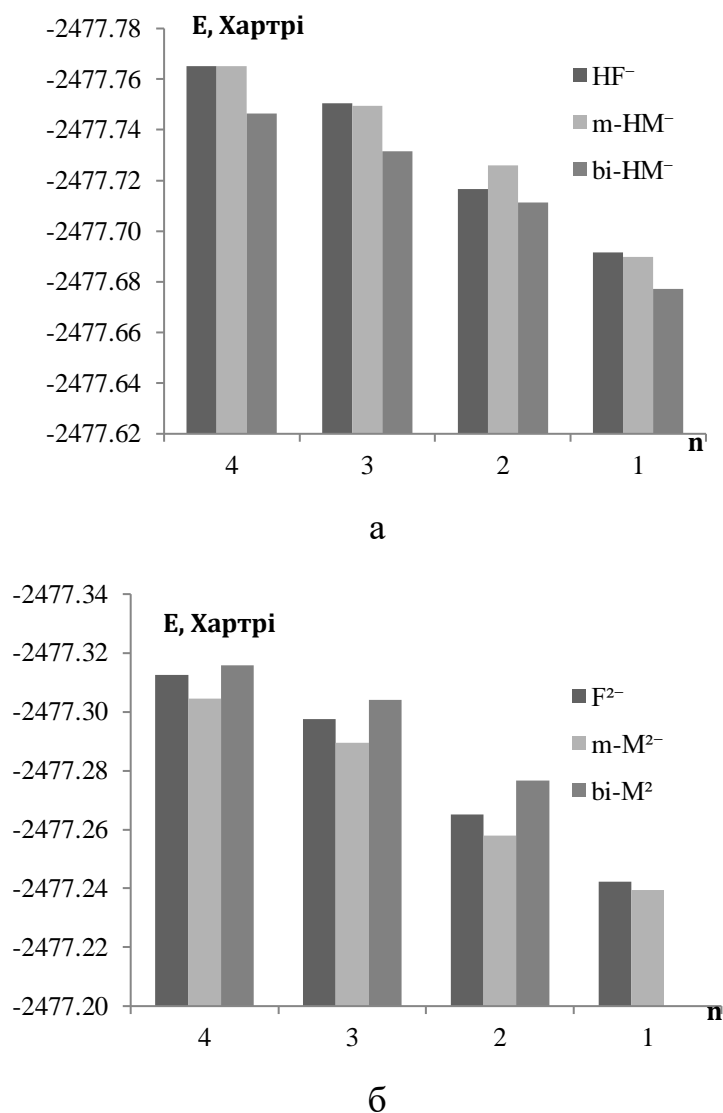
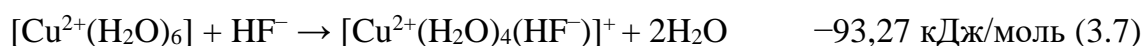
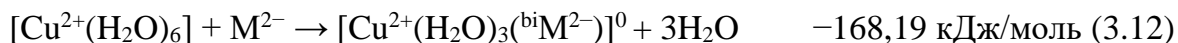
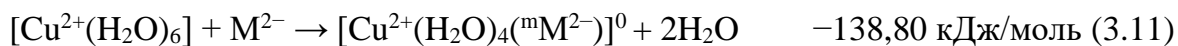
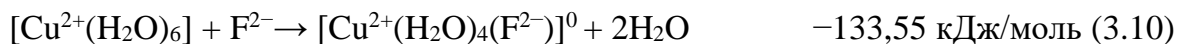


Рисунок 3.1 – Залежність енергії системи від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері для 1-го ступеня дисоціації кислот (а), та другого (б)

Найбільший енергетичний ефект утворення комплексів спостерігається для реакцій (3.7), (3.8), (3.10), (3.12) тобто у водному розчині більш вірогідно утворюються комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HF}^-)]^+$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{mHM}^-)]^+$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^{2-})]^+$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{biM}^{2-})]^+$.





Були проаналізовані особливості розподілу електронного заряду Малікену (табл. 3.1). Для усіх випадків поява 1-ої молекули води призводить до стрибкоподібного зменшення позитивного заряду на центральному атомі. Відзначимо, що такий стрибок помітно вищий для аквакомплексів Cu^{2+} з H_2F . У процесі приєднання 2-ої молекули води до комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^{2-})]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}^-)]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{mM}^{2-})]$ призводить до підвищення позитивного заряду центрального іона. Для комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{mNM}^-)]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{biNM}^-)]$ навпаки позитивний заряд центрального іона в процесі приєднання 2-ої молекули води зменшується, а у випадку $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{biM}^{2-})]$ взагалі майже не змінюється. Зі збільшенням гідратованості комплексів Cu^{2+} закономірним є збільшення негативного заряду на ліганді кислоти. Приєднання 3-ої молекули води у більшості випадках, окрім $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mNM}^-)]$, призводить до незначного зменшення позитивного заряду центрального іона. Приєднання 4-ої молекули води у всіх випадках призводить до деякого зменшення позитивного заряду центрального іона.

З табл. 3.1 також видно, що зі збільшенням кількості води у внутрішній координаційній сфері комплексу збільшується негативний заряд на органічних лігандах. В процесі приєднання 1-ої та 4-ої молекули води заряд органічного ліганду змінюється малопомітно, а для комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{mM}^{2-})]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{F}^{2-})]$ не змінюється взагалі. Досить помітно заряд органічного ліганду зсувається у бік негативних значень в процесі приєднання 2-ої молекули води.

Були проаналізовані енергії зв'язування для комплексів з депротонованими формами H_2M та H_2F [104, 105]. Іони Cu^{2+} можуть зв'язуватись як з однією, так із декількома атомами Оксигену, тому залежність енергії зв'язування $\text{Cu}^{2+}\text{--O}$ від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері має нелінійний

характер. Встановлено, що комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mHM}^-)]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{mHM}^-)]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{mHM}^-)]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{mM}^{2-})]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}^-)]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)]$ мають два зв'язки $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ з однією карбоксильною групою. З табл. 3.2 видно, що бідентатні комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{biHM}^-)]$ мають в 1,5–5 разів слабший σ -зв'язок $\text{Cu}^{2+}-(\text{O}\cdots\text{H})$ з недисоційованою карбоксильною групою. Як видно, бідентатні комплекси складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{biM}^{2-})]$ утворюють два σ -зв'язки з двома карбоксильними депротонованими групами, які мають майже однакові енергії зв'язування. Виняток становить комплекс $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{biM}^{2-})]$, у якого ця різниця складає близько 43 кДж/моль. У табл. 3.2 у дужках показано енергії зв'язування та між'ядерні відстані між іоном Cu^{2+} та другим атомом Оксигену першої карбоксильної групи, тобто показано два σ -зв'язки іону Cu^{2+} з двома атомами Оксигену однієї карбоксильної групи. Майже у всіх комплексах складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}]$ окрім бідентатної координації присутні водневі зв'язки між лігандами води внутрішньої координаційної сфери та депротонованими карбоксильними групами H_2M чи H_2F з енергіями від -79 до -116 кДж/моль. Найбільші значення енергій зв'язування водневих зв'язків характерні для повністю депротонованих форм лігандів H_2M чи H_2F .

Таблиця 3.2 – Енергії зв'язування та між'ядерні відстані $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ -зв'язків для комплексів Cu^{2+} з H_2M , H_2F , HA

Комплекс	$\text{Cu}^{2+}-\text{O}^1$		$\text{Cu}^{2+}-\text{O}^2$	
	$-E_{b1}$, кДж/моль	r_{b1} , Å	$-E_{b2}$, кДж/моль	r_{b1} , Å
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{mHM}^-)]$	175,29	1,94	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{mHM}^-)]$	185,18	1,92	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mHM}^-)]$	147,62 (148,46)	1,99 (1,99)	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{mHM}^-)]$	182,68 (133,51)	1,93 (2,01)	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{mHM}^-)]$	155,89 (157,46)	1,96 (1,96)	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{biHM}^-)]$	188,53	1,91	35,71	2,51
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{biHM}^-)]$	195,42	1,90	48,98	2,37
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{biHM}^-)]$	215,39	1,88	115,88	2,05

Продовження табл. 3.2

$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(^{\text{bi}}\text{HM}^-)]$	270,12	1,82	123,59	2,04
$[\text{Cu}^{2+}(^{\text{bi}}\text{HM}^-)]$	254,48	1,83	160,48	1,97
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(^{\text{m}}\text{M}^{2-})]$	183,67	1,93	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(^{\text{m}}\text{M}^{2-})]$	192,40	1,91	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(^{\text{m}}\text{M}^{2-})]$	257,69	1,84	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(^{\text{m}}\text{M}^{2-})]$	231,61	1,87	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(^{\text{m}}\text{M}^{2-})]$	135,74 (81,27)	2,03 (2,18)	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$	187,90	1,92	187,86	1,92
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$	202,74	1,90	202,95	1,90
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$	214,70	1,88	257,45	1,84
$[\text{Cu}^{2+}(^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$	270,07	1,83	270,13	1,83
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HF}^-)]$	171,26	1,94	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HF}^-)]$	183,10	1,92	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HF}^-)]$	242,62	1,85	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}^-)]$	137,96 (184,62)	2,00 (1,92)	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)]$	163,96 (161,17)	1,95 (1,95)	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^{2-})]$	179,17	1,93	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^{2-})]$	188,41	1,92	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F}^{2-})]$	245,49	1,85	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^{2-})]$	235,37	1,87	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{F}^{2-})]$	195,20	1,93	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{A}^-)]$	176,82	1,93	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{A}^-)]$	185,15	1,92	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{A}^-)]$	191,38	1,91	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{A}^-)]$	187,50 (139,91)	1,92 (1,99)	—	—
$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)]$	165,53 (165,47)	1,95 (1,95)	—	—

Для акрилатних комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{A}^-)]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{A}^-)]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{A}^-)]$ енергії зв'язування міжмолекулярних водневих зв'язків ($\text{COO}^- - \text{H}_2\text{O}$) мають близькі значення та становлять $-100,32$, $-98,93$, $-109,49$ кДж/моль. Комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{A}^-)]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)]$ утворюють по два зв'язки ($\text{Cu}^{2+} - \text{O}^1$) з

однією карбоксильною групою. Серед акрилатних комплексів найбільше значення енергії зв'язування ($\text{Cu}^{2+}\text{--O}$) $-191,38$ кДж/моль має комплекс $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{A}^-)]$, аналогічно комплексам які містять ліганди F^{2-} , HF^- та ${}^m\text{M}^{2-}$.

Чітко прослідковується тенденція, де зі ступенем дисоціації фумарової кислоти утворюються більш стійкі σ -зв'язки. Це, очевидно, пов'язано, з особливостями розподілу електронної густини (рис. 3.2) та малою кількістю або відсутністю σ -зв'язків молекул води з іоном $\text{Cu}(\text{II})$.

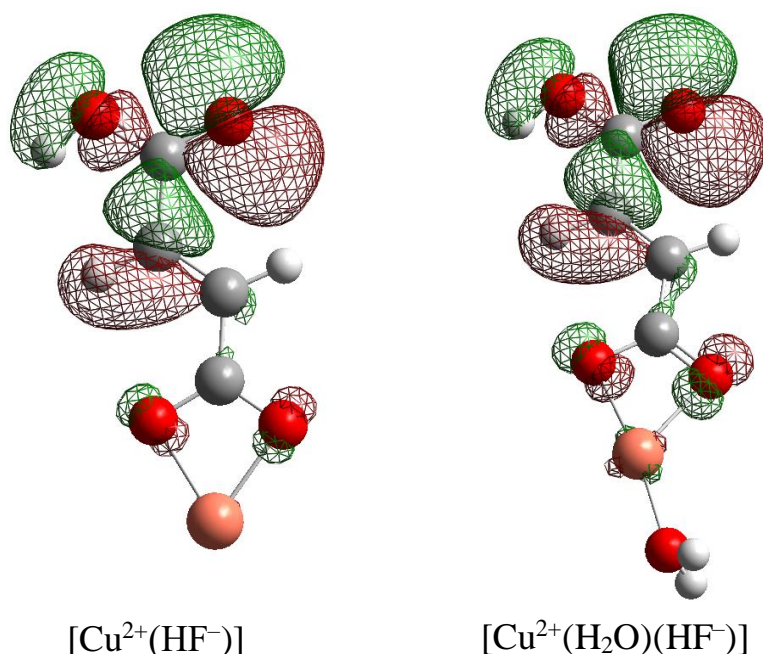


Рисунок 3.2 – Вищі зайняті орбіталі комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ з фумаровою кислотою, які утворюють два σ -зв'язки

Було встановлено, що H_2M здатна дещо краще зміщувати електронну густину на іон Cu^{2+} ніж H_2F , за сталої кількості атомів в системі, про що додатково свідчить підвищена енергія зв'язування ($\text{Cu}^{2+}\text{--OOC}$)-фрагменту комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4({}^m\text{HM}^-)]$, $-175,29$ кДж/моль по відношенню до $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HF}^-)]$, $-171,26$ кДж/моль. Дивлячись на те, що ця різниця незначна, подібна закономірність спостерігається і для інших комплексів Cu^{2+} з H_2M та H_2F .

Проводилось квантово-хімічне моделювання білігандних комплексів загального складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n({}^m\text{biM}^{2-})_2](\text{H}_2\text{O})_{(2-n)}$ [103]. Було встановлено, що у внутрішній координаційній сфері таких комплексів максимально можуть утримуватись до двох молекул води. Були порівнянні повні електронні енергії

системи в яких депротоновані молекули H_2M координувались моно- та бідентатно в різних комбінаціях (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Повні електронні енергії комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$

Координація	Комплекс	$-E$, Хартрі
bi, bi	$[\text{Cu}^{2+}(\text{bi}, \text{bi} \text{M}^{2-})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	2702,91254
m, bi	$[\text{Cu}^{2+}(\text{m} \text{M}^{2-})(\text{bi} \text{M}^{2-})](\text{H}_2\text{O})_2$	2702,89621
	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{m} \text{M}^{2-})(\text{bi} \text{M}^{2-})](\text{H}_2\text{O})$	2702,90985
	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{m} \text{M}^{2-})(\text{bi} \text{M}^{2-})]$	2702,93063
m, m	$[\text{Cu}^{2+}(\text{m}, \text{m} \text{M}^{2-})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	2702,87136
	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{m}, \text{m} \text{M}^{2-})_2](\text{H}_2\text{O})$	2702,89419
	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{m}, \text{m} \text{M}^{2-})_2]$	2702,91128

Для різних конфігурацій комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{bi}, \text{bi} \text{M}^{2-})_2](\text{H}_2\text{O})_2$, молекули води можуть знаходитись лише у зовнішній координаційній сфері. У всіх комплексів, в яких обидва ліганди M^{2-} координовані монодентатно, утворюються симетричні σ -зв'язки з іоном Cu^{2+} (рис. 3.3). Було показано, що комплекс складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{m} \text{M}^{2-})(\text{bi} \text{M}^{2-})]^{2-}$ є найстійкішим серед досліджуваних (рис. 3.4), про що свідчить найменше значення повної електронної енергії системи. Слід відмітити, що у всіх досліджуваних в білігандних комплексних сполуках молекули води у внутрішній координаційній сфері утворюють водневі зв'язки з аніонами M^{2-} і для комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{m} \text{M}^{2-})(\text{bi} \text{M}^{2-})]^{2-}$ вони становлять $-89,06$ та $-58,65$ кДж/моль.

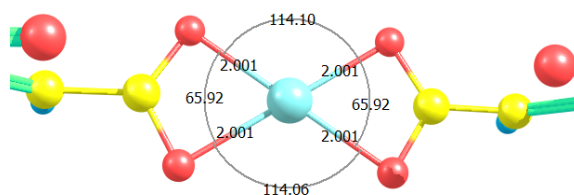


Рисунок 3.3 – Фрагмент комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{m}, \text{m} \text{M}^{2-})_2]^{2-}$

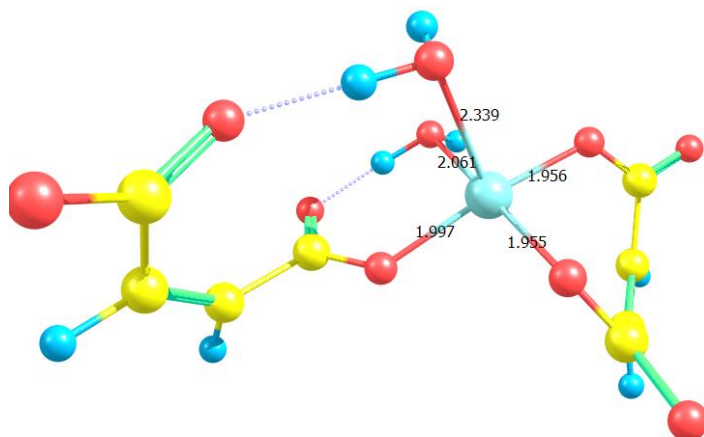
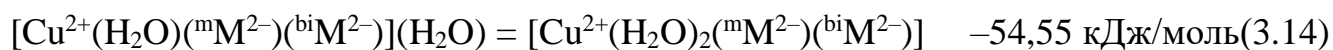


Рисунок 3.4 – Комплекс складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mM}^{2-})(\text{biM}^{2-})]^{2-}$

Було показано, що приєднання молекули води до внутрішньої координаційної сфери відбувається з деяким енергетичним ефектом:



Слід відзначити, що приєднання другої молекули води у внутрішню координаційну сферу (3.14) протікає з двічі більшим енергетичним ефектом, ніж приєднання першої. Було показано, що розподіл електронної густини для комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mM}^{2-})(\text{biM}^{2-})]$ на вищій зайнятій молекулярній орбіталі (рис. 3.5, а) зосереджений на монодентатно координованому ліганді H_2M , а нижча вакантна молекулярна орбіталь (рис. 3.5, б) зосереджена на бідентатно координованому ліганді H_2M .

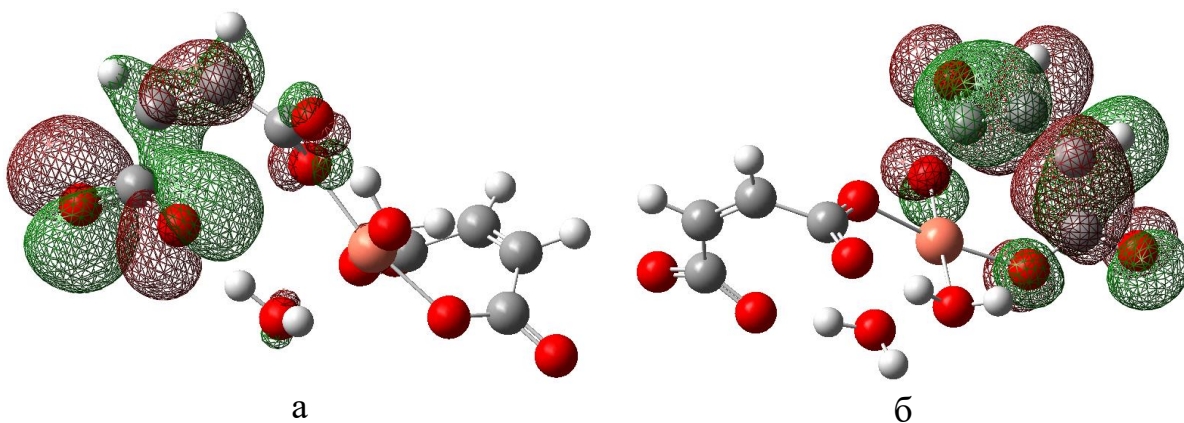


Рисунок 3.5 – ВЗМО (а) та НВМО (б) для комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mM}^{2-})(\text{biM}^{2-})]$

3.2 Комплекси іонів Cu^+

У табл. 3.4 представлені результати розрахунків електронної енергії кластерів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$ та розподіл заряду на центральному атомі та лігандах у комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$ [106, 107]. Як видно з наведених у табл. 3.4 даних, не всі з вихідних п'яти молекул води можуть потрапити до внутрішньої координаційної сфери. Для молекулярних форм лігандів та практично всіх аніонів характерним є зв'язування іонами Cu^+ до трьох молекул води. У випадку аніонів малеїнової кислоти максимальна кількість молекул води становить три, але при цьому не існує комплекс $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{M}^{2-})]$. Не утворюється також і π -комплекс складу $[\text{Cu}^+(\text{M}^{2-})]$. Він трансформується у σ -комплекс із координацією Cu^+ -іонів через атоми Оксигену карбоксильної групи.

Поява першої молекули води у внутрішній координаційній сфері комплексів Cu^+ з молекулярними формами кислот призводить до стрибкоподібного зменшення заряду на центральному атомі: $\Delta q(\text{Cu}^+)$ становить у присутності акрилової кислоти 0,253e, у присутності малеїнової кислоти – 0,200e, у присутності фумарової кислоти – 0,236e. Друга і третя молекула води мало змінюють $q(\text{Cu}^+)$. Закономірним є лише те, що при $n = 2$ спостерігається невелике зростання $q(\text{Cu}^+)$, а при $n = 3$ – невелике його зменшення. Відхилення в цілому вимірюється одиницями відсотків.

За присутності у внутрішній координаційній сфері аніонів A^- , HM^- і HF^- зменшення заряду центрального атома під дією першої молекули H_2O не настільки стрімке: $\Delta q(\text{Cu}^+)$ відповідно становлять 0,153e, 0,156e і 0,157e. Подальші зміни $\Delta q(\text{Cu}^+)$ при переході до $n = 2$ і $n = 3$ тут також незначні.

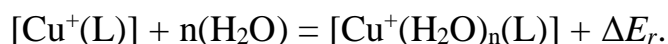
Донорні властивості молекул води проявляються у локалізації на них позитивного заряду, який мало змінюється при значній зміні вихідного заряду π -ліганду від 0 до $-2e$. Так, $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$ при переході від HA до A^- змінюється з 0,221e до 0,191e, при переході від H_2M до HM^- з 0,212e до 0,192e, при переході від H_2F до HF^- з 0,224e до 0,190e.

Для більшості π -комплексів Cu^+ з лігандами дисоційованими за першим ступенем характерне утворення одночасно π - та σ -зв'язків [108]. Вплив σ -зв'язків

(Cu^+-OH_2) на π -зв'язування ненасичених органічних кислот з іонами Купруму суттєво краще спостерігається при розгляді результатів розрахунку енергій взаємодії окремих атомів та величин міжатомних відстаней.

Виявилось (табл. 3.5), що положення іонів Cu^+ відносно sp^2 -гібридизованих атомів Карбону є симетричним в усіх структурах (водних та безводних) і, якщо розглядати лише міжатомні відстані (Cu^+-C_1) і (Cu^+-C_2), то можна прийти до логічного висновку про існування між ними ($d\pi$ - $p\pi$)-зв'язування. Так, у комплексі $[\text{Cu}^+(\text{HA})]$ (позиція № 10, табл. 3.5) величини $r_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ і $r_b(\text{Cu}^+-\text{C}_2)$ відрізняються всього на 0,015 Å. Ця різниця при появі у внутрішній координаційній сфері молекули води стає ще меншою і становить для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$ всього 0,004 Å. Однак топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини у вузлі ($-\text{C}_1-\text{Cu}^+-\text{C}_2-$) показав, що лише у двох випадках утворюються по два (Cu^+-C)-зв'язка: в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$ (позиція №6, табл. 2) і $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F}^{2-})]$ (позиція №27, табл. 3.5). У всіх інших комплексах Cu^+ -іон утворює сумісну молекулярну орбіталь лише з одним атомом подвійного ($\text{C}=\text{C}$)-зв'язку.

Використовуючи відомості табл. 3.4, ми розраховували величини сумарного енергетичного ефекту реакції приєднання молекул води до комплексу $[\text{Cu}^+(\text{L})]$:



Вона є різницею електронної енергії відповідних кластерів:

$$\Delta E_r = E\{[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}\} - E\{[\text{Cu}^+(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_5\}.$$

Таблиця 3.4 – Значення електронної енергії кластера і величини зарядів на іонах $\text{Cu}(\text{I})$, внутрішньосферних молекулах води та π -лігандах

№	Кластери	$-E$, Хартрі	$q(\text{Cu}^+)$	$q(\text{H}_2\text{O})$	$q(\text{L})$
1	$[\text{Cu}^+(\text{HA})](\text{H}_2\text{O})_5$	2289,66293	0,693	0,000	0,308
2	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})](\text{H}_2\text{O})_4$	2289,70971	0,440	0,221	0,339
3	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HA})](\text{H}_2\text{O})_3$	2289,73412	0,463	0,350	0,187
4	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HA})](\text{H}_2\text{O})_2$	2289,74667	0,429	0,434	0,143
5	$[\text{Cu}^+(\text{A}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	2289,61925	0,480	0,000	-0,481
6	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{A}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2289,65514	0,327	0,191	-0,518

Продовження табл. 3.4

7	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{A}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_2$	2289,67543	0,348	0,256	-0,604
8	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478,26631	0,673	0,000	0,327
9	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478,31031	0,473	0,212	0,315
10	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478,33878	0,489	0,344	0,168
11	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_2$	2478,35295	0,453	0,440	0,132
12	$[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	2478,23475	0,539	0,000	-0,539
13	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478,27199	0,383	0,192	-0,575
14	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_2$	2478,28580	0,355	0,294	-0,647
15	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})$	2478,30340	0,372	0,347	-0,720
16	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$	2478,18080	0,262	0,230	-1,490
17	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2$	2478,23547	0,257	0,245	-1,501
18	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478,26026	0,755	0,000	0,225
19	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478,30821	0,519	0,224	0,256
20	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478,33594	0,588	0,368	0,063
21	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_2$	2478,35232	0,517	0,454	0,030
22	$[\text{Cu}^+(\text{HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	2478,23210	0,561	0,000	-0,559
23	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478,26924	0,404	0,190	-0,596
24	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_2$	2478,28422	0,388	0,317	-0,705
25	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})$	2478,30405	0,394	0,347	-0,740
26	$[\text{Cu}^+(\text{F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	2478,16099	0,470	0,000	-1,470
27	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2478,19594	0,328	0,185	-1,512
28	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$	2478,22764	0,340	0,172	-1,513
29	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^{2-})](\text{H}_2\text{O}^+)_2$	2478,24054	0,292	0,251	-1,542

Як видно з рис. 3.6, вплив природи ліганду на ΔE_r не є визначальним. Більш суттєво впливає його заряд. Для порівняння на рис. 3.6. показано як змінюється енергетичний ефект реакції взаємодії Cu^+ -іонів лише з молекулами води. Звертає на себе увагу виокремлення поміж інших комплексів із двома молекулами води.

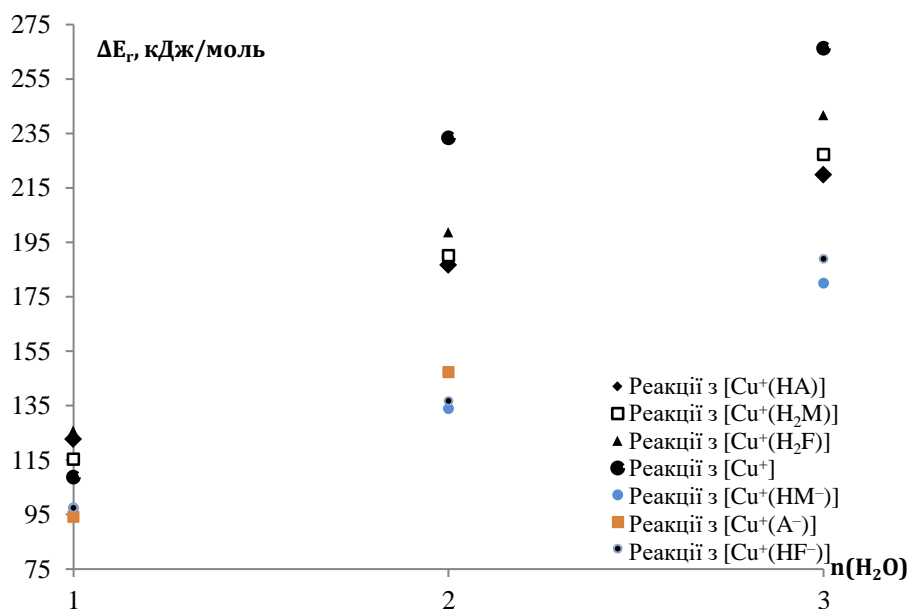


Рисунок 3.6 – Величини сумарного енергетичного ефекту приєднання молекул води до комплексів Cu^+

Це добре демонструє залежність енергетичного ефекту ступеневого приєднання молекул води $\Delta E_{r,n}$ від n , яка представлена на рис. 3.7. Величину $\Delta E_{r,n}$ розраховували як різницю енергій відповідних кластерів:

$$\Delta E_r = E\{[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{6-n}\} - E\{[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}\}.$$

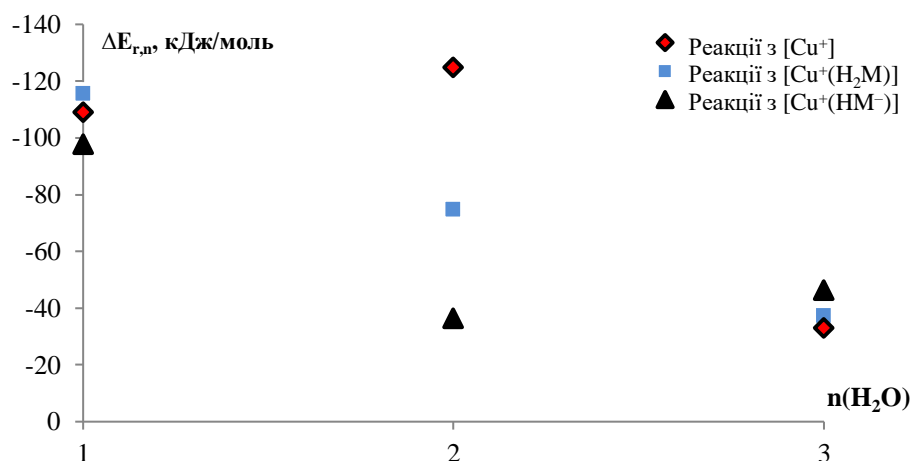


Рисунок 3.7 – Величини енергетичного ефекту ступеневого приєднання молекул води до комплексів Cu^+

З рис. 3.7 видно, що на енергетичний ефект приєднання першої і третьої молекул води до іонів Cu^+ майже не впливає не лише природа π -ліганда та його заряд, а й взагалі його присутність. У той самий час енергетичний ефект утворення комплексів із двома молекулами H_2O дуже сильно диференціюється. Вірогідно, аномально високе значення $\Delta E_{r,n}$ у комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2]$ пов'язане з їх симетричною лінійною структурою (рис. 3.8). Відхилення від цієї структури під дією π -ліганда призводить до значного зменшення $\Delta E_{r,2}$.

Окремої уваги заслуговує аналіз змін енергії (Cu^+-O) - та (Cu^+-C) -зв'язків у процесі формування аквакомплексів. Відомості щодо цих зв'язків представлені у табл. 3.5.

У процесі введення молекул води до внутрішньої координаційної сфери π -комплексів відбуваються наступні енергетичні зміни. Серед $\sigma(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$ -зв'язків має місце взаємний антагоністичний вплив: кожна наступна молекула води зменшує енергію попереднього $(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$ -зв'язку і, відчуючи в свою чергу зворотній вплив, утворює ще менш енергоємний зв'язок.

Таблиця 3.5 – Величини енергій деяких зв'язків в π -комплексах Cu^+ (E_b , кДж/моль) та міжатомних відстаней (r_b , Å)

№	π -комплекс	(Cu^+-C_1)		(Cu^+-C_2)		$(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$		
		$-E_b$	r_b	$-E_b$	r_b	$-E_{b,1}$	$-E_{b,2}$	$-E_{b,3}$
1	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HA})]$	130,9	2,066	—	2,079	116,9	108,0	61,4
2	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$	129,8	2,069	—	2,080	118,2	117,7	79,8
3	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{F})]$	128,2	2,071	—	2,090	122,2	120,8	73,1
4	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HA})]$	133,2	2,050	—	2,068	136,7	129,4	—
5	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})]$	135,6	2,042	—	2,075	146,3	136,4	—
6	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$	133,5	2,067	133,5	2,067	141,3	140,1	—
7	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$	131,1	2,084	—	2,088	183,3	—	—
8	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})]$	125,4	2,108	—	2,086	182,4	—	—
9	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{F})]$	130,3	2,086	—	2,087	186,6	—	—

Продовження табл. 3.5

10	$[\text{Cu}^+(\text{HA})]$	121,0	2,102	—	2,117	—	—	—
11	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})]$	95,5	2,154	—	2,274	—	—	—
12	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{F})]$	119,0	2,119	—	2,122	—	—	—
13	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$	122,4	2,079	—	2,112	123,5	106,5	68,9
14	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HF}^-)]$	121,8	2,073	—	2,104	134,6	113,7	59,7
15	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{A}^-)]$	132,5	2,051	—	2,086	137,8	127,5	—
16	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)]$	109,4	2,116	—	2,167	116,5	105,2	—
17	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HF}^-)]$	111,7	2,087	—	2,175	122,3	95,5	—
18	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{A}^-)]$	101,2	2,147	—	2,210	157,2	—	—
19	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$	99,1	2,115	—	2,299	156,9	—	—
20	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}^-)]$	35,6	2,533	—	3,296	158,5	—	—
21	$[\text{Cu}^+(\text{A}^-)]$	94,2	2,178	—	2,240	—	—	—
22	$[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$	92,6	2,139	—	2,356	—	—	—
23	$[\text{Cu}^+(\text{HF}^-)]$	88,7	2,171	—	2,306	—	—	—
24	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{M}^{2-})]$	124,8	2,087	—	2,119	118,2	95,5	63,7
25	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^{2-})]$	111,9	2,129	—	2,169	129,8	106,4	59,4
26	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{M}^{2-})]$	123,1	2,086	—	2,124	123,0	103,5	—
27	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F}^{2-})]$	125,9	2,098	127,2	2,101	143,2	137,4	—
28	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^{2-})]$	100,7	2,141	—	2,233	154,9	—	—
29	$[\text{Cu}^+(\text{F}^{2-})]$	98,1	2,154	—	2,246	—	—	—
30	$[\text{Cu}^+\text{H}_2\text{O}]$	—	—	—	—	172,8	—	—
31	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	—	—	—	194,3	194,3	—
32	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$	—	—	—	—	152,7	171,6	71,3

Так, при переході від $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$ до $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HA})]$ $E_{b,1}(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$, зменшується з $-183,3$ кДж/моль до $-136,7$ кДж/моль, а $E_{b,2}(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$ набуває ще меншого значення: $-129,4$ кДж/моль. Поява третьої молекули H_2O зменшує і $E_{b,1}(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$ до $-116,9$ кДж/моль, і $E_{b,2}(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$ до $108,0$ кДж/моль. А величина

$E_{b,3}(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$ стає взагалі втричі меншою ($-61,4$ кДж/моль) порівняно з вихідною для першої молекули води $E_{b,1}(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$.

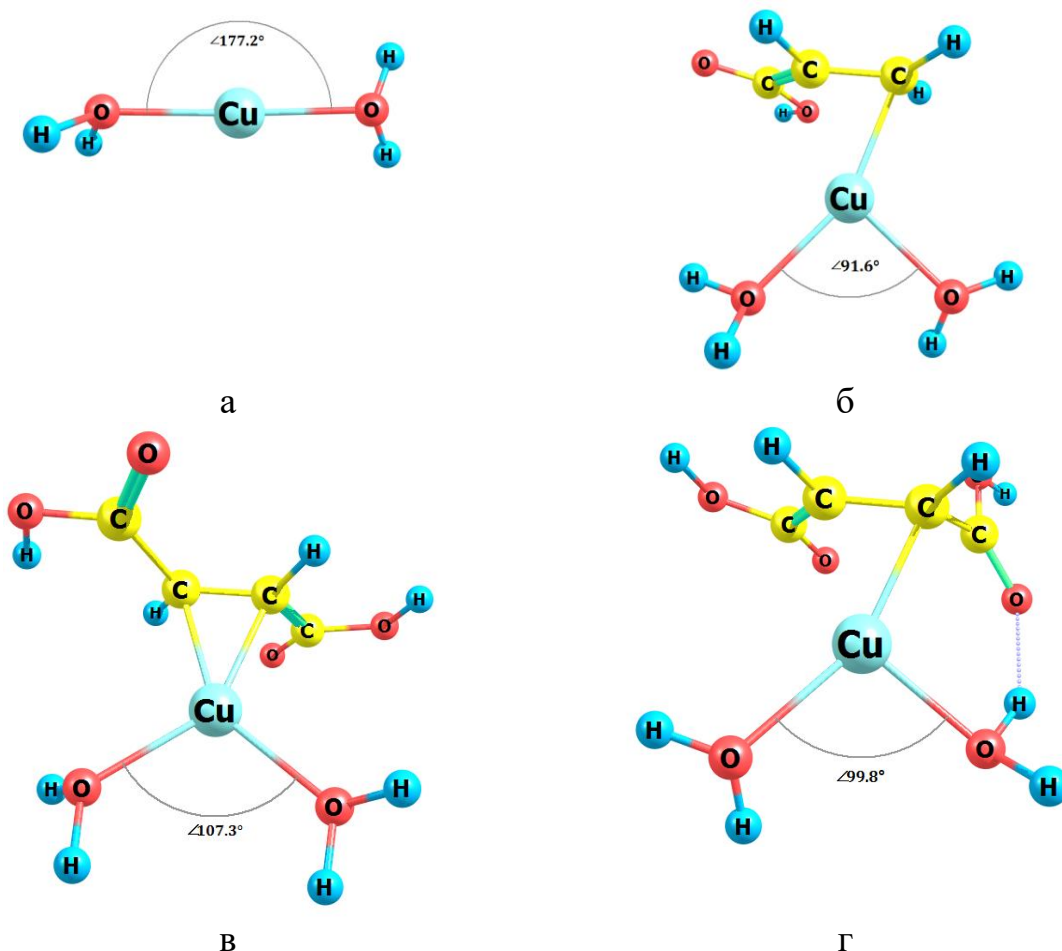


Рисунок 3.8 – Структура комплексів: а – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2]$, б – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HA})]$, в – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$, г – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})]$

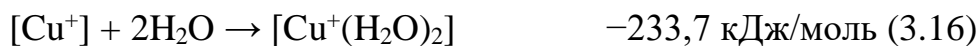
У комплексах з H_2M і H_2F спостерігається аналогічна картина. Природа ліганда та його заряд впливають лише на абсолютні значення величин $E_{b,n}(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$, а не на характер їхніх змін зі зміною n . У той самий час $\sigma(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$ -зв'язки синергічно діють на $\pi(\text{Cu}^+-\text{C})$ -зв'язок, збільшуючи його енергію. Це відноситься до першої і другої молекул H_2O . Зокрема, при введенні в акрилатний комплекс $[\text{Cu}^+(\text{HA})]$ першої молекули води $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ змінюється з $-121,0$ кДж/моль до $-131,1$ кДж/моль, при введенні другої – до $-133,2$ кДж/моль.

За появи третьої молекули води відбувається певне насичення. В комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HA})]$ енергія π -зв'язку стає співмірною з енергією комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$.

Характерно, що молекули води нівелюють різницю у величинах $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$, яка пов'язана з кількістю карбоксильних груп та геометрією кислоти. Якщо в безводних комплексах Cu^+ з HA , H_2M , H_2F $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ відповідно становить $-121,0$ кДж/моль, $-95,5$ кДж/моль і $-119,0$ кДж/моль, то при появі у внутрішній координаційній сфері першої молекули води: $-131,1$ кДж/моль, $-125,4$ кДж/моль і $-130,3$ кДж/моль, а при появі другої: $-133,2$ кДж/моль, $-135,6$ кДж/моль і $-133,5$ кДж/моль.

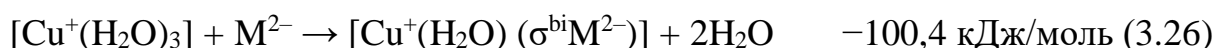
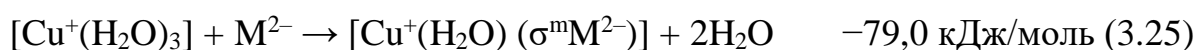
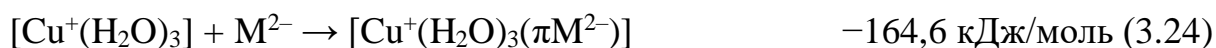
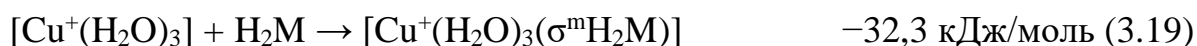
Необхідно відмітити також те, що ефективність (dп-рп)-зв'язування зменшується з появою заряду у лігандів. Так, у випадку H_2M перехід від молекулярної форми лігандів до дисоційованої за першим ступенем призводить у моноаквакомплексах до зменшення $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ на $26,4$ кДж/моль, у випадку H_2F – на $22,7$ кДж/моль, у випадку HA – на $29,9$ кДж/моль.

Було проведено квантово-хімічне моделювання реакцій приєднання іону Cu^+ у складі аквакомплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$ з H_2M [109] та H_2F [110] з утворенням відповідних σ - та π -комплексів, а також реакцій перетворення σ -комплексів в π -комплекси або навпаки. В якості аквакомплексу був обраний $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$ (3.17) оскільки в процесі оптимізації четверта молекула води не утримувалась у внутрішній координаційній сфері, а приєднання меншої кількості води до іону Cu^+ протікає з меншим енергетичним ефектом:



В результаті приєднання молекулярної форми H_2M до аквакомплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$ рівно вірогідно утворюються π -комплекс $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{H}_2\text{M})]$ (3.18) та монодентатний σ -комплекс $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma^m\text{H}_2\text{M})]$ (3.19). Приєднання дисоційованої за першим ступенем молекули HM^- протікає з перевагою на утворення π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HM}^-)]$ (3.21), при цьому паралельно може утворюватись і монодентатний σ -комплекс $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\sigma^m\text{HM}^-)]$ (3.22), але з меншою вірогідністю. Приєднання повністю дисоційованої молекули M^{2-} до аквакомплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$ з утворенням $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]$ протікає зі значним

енергетичним ефектом $-164,6$ кДж/моль (13). Така селективність викликана двома особливостями. По-перше, реакція протікає без відщеплення води з внутрішньої координаційної сфери, що вимагає додаткової енергії на розрив зв'язків $\text{Cu}^+-\text{H}_2\text{O}$. По друге всі молекули води у внутрішній координаційній сфері π -комплексу окрім зв'язків $\text{Cu}^+-\text{H}_2\text{O}$ додатково утворюють водневі зв'язки з дисоційованими карбоксильними групами (рис. 3.9). Слід зазначити, що π -комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{M}^{2-})]$ та $[\text{Cu}^+(\pi\text{M}^{2-})]$ не утворюються через відсутність вище наведених стабілізуючих факторів (натомість утворюються бідентатні σ -комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\sigma^b\text{M}^{2-})]$ та $[\text{Cu}^+(\sigma^b\text{M}^{2-})]$).



Було встановлено, що утворені σ -комплекси Cu^+ з H_2M не перетворюються у відповідні π -комплекси, оскільки енергетичні ефекти таких переходів не перевищують $-10,2$ кДж/моль, а у більшості випадків взагалі мають позитивні значення. Перехід π -комплексів у σ -комплекси можливий для більшості π -комплексів, з енергетичними ефектами, близько -30 кДж/моль і до $-54,4$ кДж/моль у випадку переходу $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$ у $[\text{Cu}^+(\sigma^{bi}\text{H}_2\text{M})]$. π -Комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{H}_2\text{M})]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{H}_2\text{M})]$ мали енергетичний ефект близько нуля, тобто системи даного складу зберігають свою структуру, без можливого руйнування $(d\pi-p\pi)$ -координації. Слід зазначити, що в даному дослідженні показаний лише термодинамічний фактор без врахування кінетичного фактору.

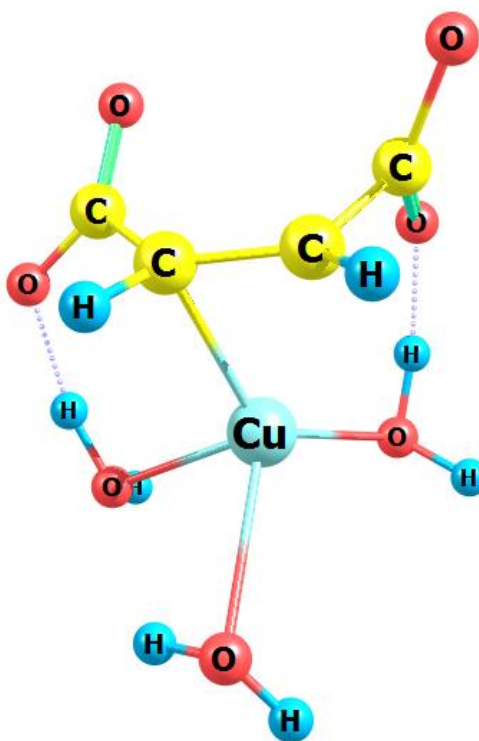
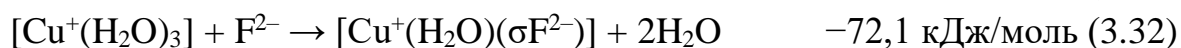
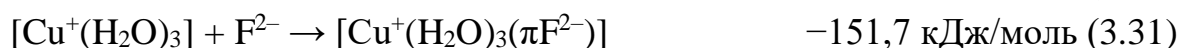
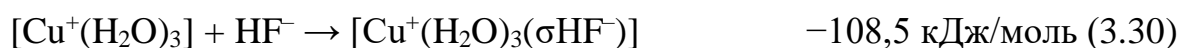
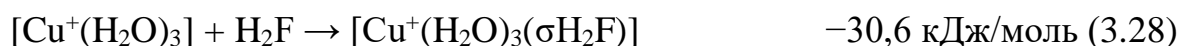
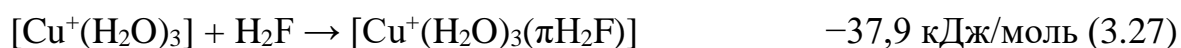


Рисунок 3.9 – Геометрія π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]$

Приєднання молекулярної форми H_2F до аквакомплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$ призводить до майже рівновірного утворення комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{H}_2\text{F})]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma\text{H}_2\text{F})]$ з невеликою перевагою у бік утворення π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{H}_2\text{F})]$. Внаслідок взаємодії дисоційованої за першим ступенем молекули HF^- з аквакомплексом $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$, підвищена вірогідність утворення σ -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma\text{HF}^-)]$ (3.30). З реакції (3.31) видно, що приєднання повністю дисоційованої молекули F^{2-} протікає з істотною перевагою у бік утворення π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{F}^{2-})]$, енергетичний ефект реакції якого на 79,6 кДж/моль більше, ніж за утворення $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma\text{F}^{2-})]$. Така велика різниця енергетичного ефекту пов'язана із розривом двох зв'язків $\text{Cu}^+-\text{H}_2\text{O}$.



Виконувалось порівняння PCM- та SMD-методів для розрахунків малеатних π -ацидоаквакомплексів іонів Cu^+ [111]. Результатом застосування обох методів (PCM та SMD) є висновок, що максимально може утримуватися у внутрішній координаційній сфері до трьох молекул води. Але, на відміну від PCM-метода, при використанні метода SMD можуть утворюватися також комплекси складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{M}^{2-})]$ та $[\text{Cu}^+(\pi\text{M}^{2-})(\text{H}_2\text{O})]$, де у випадку з PCM-методом відбувається перетворення π -комплексів на відповідні σ -комплекси $[\text{Cu}^+(\sigma\text{M}^{2-})]$ та $[\text{Cu}^+(\sigma\text{M}^{2-})(\text{H}_2\text{O})]$ в процесі оптимізації. Слід зазначити, що у методі SMD спостерігається помітно менша кількість водневих зв'язків між лігандами води у внутрішній координаційній сфері та карбоксильними групами ліганду M^{2-} , ніж при використанні методу PCM.

Різниця повної електронної енергії системи ($\Delta E_{\text{зpe}}$) між комплексами розрахованими в PCM та SMD методах зменшується зі збільшенням кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері. Тенденція зменшення $\Delta E_{\text{зpe}}$ спостерігається для всіх ступенів дисоціації органічного ліганду.

Були проаналізовані залежності повної електронної енергії системи комплексів від кількості лігандів води у внутрішній координаційній сфері оптимізованих за допомогою SMD та PCM методів для молекулярної (рис. 3.10) та дисоційованої за першим ступенем (рис. 3.11) форми органічного ліганду.

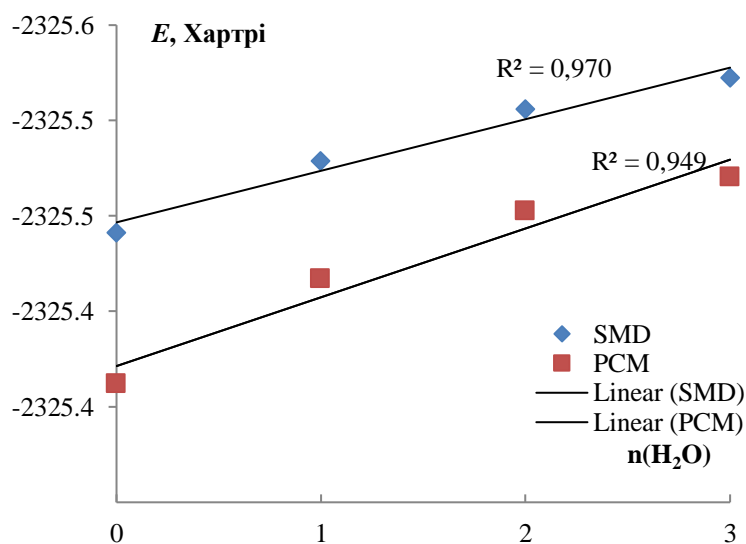


Рисунок 3.10 – Енергетична діаграма порівняння SMD- та PCM-методів для систем складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_n]$

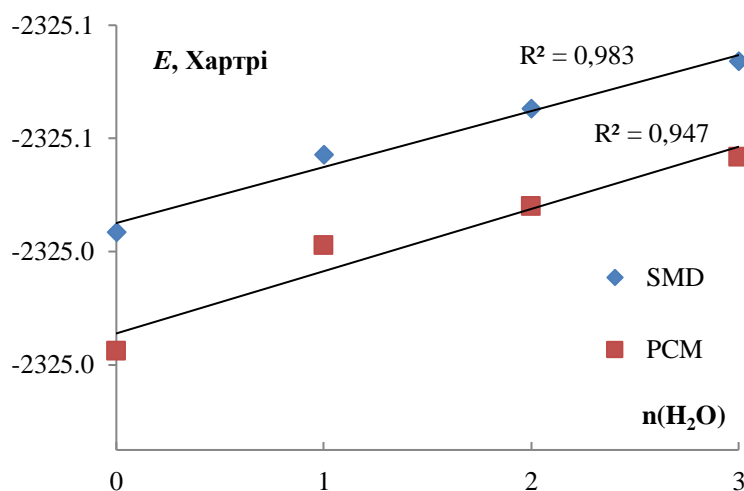


Рисунок 3.11 – Енергетична діаграма порівняння SMD- та PCM-методів для систем складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$

Було встановлено, що оптимізація комплексів здійснена за допомогою SMD-методу має більш лінійний характер, про що свідчать помітно більші значення коефіцієнтів детермінації.

Проводилось порівняння різних базисних наборів для іонів Cu^+ з малеїною кислотою у складі π -комплексу $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$ [112]. Розрахунки проводились на рівні DFT з використанням функціоналу B3LYP. Атоми малеїнової кислоти описувались за допомогою базисного набору 6-311G(d, p). Для атомів Купруму були використані 7 базисних наборів: 6-31G(d, p), 6-31+G(d, p), 6-31++G(d, p), 6-311G(d, p), 6-311+G(d, p), 6-311++G(d, p), Wachters+f. На рис. 3.12, а показана геометрія π -комплексу $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$ (рис. 3.12, а). В першу чергу слід зазначити суттєвий вплив сольватаційного середовища. При відсутності поляризаційної моделі PCM відбувається руйнування π -зв'язку і утворення бідентатного σ -комплексу (рис. 3.12, б). Тобто у газовій фазі π -комплекси $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$ не можуть існувати. Зміна базисних наборів суттєво не впливала на кінцеву геометрію оптимізованих комплексів. Таким чином, у всіх випадках утворювались бідентатні σ -комплекси $[\text{Cu}^+(\sigma\text{H}_2\text{M})]$.

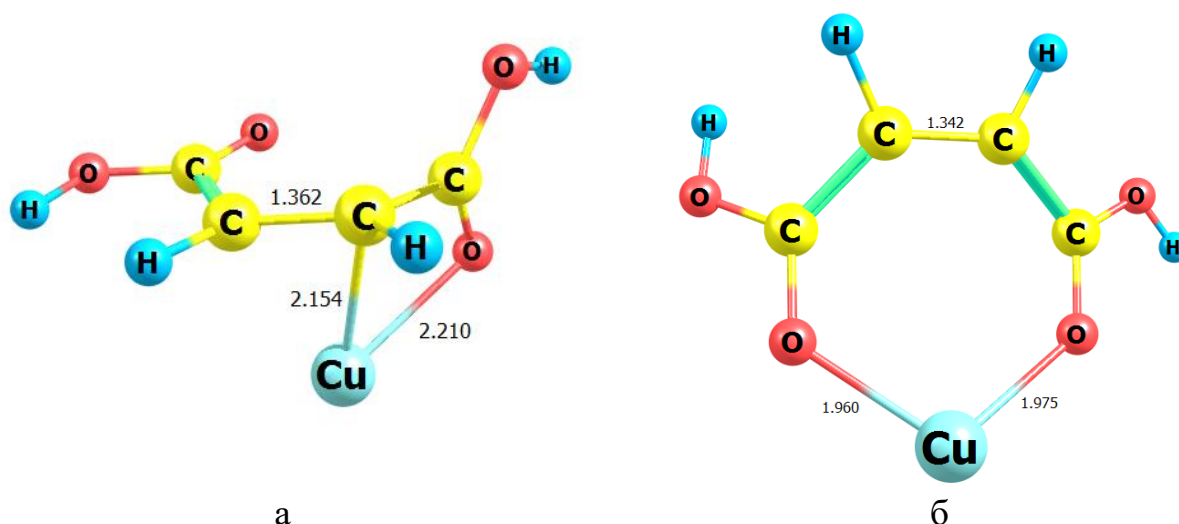


Рисунок 3.12 – а) $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$, базисний набір Wachters+f, з PCM; б) $[\text{Cu}^+(\sigma\text{H}_2\text{M})]$, базисний набір Wachters+f, без PCM

Результати квантово-хімічних розрахунків показали (табл. 3.6), що Wachters+f, 6-31++G(d, p) та 6-31+G(d, p) серед обраних базисних наборів мають найбільший час витраченого машинного часу. Слід зазначити, що вказаний час розрахунку має суто порівняльний характер, оскільки конфігурація комплектуючих обчислювального обладнання може суттєво відрізнятись.

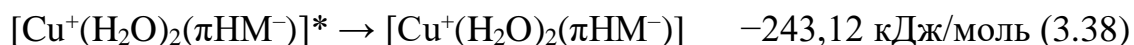
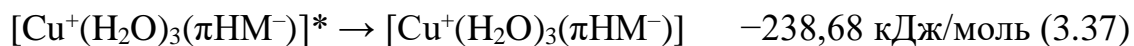
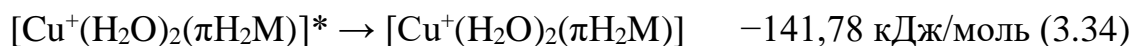
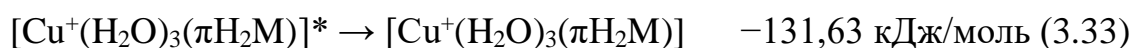
Таблиця 3.6 – Деякі параметри КХ розрахунків для $[\text{Cu}^+(\sigma\text{H}_2\text{M})]$

Базисний набір	$-E_{\text{SCF}}$, Хартрі	$q(\text{Cu}^+)$	Час розрахунку
6-31G(d, p)	2095,90549	0,674	1 год 9 хв 25 сек
6-31+G(d, p)	2095,98941	0,578	3 год 4 хв 55 сек
6-31++G(d, p)	2095,98941	0,578	3 год 4 хв 51 сек
6-311G(d, p)	2096,08313	0,848	1 год 2 хв 48 сек
6-311+G(d, p)	2096,14828	0,632	2 год 18 хв 53 сек
6-311++G(d, p)	2096,14828	0,632	2 год 19 хв 4 сек
Wachters+f	2096,11517	0,621	3 год 4 хв 29 сек

Найбільш точними виявились базисні набори Wachters+f, 6-311+G(d, p), 6-311++G(d, p). Досить суттєво підвищує точність розрахунку дифузійні функції (помічені +), різниця повної електронної енергії системи в перерахунку на моль речовини між 6-31G та 6-31+G становить 220,31 кДж/моль, а

між 6-311G та 6-311+G становить 171,05 кДж/моль. Встановлено, що додаткова дифузійна функція для атомів Гідрогену (++) не впливає на енергію системи.

Проводилась оцінка можливості протікання реакцій утворення π -комплексів іонів Cu^+ з H_2M , які супроводжуються внутрішніми електронними переходами в іонах Cu^+ . Також розглядалися особливості будови π -комплексів іонів Cu^+ з H_2M у триплетному стані [113]. Порівнювались системи в синглетному (основному) та збудженому (триплетному) станах, останні помічені астериском «*». Аналіз переходу триплетного в синглетний стан іонів Cu^+ в π -комплексах з H_2M показав, що цей процес протікає самовільно, через спарювання електронів на зовнішній 3d-орбіталі Cu^+ . Було встановлено, що з дисоційованою за першим ступенем молекулою NM^- в якості ліганду енергетичний ефект спарювання електронів в іонах Cu^+ є найбільшим. При цьому проглядається тенденція, де зі зменшенням кількості води у внутрішній координаційній сфері різниця енергетичного ефекту внутрішнього електронного переходу іонів Cu^+ між молекулярними та дисоційованими формами лігандів зменшується. Для дегідратованих π -комплексів (реакції 3.36 та 3.40) ця різниця близька до нуля.



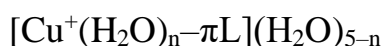
Виявилось, що для деяких π -комплексів H_2M з іонами Cu^+ в триплетному стані торсійний кут вуглецевого скелету H_2M в декілька десятків разів перевищував значення відносно π -комплексів з іонами Cu^+ в синглетному стані. Найбільше відхилення торсійного кута вуглецевого скелету H_2M спостерігалось для π -комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{NM}^-)]^*$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{H}_2\text{M})]^*$, і становило 146° та 152° відповідно. Для π -комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{NM}^-)]^*$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{NM}^-)]^*$

спостерігаються аномально близькі значення електронної енергії системи. Для інших π -комплексів подібних випадків не спостерігалось. Таким чином, за однакових умов можливе існування обох π -комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{NM}^-)]^*$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{NM}^-)]^*$, що в свою чергу може специфічним чином вплинути на подальше утворення π -комплексів для синглетного стану іонів Cu^+ .

Було проведено порівняння результатів розрахунку за теорією функціоналу густини між функціоналами B3LYP та M06-2X для π -комплексів Cu^+ з maleїновою кислотою [114]. Розрахунки виконувались в двох режимах: оптимізації (opt) та single point geometry (SPG). В табл. 3.7 наведені величини E отримані в різних режимах для кластеру загального складу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\pi\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$, де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері, $\text{L} = \text{H}_2\text{M}$, NM^- , M^{2-} . Для single point geometry режиму з функціоналом M06-2X (табл. 3.7, $E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$) були використані геометрії π -комплексів Cu^+ з H_2M , які попередньо були оптимізовані функціоналом B3LYP. Аналогічним чином виконувався режим оптимізації з функціоналом M06-2X (табл. 1, $E_{\text{opt}}(\text{M06-2X})$). За табл. 3.7, видно, що $E(\text{B3LYP})$ та $E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$, майже однаково залежать від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері. Отже функціонал M06-2X доречно використовувати при розрахунках коливального спектру для попередньо оптимізованих π -комплексів Cu^+ з H_2M функціоналом B3LYP. Але при цьому різниця між $E(\text{B3LYP})$ та $E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$ для однієї і тієї ж системи в перерахунку на моль речовини в середньому складає близько 1000 кДж/моль, тобто порівняння таких систем між собою об'єктивне лише в рамках одного обраного функціоналу. В результаті оптимізації π -комплексів Cu^+ з H_2M функціоналом M06-2X, майже всі π -комплекси перетворювались на σ -комплекси, окрім комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{H}_2\text{M})]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{L})]$, де $\text{L} = \text{H}_2\text{M}$, NM^- , M^{2-} . При цьому різниця між енергіями $E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$ та $E_{\text{opt}}(\text{M06-2X})$ в середньому складала лише 12 кДж/моль. Досить часто системи оптимізовані функціоналом M06-2X мали по одній або по дві негативні коливальні частоти, тобто їх геометрія не відповідала глобальному мінімуму системи. В таких випадках геометрію з негативними коливальними частотами оптимізовували повторно з використанням покращених

критеріїв конвергенції SCF та алгоритмів оптимізації до тих пір, поки не були знайдені геометрії з усіма позитивними значеннями коливальних частот. Таким чином, проводити оптимізацію з використанням DFT-функціоналу M06-2X для π -комплексів Cu^+ з H_2M не є доречним. Але при цьому за допомогою M06-2X можна проводити розрахунки в режимі single point geometry для попередню оптимізованих π -комплексів в функціоналі B3LYP.

Таблиця 3.7 – Електронні енергії для кластерів загального складу



Кластери	$-E(\text{B3LYP})$, Хартрі	$-E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$, Хартрі	$-E_{\text{opt}}(\text{M06-2X})$, Хартрі
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_2$	2478,35295	2477,99354	2477,99830
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478,33878	2478,00936	2477,90817
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478,31031	2478,01609	—
$[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478,26631	2478,01321	—
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})$	2478,30339	2477,94759	2477,95172
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_2$	2478,28579	2477,96364	—
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478,27199	2477,98045	—
$[\text{Cu}^+(\pi\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	2478,23475	2477,98037	—
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2$	2478,23547	2477,88327	2477,88772
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$	2478,21808	2477,89821	—

3.3 Комплекси іонів Cu^0

У табл. 3.8 представлені отримані результати розрахунку загальної електронної енергії кластерів $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$, а також розподіл заряду на центральному атомі та лігандах у комплексах [115–117].

Як і слід очікувати, атоми Купруму утворюють обмежену кількість стійких комплексних форм. Так, з НА це всього три структури, дві з них з молекулярною формою ліганду, з H_2M – п'ять структур, три з них з молекулярною формою

ліганду, з H_2F – сім структур, три з них з молекулярною формою ліганду. Для порівняння – Cu^+ із зазначеними лігандами утворює двадцять дев'ять структур (п. 3.2).

На рис. 3.13 представлені характерні геометричні форми, комплексів, що утворюються. Як видно із рис. 3.13 молекула води не змінює геометрії $\text{Cu}^0\text{-L}$ фрагмента. Виникаючий $(\text{Cu}^0\text{-OH}_2)\text{-зв'язок}$ розташовується практично під кутом 180° стосовно $\pi\text{-зв'язку}$ $\text{Cu}^0\text{-C}$.

У комплексах Cu^0 з молекулярними формами кислот у внутрішню координаційну сферу може увійти лише одна молекула води (акрилатні комплекси), або дві (комплекси з двоосновними кислотами). У комплексах з іонізованими формами кислот є тільки одна молекула води в усіх випадках. При цьому привертає увагу той факт, що електронодонорний ліганд, а саме – H_2O , не послаблює, а навпаки – зміцнює $\pi\text{-комплекси}$ атомарного Купруму з ненасиченими органічними кислотами, які за визначенням при $\pi\text{-зв'язуванні}$ є електроноакцепторними лігандами.

Так, згідно з розрахунком на підставі даних табл. 3.8 енергій утворення змішаних комплексів (3.41):



їх величини в ряду HA , H_2M , H_2F мають наступні значення: $-86,25$, $-88,86$ и $-102,94$ кДж/моль, відповідно. Істотно менший виграш енергії спостерігається під час входження у внутрішню координаційну сферу комплексів Cu^0 з двоосновними кислотами другої молекули води: для H_2M $\Delta E_{\text{r}}(2) = -31,58$ кДж/моль, для H_2F $\Delta E_{\text{r}}(2) = -33,72$ кДж/моль.

Під впливом води закономірно зменшується заряд центрального атома. У акрилатних комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0,099\text{e}$, у малеїнатних комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0,172\text{e}$, у фумаратних комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0,125\text{e}$. Відповідні зміни заряду відбуваються і у $\pi\text{-лігандів}$: $\Delta q(\text{HA}) = -0,099\text{e}$, $\Delta q(\text{H}_2\text{M}) = -0,050\text{e}$, $\Delta q(\text{H}_2\text{F}) = -0,078\text{e}$.

Характерно, що в комплексах із двоосновними кислотами, в яких атоми Купруму можуть утримувати і другу молекулу води, під її впливом дещо зростає

заряд центрального атома. Однак при цьому $q(\text{Cu}^0)$ зберігається меншим щодо початкового значення.

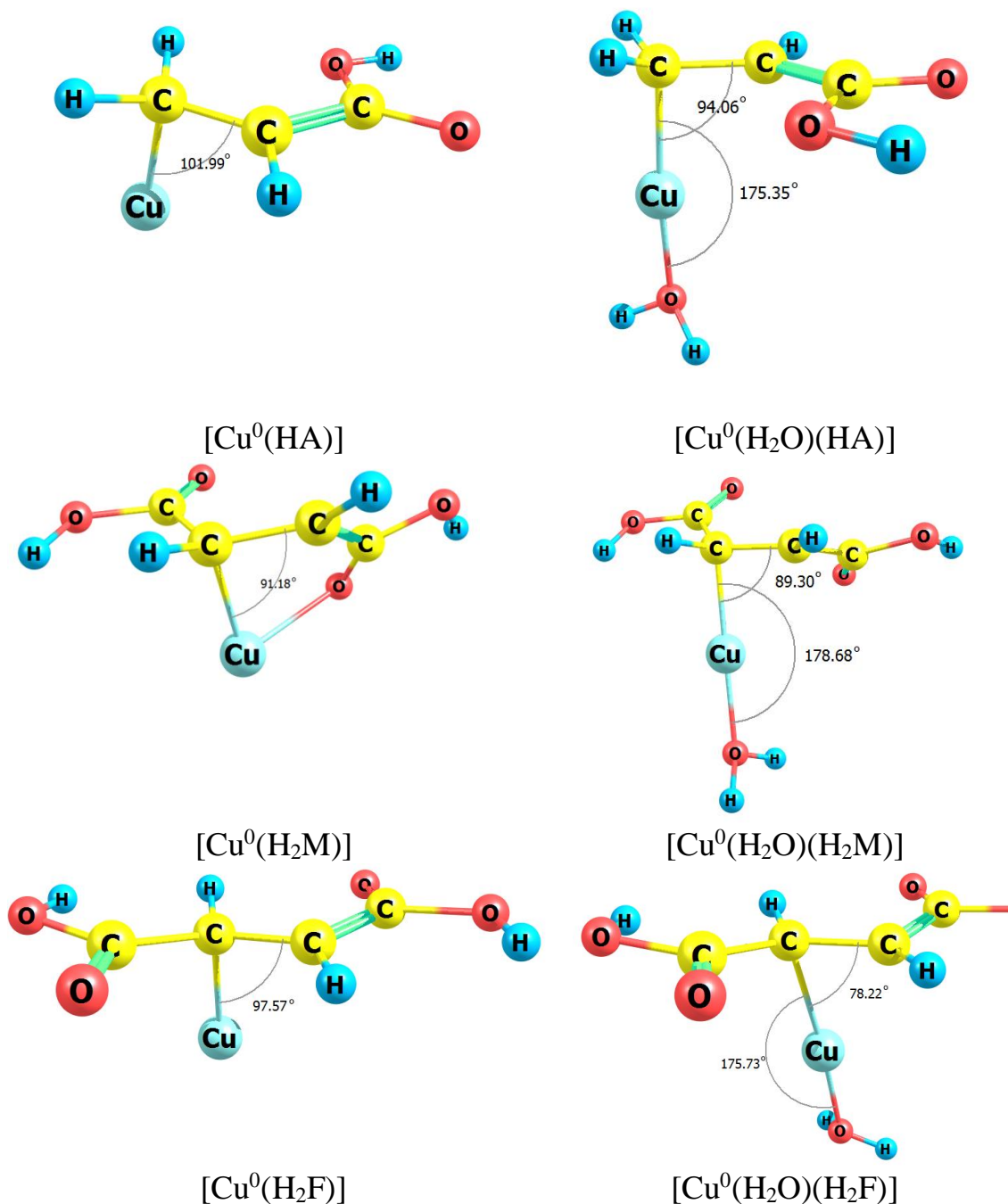


Рисунок 3.13 – Геометрії деяких комплексів $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$

Особливості (dπ-π)-взаємодії атомів Купруму з π-лігандами можна побачити під час розгляду результатів розрахунку енергій зв'язування окремих атомів та величин між'ядерних відстаней, представлених у табл. 3.9.

Таблиця 3.8 – Значення електронної енергії кластерів та величини зарядів на атомах Cu^0 ($q(\text{Cu}^0)$, е), внутрішньосферних молекулах води ($q(\text{H}_2\text{O})$, е) та π -лігандах ($q(\text{L})$, е)

№	Кластери	$-E$, Хартрі	$q(\text{Cu}^0)$	$q(^1\text{H}_2\text{O})$	$q(^2\text{H}_2\text{O})$	$q(\text{L})$
1	$[\text{Cu}^0(\text{HA})](\text{H}_2\text{O})_5$	2289,80347	0,228	—	—	-0,229
2	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})](\text{H}_2\text{O})_4$	2289,83761	0,129	0,197	—	-0,327
3	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{A}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2289,73671	-0,081	0,183	—	-1,102
4	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478,41986	0,445	—	—	-0,425
5	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478,45503	0,273	0,202	—	-0,475
6	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478,46753	0,345	0,173	0,098	-0,617
7	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478,37190	0,201	0,102	—	-1,304
8	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2478,27117	-0,365	0,062	—	-1,698
9	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478,41895	0,473	—	—	-0,473
10	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478,45969	0,348	0,204	—	-0,551
11	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478,47304	0,439	0,153	0,151	-0,744
12	$[\text{Cu}^0(\text{HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	2478,33858	0,159	—	—	-1,158
13	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478,37116	0,178	0,192	—	-1,371
14	$[\text{Cu}^0(\text{F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	2478,25564	-0,294	—	—	-1,705
15	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2478,26808	-0,087	0,179	—	-2,091

На рис. 3.14 представлені зображення вищих зайнятих молекулярних орбіталей типових π -комплексів досліджуваної групи: $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$ (рис. 3.14, а) та $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})]$ (рис. 3.14, б). Як виявилось, спільну молекулярну орбіталь атоми Купруму утворюють лише з одним атомом Карбону вінільного фрагменту. Це знаходить свій відбиток у несиметричності відстаней $\text{Cu}-\text{C}_1$ і $\text{Cu}-\text{C}_2$. Найбільший дисбаланс спостерігається у акрилатних комплексах.

Тут відповідні величини r_b дорівнюють 1,958 Å і 2,511 Å. Винятком є комплекс $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$, у якому реалізуються дві симетричні молекулярні орбіталі (рис. 3.14, в), внаслідок чого r_b ($\text{Cu}-\text{C}_1$)- та ($\text{Cu}-\text{C}_2$)-зв'язків приймають близькі між собою значення 2,067 Å і 2,099 Å. У цьому комплексі спостерігається

різке зростання сумарної енергії π -зв'язку з $-137,95$ до $-245,08$ кДж/моль [118]. Можна було очікувати утворення подібної структури і в малеїнатних комплексах, однак через вплив стеричного фактора цього не сталося. Як видно із рис. 3.14, г, виникненню зв'язку Cu-C₂ тут заважає активна взаємодія атомів Оксигену карбоксильних груп.

Таблиця 3.9 – Величини енергій зв'язування в π -комплексах Cu⁰ (E_b , кДж/моль) та між'ядерних відстаней (r_b , Å)

№	Комплекс	(Cu ⁰ -C ₁)		(Cu ⁰ -C ₂)		(H ₂ O-Cu ⁰)	
		$-E_b$	r_b	$-E_b$	r_b	$-E_{b, 1}$	$-E_{b, 2}$
1	[Cu ⁰ (HA)](H ₂ O) ₅	174,42	1,993	—	2,674	—	—
2	[Cu ⁰ (H ₂ O)(HA)](H ₂ O) ₄	154,12	1,958	—	2,511	158,94	—
3	[Cu ⁰ (H ₂ O)(A ⁻)](H ₃ O ⁺)(H ₂ O) ₃	153,62	1,954	—	2,409	146,75	—
4	[Cu ⁰ (H ₂ M)](H ₂ O) ₅	117,88	2,071	—	2,544	—	—
5	[Cu ⁰ (H ₂ O)(H ₂ M)](H ₂ O) ₄	150,39	1,974	—	2,432	167,59	—
6	[Cu ⁰ (H ₂ O) ₂ (H ₂ M)](H ₂ O) ₃	135,07	2,013	—	2,362	141,29	79,91
7	[Cu ⁰ (H ₂ O)(HM ⁻)](H ₃ O ⁺)(H ₂ O) ₃	150,51	1,977	—	2,395	154,94	—
8	[Cu ⁰ (H ₂ O)(M ²⁻)](H ₃ O ⁺) ₂ (H ₂ O) ₂	106,73	2,103	—	2,252	109,69	—
9	[Cu ⁰ (H ₂ F)](H ₂ O) ₅	137,95	1,994	—	2,603	—	—
10	[Cu ⁰ (H ₂ O)(H ₂ F)](H ₂ O) ₄	141,05	2,000	—	2,213	170,22	—
11	[Cu ⁰ (H ₂ O) ₂ (H ₂ F)](H ₂ O) ₃	124,04	2,067	121,04	2,099	119,16	90,45
12	[Cu ⁰ (HF ⁻)](H ₃ O ⁺)(H ₂ O) ₄	120,35	2,018	—	2,620	—	—
13	[Cu ⁰ (H ₂ O)(HF ⁻)](H ₃ O ⁺)(H ₂ O) ₃	147,71	1,973	—	2,299	160,33	—
14	[Cu ⁰ (F ²⁻)](H ₃ O ⁺) ₂ (H ₂ O) ₃	89,70	2,224	—	2,226	—	—
15	[Cu ⁰ (H ₂ O)(F ²⁻)](H ₃ O ⁺) ₂ (H ₂ O) ₂	144,27	1,974	—	2,271	141,75	—
16	[Cu ⁰ (H ₂ O)]	—	—	—	—	105,82	—
17	[Cu ⁰ (H ₂ O) ₂]	—	—	—	—	78,82	78,71

Зіставлення енергій зв'язування Cu-OH₂ у комплексах [Cu⁰(H₂O)] та [Cu⁰(H₂O)(L)] (поз. 2, 5, 10, 16 табл. 3.9) вказує на наявність синергізму у впливі

ненасичених органічних кислот на взаємодію атомів Купруму з молекулами води. Так, якщо енергія зв'язування Cu-OH₂ у комплексі [Cu⁰(H₂O)] дорівнює -105,82 кДж/моль, то в комплексах [Cu⁰(H₂O)(L)] з НА, Н₂М та Н₂Ф вона зростає до -158,94, -167,59 та -170,22 кДж/моль відповідно [119].

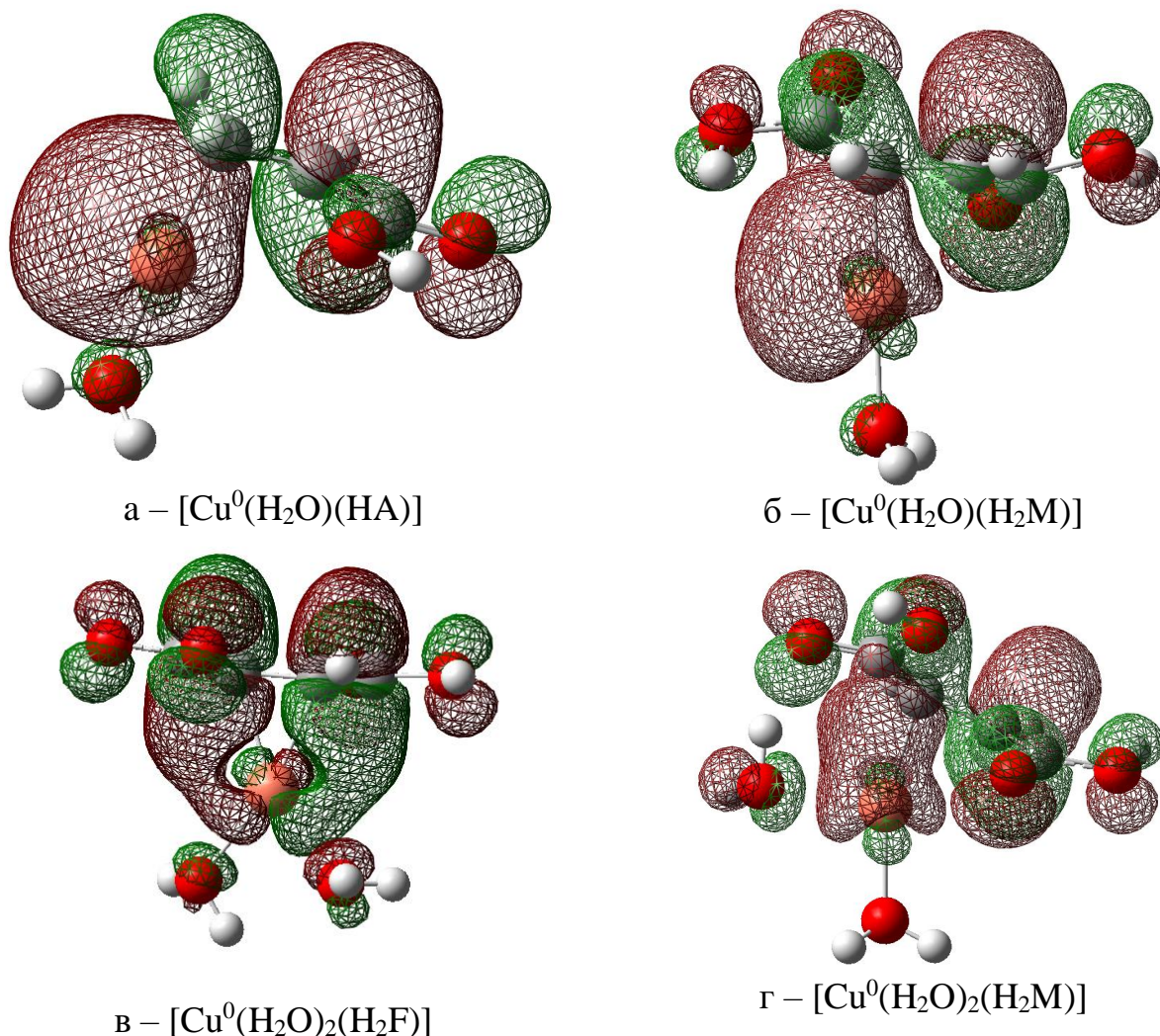
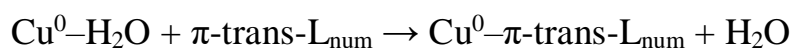
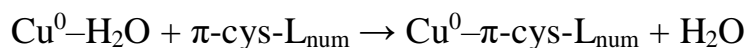


Рисунок 3.14 – Вищі зайняті молекулярні орбіталі деяких π-комплексів досліджуваної групи

Раніше було з'ясовано [69], що наявність С=С-зв'язку є необхідним але не достатнім критерієм для ефективного dπ-рπ-зв'язування в сполуках Cu^z—(R₁—CH=CH—R₂), де z = 0, +1. Велику роль в такому випадку відіграє тип функціональної групи, яка знаходиться біля подвійного зв'язку, та стеричний фактор викликаний особливостями геометричної будови ліганду. Тому в даній роботі був встановлений вплив цис-транс-ізомерії функціонально заміщених алкенів на стійкість утворення π-комплексів Купруму в нульовому ступені

окиснення [120]. Були співставленні та розраховані реакції утворення комплексів $\text{Cu}^0\text{-}\pi\text{L}_{\text{num}}$ (рис. 3.15) для цис- та транс-ізомерів:



Де *num* – номер сполуки: 1 – 2-бутен-1,4-діамін; 2 – 2-бутен-1,4-діол; 3 – 2-бутен-1,4-діаль; 4 – 2-бутен-1,4-діамід; 5 – 2-бутендіові кислоти (H_2M та H_2F).

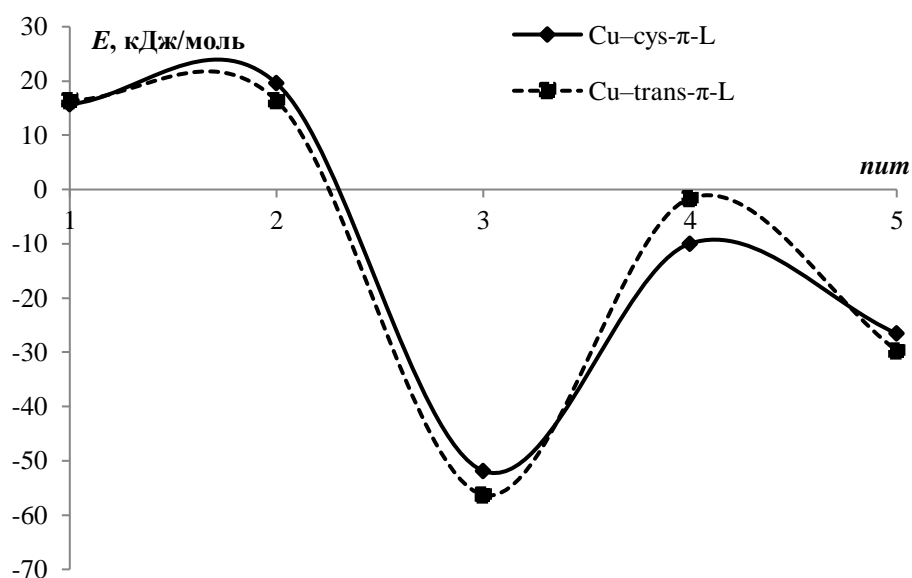


Рисунок 3.15 – Енергетика реакцій комплексоутворення $\text{Cu}^0\text{-}\pi\text{-cys-/trans-L}_{\text{num}}$

З рис. 3.15 видно, що утворення π -координаційних сполук з водного розчину для транс-ізомерів дещо вірогідніше, ніж цис-ізомерів. Але значення різниці енергії утворення між вказаними ізомерами не становить суттєвого впливу на протікання процесу комплексоутворення за подвійним $\text{C}=\text{C}$ -зв'язком.

Виняток становить сполука №4 (цис-2-бутен-1,4-діамід), оскільки в цій молекулі присутній внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок, який стабілізує молекулу, тому цис-ізомер в даному випадку є більш енергетично вигідним ніж його транс-аналог. Встановлено, що дисоційовані форми H_2M , на відміну від H_2F не утворюють π -комплексів, будь-яка спроба оптимізації призводить до утворення моно- (рис. 3.16, а) та бідентантних (рис. 3.16, б) σ -комплексів.

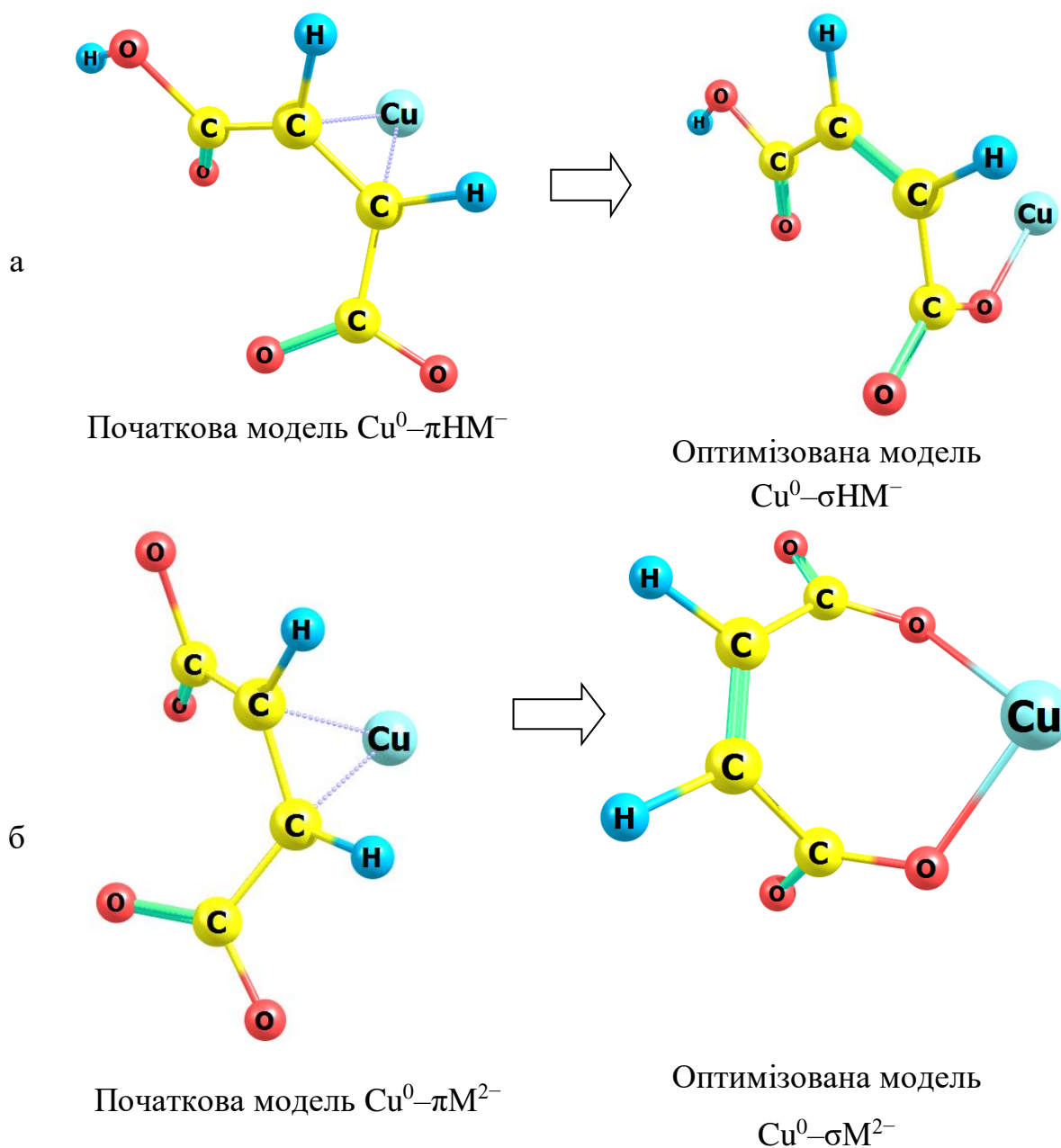


Рисунок 3.16 – Руйнування π -зв'язку у дисоційованих формах H_2M в процесі оптимізації

Найбільшу енергію утворення (з рис. 3.15) мають сполуки №3 малеїновий (цис-2-бутен-1,4-діаль, $-51,85$ кДж/моль) та фумаровий (транс-2-бутен-1,4-діаль, $-56,27$ кДж/моль) альдегіди. Процеси утворення π -комплексів Cu^0 з 2-бутен-1,4-діаміном та 2-бутен-1,4-діолом не протікають (позитивні значення енергії). А з 2-бутен-1,4-діамідом протікають дуже слабо, для цис- та тран-ізомера складають $-9,96$ та $-1,61$ кДж/моль відповідно.

Встановлена кореляційна залежність енергії зв'язування від міжатомної відстані для Cu^0 з sp^2 -гібридним атомом Карбону (рис. 3.17).

Для симетричних біфункціонально заміщених 2-бутенів ця залежність має лінійний характер. Значення коефіцієнту кореляції складає $R^2 = 0,990$. За рівнянням прямої $E_b(r) = 219,7 \cdot r - 574,8$ можна визначити енергію зв'язування між Cu^0 та sp^2 -гібридним атомом Карбону будь-якої сполуки цього класу органічних речовин.

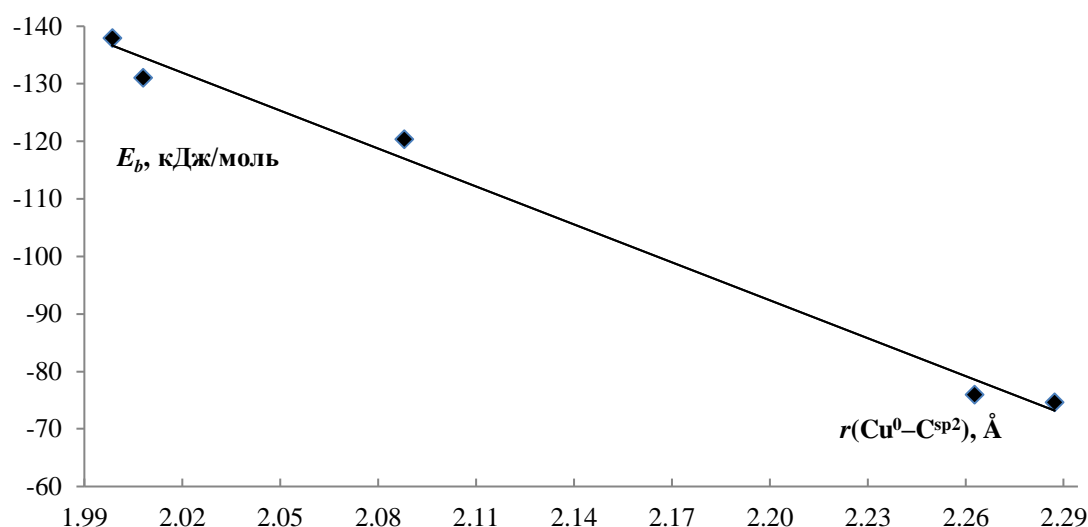
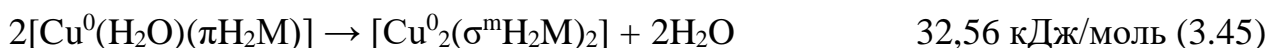
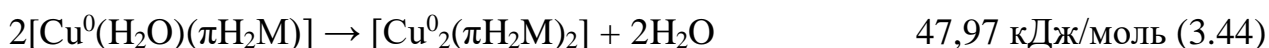
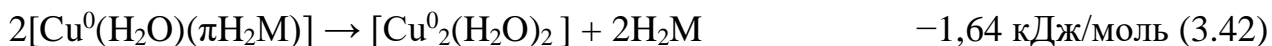


Рисунок 3.17 – Кореляційна залежність енергії зв'язування від міжатомної відстані $\text{Cu}^0-\text{C}^{\text{sp}2}$

За результатами моделювання розраховано енергетику утворення димерів атомів Купруму з їх малеїнатних π -комплексів [121–122] та порівняно з відомими акрилатними димерами [123]:



За реакціями димеризації можна побачити, що введення H_2M призводить до більш значного зниження енергетичних ефектів димеризації, ніж введення HA .

Тобто димеризація комплексів Cu^0 з H_2M у складі аквакомплексу більш енергетично ускладнена. При цьому, найменші значення енергетичного ефекту спостерігаються для реакції (3.47). Значне посилення енергетичного ефекту в цьому випадку зумовлене утворенням великої кількості σ -зв'язків з атомами Купруму, тоді як аналіз розподілу електронної густини показав, що зв'язок між двома атомами Купруму не утворюється (2,955 Å) (рис. 3.18). Іншим стабілізуючим фактором є наявність двох внутрішньомолекулярних водневих зв'язків (зв'язок $r_1 = 1,823$ Å і зв'язок $r_2 = 1,657$ Å), енергії яких становлять $-35,88$ і $-64,20$ кДж/моль, відповідно.

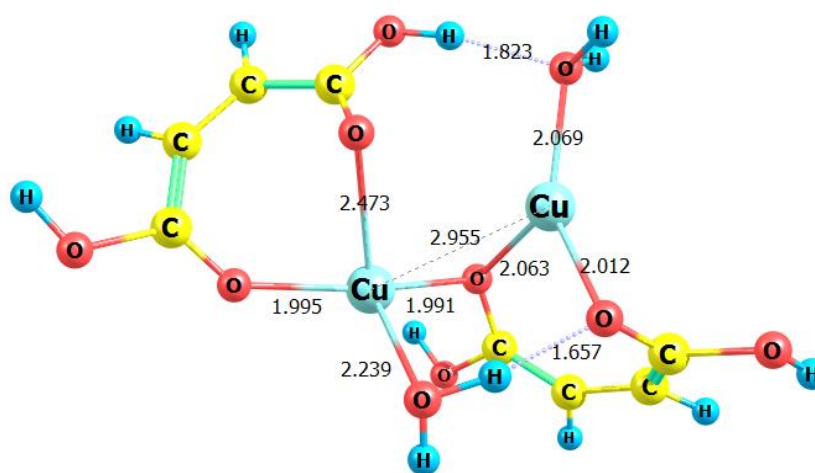


Рисунок 3.18 – Структура кластеру $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\sigma^{\text{bi}}\text{H}_2\text{M})_2]$

3.4 Іонні рівноваги комплексів Купруму

Як відомо, склад комплексних сполук залежить від рівня кислотності розчину. Тому за допомогою програми Mathcad були побудовані та проаналізовані іонні діаграми для комплексів Cu^+ з H_2M та H_2F у водному розчині, до яких співставлялися відповідні модельні структури комплексних сполук [124–125].

В системі « $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ » π -ацидоаквакомплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]^+$ (рис. 3.19, $\alpha_{\text{CuH}_2\text{M}}$) можуть утворюватись та існувати в сильнокислому середовищі, починаючи з $\text{pH} \approx 0$ до $\text{pH} \approx 3$. При $\text{pH} \approx 1$ у водному розчині знаходиться в

однаковій кількості π -ацидоаквакомплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]^+$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]^0$ (рис. 3.19, α_{CuHM}). Максимальна кількість (майже 100 %) комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]^0$ спостерігається при $\text{pH} \approx 4$. Комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{M}^{2-})]^-$ (рис. 3.19, α_{CuM}) починають утворюватись після $\text{pH} \approx 4$.

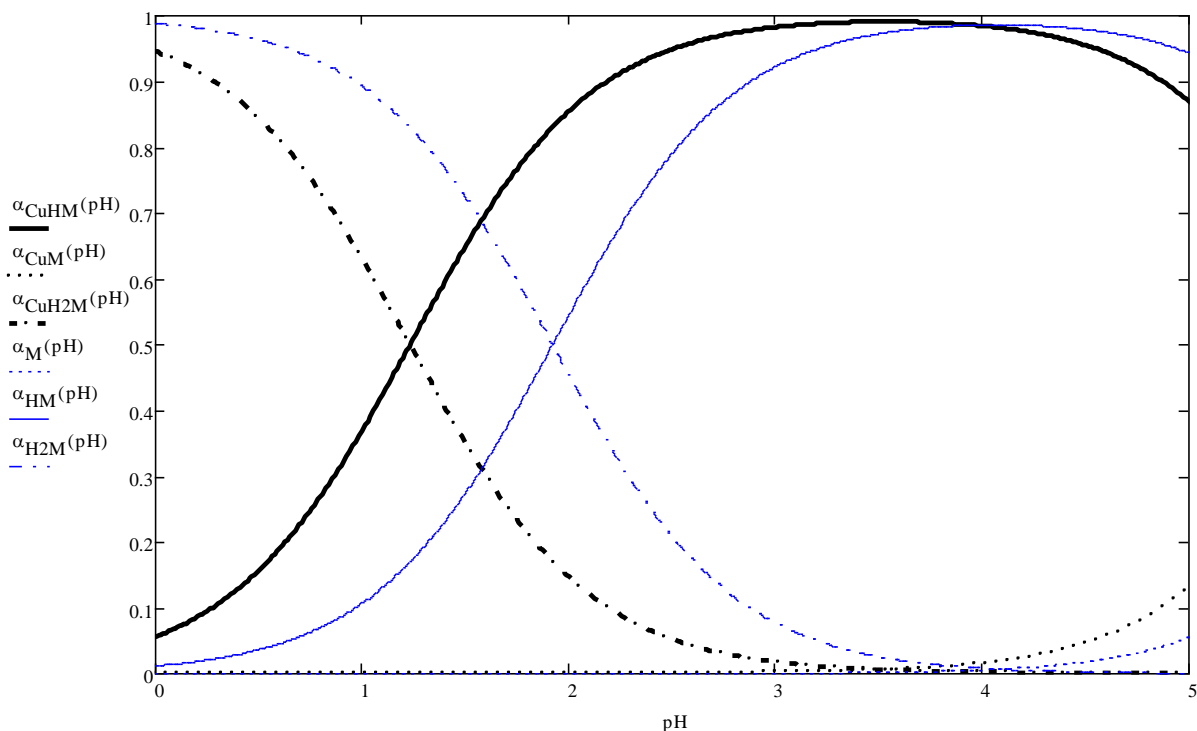


Рисунок 3.19 – Розподільча діаграма системи « $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ »

В системі « $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ » π -ацидоаквакомплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{F})]^+$ (рис. 3.20, $\alpha_{\text{CuH}_2\text{F}}$) можуть існувати в межах pH від 0 до 4,5. При $\text{pH} \approx 3,5$ комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HF}^-)]^0$ (рис. 3.20, α_{CuHF}) складають $\approx 70\%$ по відношенню до інших форм комплексів Cu^+ з H_2F . Існування комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^{2-})]^-$ (рис. 3.20, α_{CuF}) є можливим за умови $\text{pH} > 3$. При $\text{pH} \approx 3$ комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{F})]^+$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{HF}^-]^0$ мають співвідношення 1:1. Встановлено, що кількість аквакомплексів для обох систем не перевищує 1,4 % від загальної кількості інших форм комплексів Cu^+ з H_2F та H_2M .

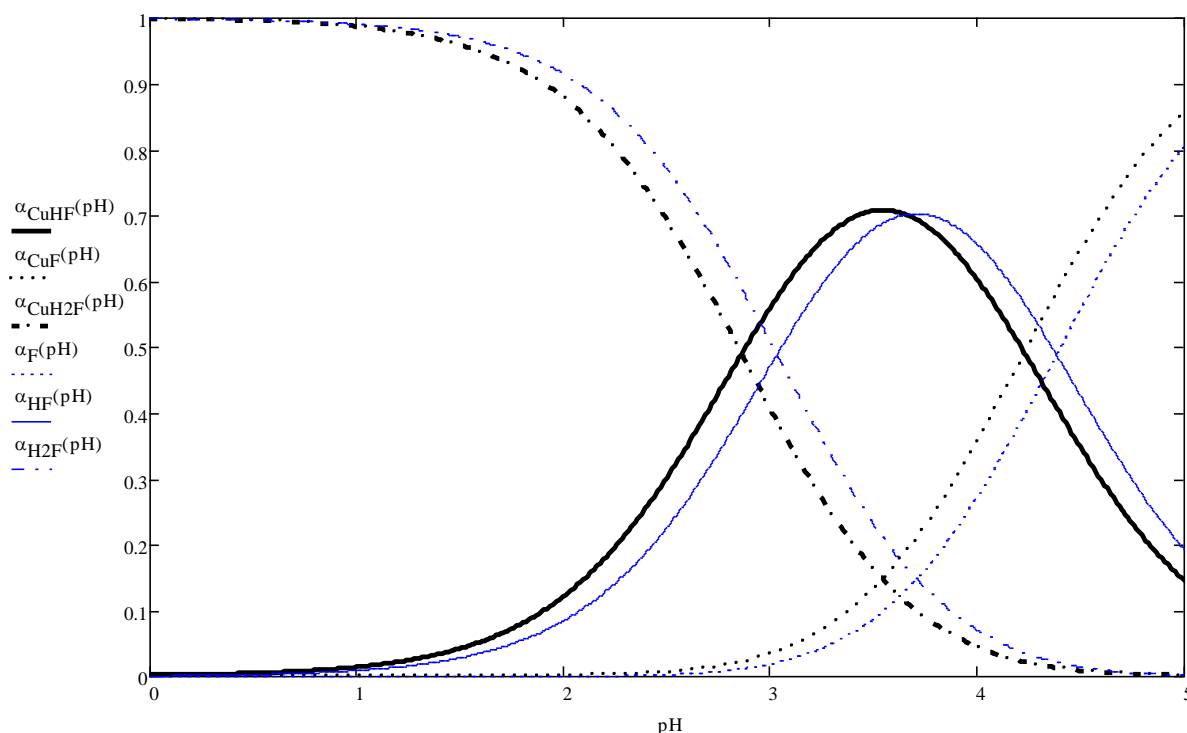


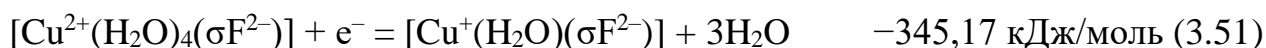
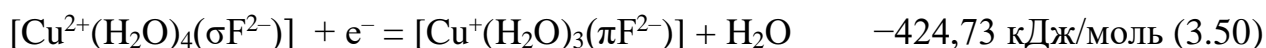
Рисунок 3.20 – Розподільча діаграма системи «Cu⁺–H₂F–H₂O»

Було зазначено, що кількість π -ацидоаквакомплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{F})]^+$ по відношенню до $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]^+$ у водному розчині при однакових умовах є значно більшою. Іонні рівноваги систем «Cu⁺–H₂M–H₂O» та «Cu⁺–H₂F–H₂O» суттєво відрізняються одна від одної, через присутність внутрішньо-водневого зв'язку між атомом Гідрогену однієї карбоксильної групи та атомом Оксигену іншої [126], що підтверджують результати квантово-хімічних розрахунків даної роботи. Внаслідок цього, на іонній діаграмі «Cu⁺–H₂M–H₂O» можна спостерігати значно ширше плато для аніонів HM^- та π -ацидоаквакомплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]^0$, ніж на іонній діаграмі системи «Cu⁺–H₂F–H₂O». Слід зазначити, що при $\text{pH} > 5$ починають приймати участь аніони OH^- [127], а гідроксильні комплекси Купруму в рамках даної роботи не розглядалися.

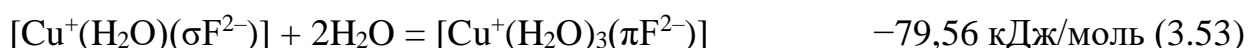
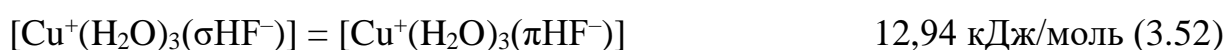
3.5 Хімізм процесу відновлення комплексів Купруму

Відомо, що процес електровідновлення іонів Cu^{2+} із водного розчину відбувається з послідовним приєднанням електрону. Таким чином, для

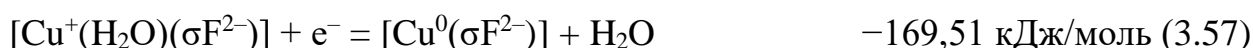
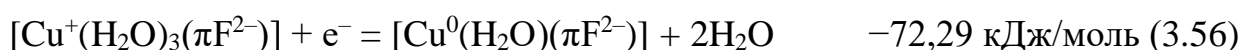
встановлення маршрутів електровідновлення комплексів іонів Cu^{2+} з аніонами HF^- та F^{2-} , порівнювались вірогідні електрохімічні та хімічні реакції з утворенням змішаних аквакомплексів Купруму з H_2F в усіх дисоційованих формах та з різною координацією [128]. Виявилось, що приєднання першого електрона до змішаного аквакомплексу Cu^{2+} протікає зі значним енергетичним ефектом:



Утворення комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma\text{HF}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HF}^-)]$ майже рівновірогідно (різниця лише в 13 кДж/моль). При цьому в реакціях електровідновлення з повністю дисоційованою H_2F значно краще протікає реакція (3.50) з утворенням π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{F}^{2-})]$. Крім того, цей комплекс додатково може утворюватись шляхом перетворення відповідного σ -комплексу в процесі приєднання двох молекул води. Але при цьому перетворення комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma\text{HF}^-)]$ на $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HF}^-)]$ не можливе за стандартних умов:

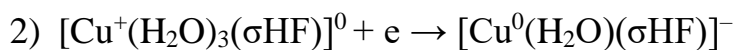
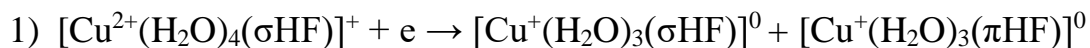


Подальше відновлення змішаних аквакомплексів купруму(I) протікає зі значно меншим енергетичним ефектом:

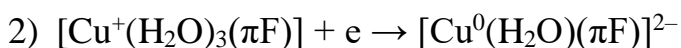
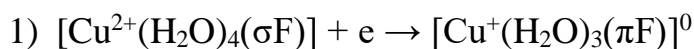


Як видно з енергетичних ефектів реакцій, вірогідність електровідновлення σ -комплексів Cu^+ до Cu^0 значно вища, ніж відповідних π -комплексів. На основі проведеного аналізу були запропоновані наступні можливі шляхи електровідновлення змішаних аквакомплексів Cu^{2+} з H_2F в різних депротонованих формах.

За 1-м ступенем дисоціації:



За 2-м ступенем дисоціації:

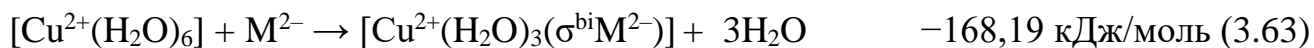
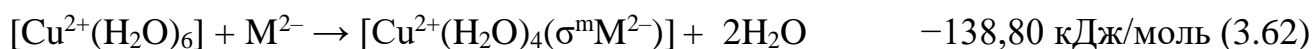


Аналогічним чином встановлювались маршрути електровідновлення комплексів іонів Cu^{2+} з аніонами HM^- та M^{2-} , порівнювались вірогідні хімічні та електрохімічні реакції утворення аквакомплексів іонів Купруму з H_2M в депротонованих формах:

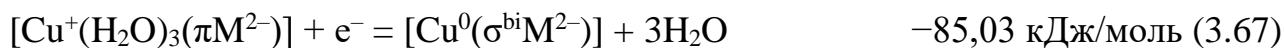
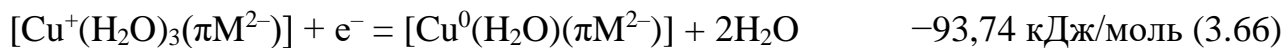


З реакцій видно, що утворення π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HM}^-)]$ в процесі відновлення (3.59) протікає на 14 кДж/моль краще ніж утворення відповідного σ -комплексу. Тобто приєднання першого електрону до комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma\text{HM}^-)]$ має таку ж саму енергетику, як і у випадку з комплексом $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma\text{HF}^-)]$. Подальше відновлення призводить до утворення комплексу $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HM}^-)]$ (3.60). Такий процес протікає на 15 кДж/моль більш енергетично вигідніше ніж утворення $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\sigma\text{HM}^-)]$.

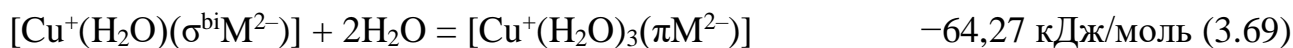
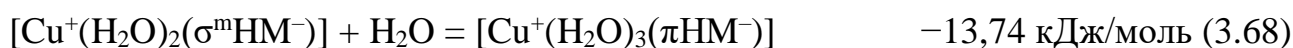
Також показані вірогідні реакції відновлення комплексів іонів Купруму з M^{2-} , в якості ліганду. Як було показано у п. 3.1, у водному розчині більш енергетично вигідніше на 29,39 кДж/моль утворюються комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$ (3.63) ніж $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma^{\text{m}}\text{M}^{2-})]$ (3.62).



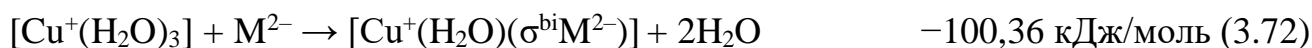
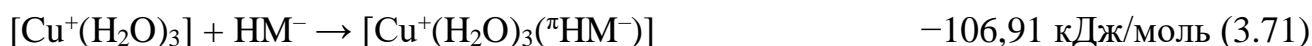
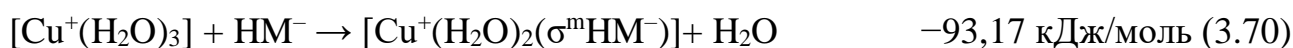
Як видно з реакцій, що приєднання електрону до комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$ більш енергетично вигідніше протікає з утворенням π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]$ (3.64).



Приєднання другого електрону до комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]$ більш енергетично вигідніше протікає з утворенням комплексу $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{M}^{2-})]$ (3.66) на 9 кДж/моль. Також показано, що комплекси можуть утворюватись шляхом перетворення σ -комплексів Cu^+ з HM^- або M^{2-} в процесі приєднання молекул води, як і у випадку з H_2F :



Паралельно можливе протікання процесу приєднання різних депротонованих форм H_2M до аквакомплексів Cu^+ .



Видно, що більш енергетично вигідно протікають реакції з утворенням π -комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HM}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]$ за реакціями (3.71) та (3.73), відповідно.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОДНІ ТА ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ СИНТЕЗУ π -КОМПЛЕКСІВ Cu^+ З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ

4.1 Електрохімічний синтез

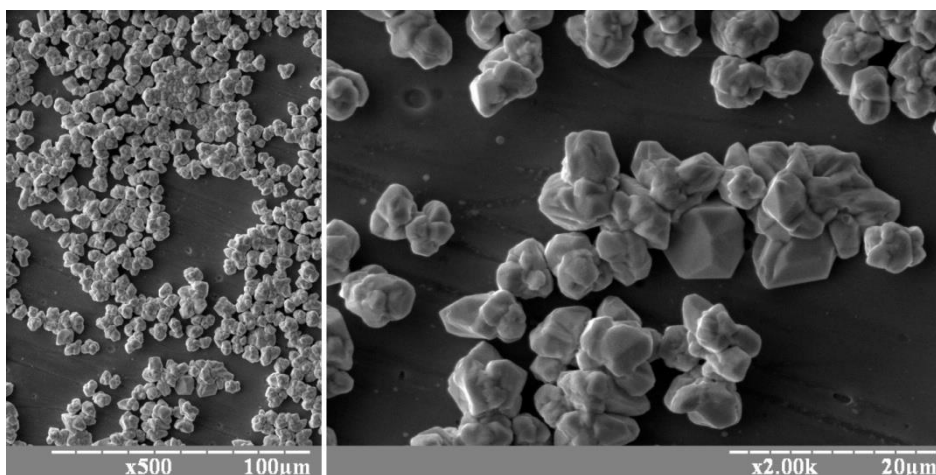
Відома велика кількість методик, що дозволяють електрохімічно одержувати мідьорганічні дисперсії [129], які в своєму складі мають π -комплекси купруму або одержувати чисті π -комплекси купруму у вигляді кристалів [10], як за рахунок зміни умов електролізу, так і шляхом введення органічних добавок.

В даній дисертаційній роботі електроліз проводили в розчині 0,1 М CuSO_4 на фоні 1 М H_2SO_4 (базовий розчин) і при додаванні 0,1 моль/л H_2M . Робоча температура електроліту – 19 ± 2 °С. Застосовували потенціостат ПІ-50-1 з програматором ПР-8 в режимі гальваностата. Використовували титан-нітридний робочий електрод, отриманий шляхом вакуумного напилення шару титан нітриду на сталеву основу. Мідне покриття отримували при густині струму 2 mA/cm^2 протягом 60 хвилин [130, 131].

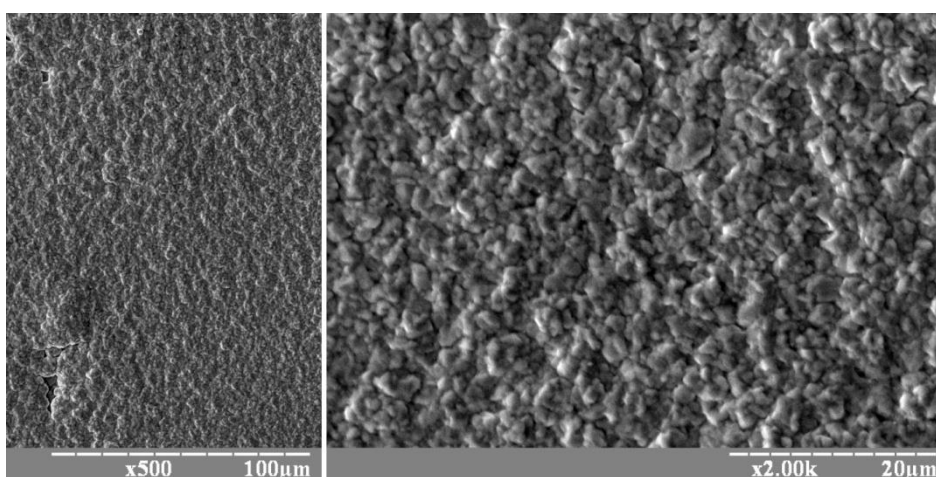
В експериментах за рахунок проведення електролізу в гальваностатичному режимі за дуже низької густини струму (2 mA/cm^2) та використання розчину з еквімолярними кількостями іонів Купруму та H_2M вдалося суттєво підвищити ступінь дисперсності отриманих осадів. Їхня структура добре проявляється на поверхні чужорідного титан-нітридного електрода. На рис. 4.1а видно, що з базового розчину в зазначених умовах осаджуються окремі огранені частинки приблизно однаковою форми і з розмірами порядку 5 мкм. У присутності H_2M (рис. 4.1б) формується суцільне дрібнокристалічне покриття з розмірами частинок менше 1 мкм.

Результати хімічного аналізу вмісту міді в одержаних осадах представлені в табл. 4.1 (поз. № 1 та № 2). Зіставлення цих величин (99,7 % у базовому розчині і 97,9 % у присутності H_2M) вказують на незначний вміст органічних сполук у катодному осаді, що виділяється з розчину з добавкою H_2M . Очевидно, на

поверхні електрода створюються умови, сприятливіші для формування міцних Cu–Cu зв’язків, що забезпечують зростання мідних кристалів, ніж для утворення комплексів міді з молекулами H_2M .



а



б

Рисунок 4.1 – Структура катодних осадів, отриманих при густині струму 2 мА/см^2 із базового розчину (а) та 2 мА/см^2 із базового розчину з добавкою $0,1 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{M}$ (б)

Експериментальна перевірка показала, що присутність у базовому розчині ($0,1 \text{ М } \text{CuSO}_4$, $1 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$) H_2M призводить до певного гальмування процесу електровідновлення іонів Купруму, але при цьому прискорює анодне розчинення міді у порівнянні з базовим розчином.

Таблиця 4.1 – Масова частка міді (ω) в мікропорошках, отриманих електрохімічним шляхом

№	Розчин, із якого отримано порошок	$\omega(\text{Cu})$ в порошок, мас. %
1	Розчин CuSO_4 без добавок	99,7
2	Розчин $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{M}$	97,9

Під час проведення електролізу розчинів, які містили H_2M , було зафіксовано зміну їх кольору з блакитного на світло-зелений. Це могло свідчити про накопичення у таких розчинах іонів Cu^+ у формі комплексу з молекулярною H_2M , або дисоційованою формою HM^- .

Було досліджено ще один електрохімічний спосіб синтезу комплексів іонів Cu^+ з H_2M – що здійснювався шляхом анодної іонізації міді в розчинах H_2M з розділеним катодним та анодним простором [132, 133]. Електрохімічні вимірювання проводились в таких розчинах:

1. 1,0 М H_2SO_4 – фоновий;
2. 1,0 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ М CuSO_4 – базовий;
3. базовий + 0,1 М H_2M ;
4. фоновий + 0,1 М H_2M ;

Електрохімічна обробка розчинів полягала у пропусканні через робочий розчин певної кількості електрики. Ця операція проводилась таким чином – у комірку з розділеними електродними просторами наливався робочий електроліт об'ємом 50 мл і розміщались електроди: платиновий катод та мідний анод, обидва площею 8 cm^2 . Надалі від джерела струму Б5-50 на електроди подавався постійний струм густиною 2 mA/cm^2 протягом від 10 до 60 хвилин. В процесі електролізу забарвлення аноліту поступово змінювалось від блакитного до світло зеленого (рис. 4.2).



Рисунок 4.2 – Зміна забарвлення розчину прианодного простору

На рис. 4.3 наведені спектри поглинання базового розчину з добавкою H_2M під час його анодної обробки. Спектри вимірювались за допомогою СФ-46.

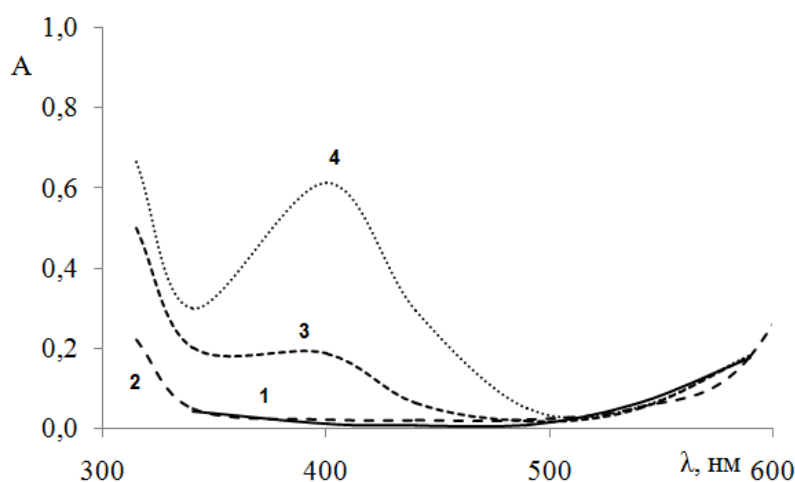


Рисунок 4.3 – Спектри поглинання базового розчину + 0,1 М H_2M з різним часом проведення електролізу, хвилин: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 30, 4 – 60.

Як видно, після 10 хвилин електролізу в аноліті з'являється речовина з максимумом оптичної густини при $\lambda = 400$ нм.

Аналогічні експерименти були проведені у фоновому розчині. Як з'ясувалось, в аноліті під час електролізу поблизу анода поступово формувався шар електроліту з жовтим забарвленням. Результати вимірювань оптичної густини такого розчину наведені на рис. 4.4.

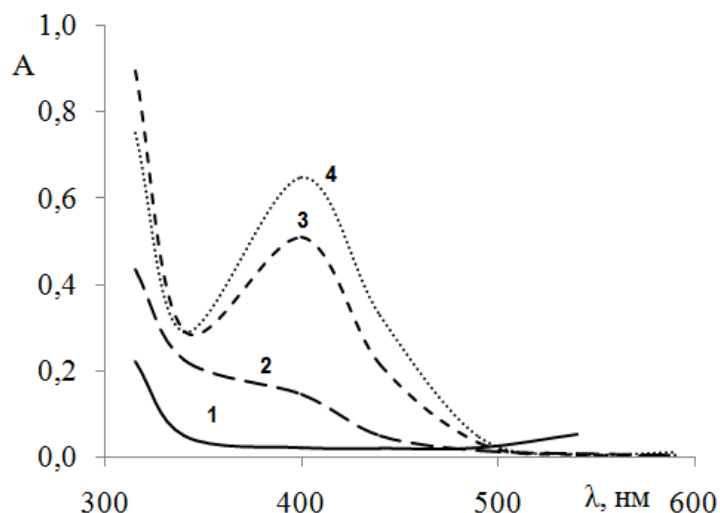


Рисунок 4.4 – Спектри поглинання фонового розчину + 0,1 М Н₂М з різним часом проведення електролізу, хвилин: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 30, 4 – 60.

Як видно з цього рисунку, в зоні 400 нм спостерігається пік оптичної густини, що може вказувати на те, що в обох розчинах під час електролізу утворюється однакова сполука.

Співставлення відповідних до часу електролізу кривих рис. 4.3 та рис. 4.4 вказує на різну швидкість накопичення у розчині жовтого комплексу, що корелює з уявленнями про існуючі в досліджених об'єктах рівноваги. Так, в базовому розчині значна кількість Н₂М, як було показано у розд. 3, зв'язана у σ-комплекс з Cu²⁺-іонами і тому при малій кількості вільних лігандів до процесу: $\text{Cu}^0 - \text{e}^- + \text{HM}^- = [\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ долучається і процес: $\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+}$.

У фоновому розчині вся Н₂М доступна для взаємодії і тому вся кількість електрики витрачається на утворення комплексу [Cu⁺(HM⁻)]. Причому, до 30-ї хвилини електролізу фіксується прямо пропорційна залежність між кількістю комплексу у розчині і кількістю пропущеної електрики. Звертає на себе увагу той факт, що тривалий електроліз в обох випадках завершується однаковим по висоті спектром, тобто – однаковою концентрацією комплексу [Cu⁺(HM⁻)]. Вочевидь, це відповідає стану насичення. Для перевірки висловлених припущень було синтезовано комплекс [Cu⁺(HM⁻)] шляхом відновлення іонів Cu²⁺ металевим цинком (у п. 4.2 Хімічний синтез). Виявилось, що спектр насиченого розчину синтезованого комплексу в 1 М Н₂SO₄ повністю співпадає з кривими № 4 рис. 4.3

та рис. 4.4. Цей факт підтверджує, що при анодній іонізації міді у фоновому розчині з H_2M 100% електрики витрачається на синтез комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ до досягнення стану насичення. Отримані результати свідчать про перспективність гальваностатичного методу синтезу комплексів Cu^+ з олефіновими сполуками.

4.2 Хімічний синтез

Як більш продуктивну методику синтезу мідних мікропорошків, які містять малеїнатні π -комплекси купруму, використовували хімічне відновлення іонів Cu^{2+} з розчину мідного купоросу цинковим порошком в присутності або відсутності H_2M [130, 134–136]. У розчини мідного купоросу (з та без H_2M) при слабкому нагріванні і перемішуванні поступово засипали порошок цинкового пилу в кількості, еквімолярній іонам Купруму. Отриманий порошок відфільтровували у воронці Бюхнера, промивали водою, спиртом і зберігали в бюксі.

Оскільки до складу продукту реакції могли входити, окрім металеві міді, оксиди Cu_2O і CuO , а також органічні сполуки купруму, аналізували отримані мікропорошки на вміст основного компонента – міді. Наважку порошку масою 0,2 г розчиняли в 1 мл розведеної нітратної кислоти (1 : 10), переносили в колбу на 50 мл і доводили водою до мітки. Далі для визначення іонів Купруму використовували методику комплексонометричного титрування [137]. Помилку аналізу було визначено за допомогою промислового порошку міді чистотою 99,95 % і становило 1,5 %.

Порошок, отриманий у присутності H_2M , за кольором та ступенем дисперсності відрізнявся від мідного порошку, отриманого з індивідуального розчину купрум сульфату. Дисперсія, виділена в присутності H_2M , мала жовто-зелений колір, і її об'єм був у 2–3 рази більший за об'єм мідного порошку, що отримувався з розчину тільки мідного купоросу. Це свідчило про низьку густину металорганічного порошку, і, очевидно, про неметалевий його склад.

Результати кількісного аналізу синтезованих порошків наведено у табл. 4.2 (поз. № 3 та № 4). У мідному мікропорошку № 3, який має червоно-коричневий колір, один компонент (основний) мідь, а другий, ймовірно, оксид Cu_2O . Дисперсія № 4 жовто-зеленого кольору містить близько 60 % неметалічної компоненти. Швидше за все, це складна суміш, до складу якої, крім металевої міді та можливо оксидів (Cu_2O , CuO), входять також малорозчинні комплексні сполуки купруму з H_2M .

Таблиця 4.2 – Масова частка міді (ω) в мікропорошках, отриманих хімічним шляхом

№	Розчин із якого отримано порошок	$\omega(\text{Cu})$ в порошку, мас. %
3	Розчин CuSO_4 без добавок	89,7
4	Розчин $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{M}$	39,7

Для визначення гранулометричного складу мідьорганічного порошку, отриманого в присутності H_2M , було проведено дисперсійний аналіз методом седиментації в гравітаційному полі. Диференціальна крива розподілу частинок за розмірами наведено на рис. 4.5.

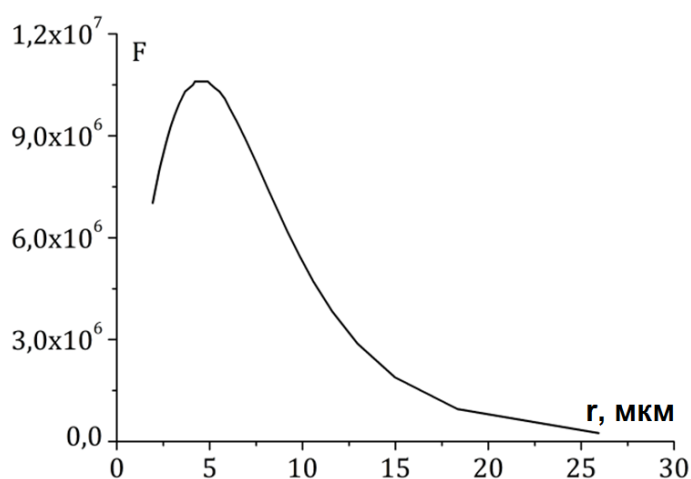
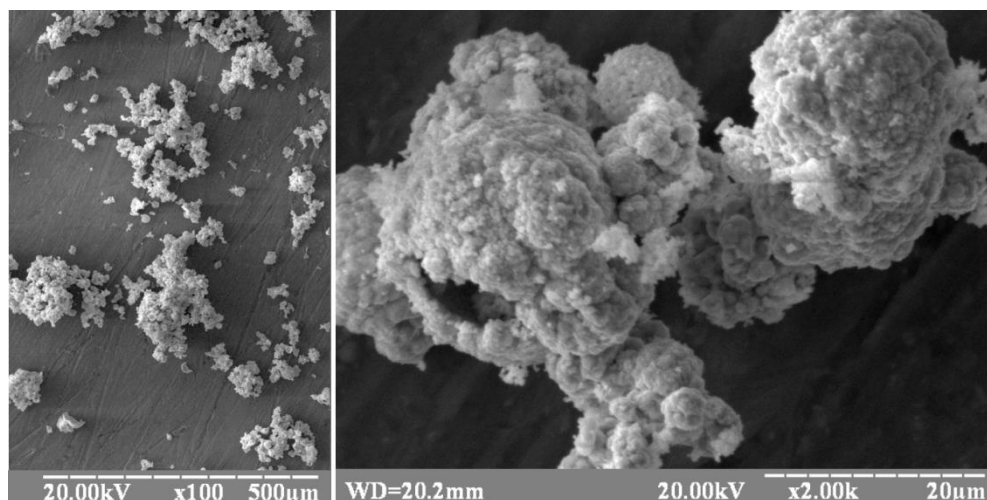


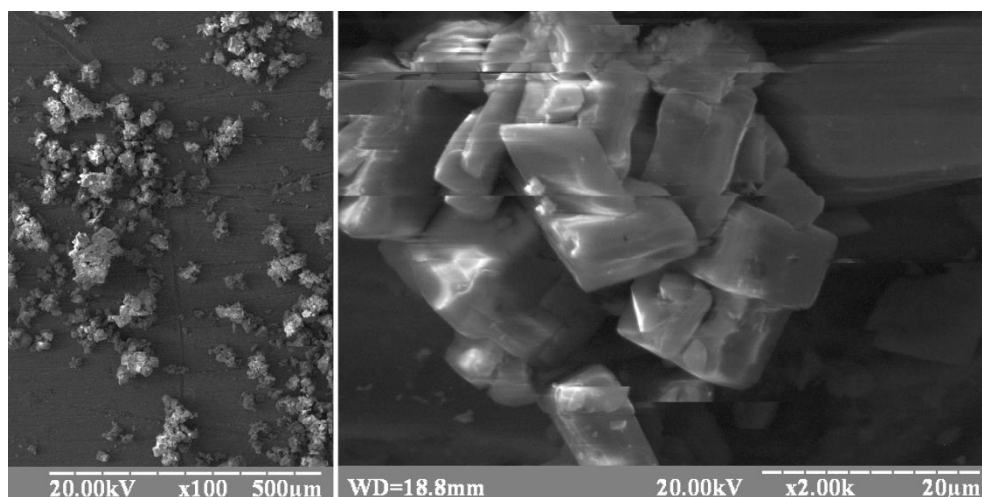
Рисунок 4.5 – Диференціальна крива розподілу частинок мікропорошку міді, отриманого цементациєю із розчину CuSO_4 в присутності H_2M

Як видно із рис. 4.5, за розмірами частинок порошок досить однорідний, при цьому найімовірніший їхній радіус становить 4,5 мкм, мінімальний – 1,9 мкм, а максимальний – 25,4 мкм.

На рис. 4.6а наведено мікрофотографії мідного порошку, отриманого з індивідуального розчину CuSO_4 . Як видно, в осаді відсутня кристалічність, він складається з округлих частинок розміром 10–20 мкм, у яких при великому збільшенні помітні щільно агреговані фрагменти діаметром близько 1 мкм [138].



а



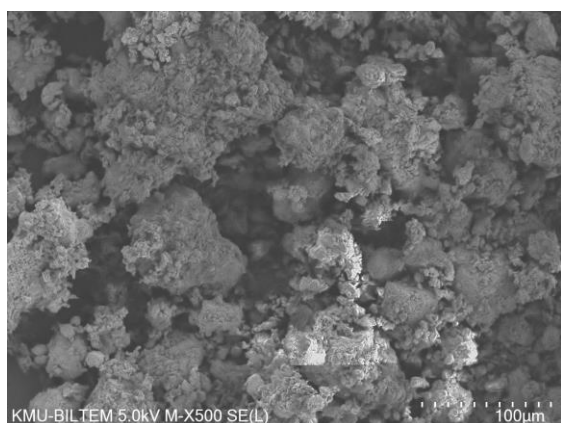
б

Рисунок 4.6 – Структура мідних порошоків, отриманих хімічним шляхом із чистого розчину CuSO_4 (а) і в присутності H_2M (б)

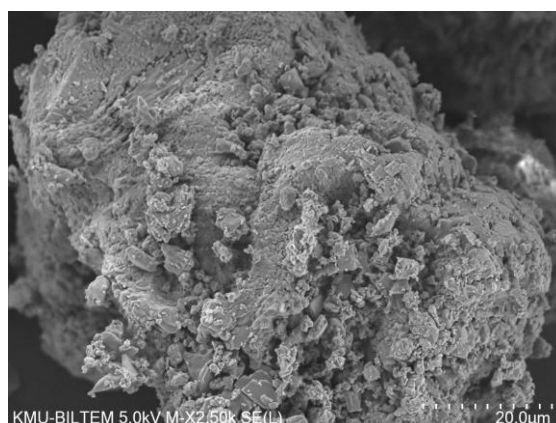
Дисперсія, отримана у присутності H_2M , складається з кристалічних частинок ромбічної форми розміром близько 10–20 мкм, і навіть дрібніших утворень, форму яких важко визначити (рис. 4.6б). На мікрофотографії цього

порошку видно дефекти зображення, які обумовлені зрушенням найдрібніших частинок порошку під час сканування пучком електронів. Це обумовлюється взаємним відштовхуванням частинок у процесі зйомки через накопичення на них однойменного негативного заряду, який не стікає на підкладку. Такий ефект має місце, коли об'єкт дослідження має діелектричні властивості і служить підтвердженням того, що у складі порошку є неметалічна компонента.

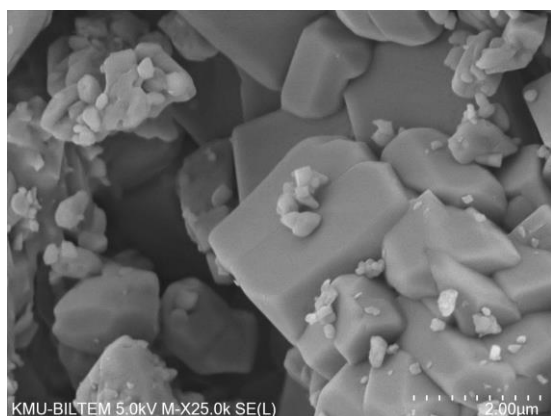
На рис. 4.7а, 4.7б, видно, що структура порошку складається з аморфних конгломератів різної форми. При максимальному збільшенні видно, що до складу порошку входять кристали неправильної форми з розмірами 0,5–2 мкм, а також як окремі, так і дрібні аморфні частинки з розмірами 20–50 нм (рис. 4.7в, 4.7г).



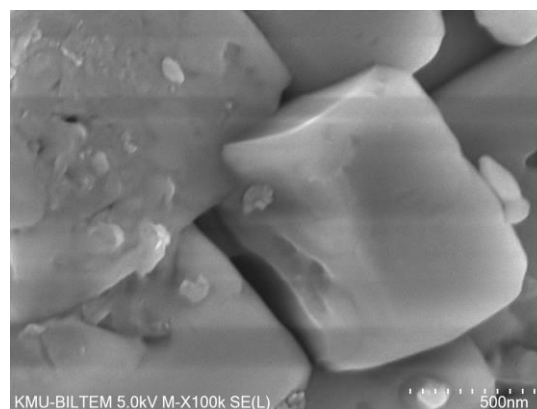
а



б



в



г

Рисунок 4.7 – Структура мідьорганічного порошку, отриманого хімічним шляхом у присутності H_2M

Для визначення елементного складу частинок використано метод енергодисперсійної спектроскопії. У спостережуваному полі, обирались певні ділянки, і для них проводили спектральний аналіз. Найбільш характерні з отриманих результатів наведено на рис. 4.8.

У складі частинок було виявлено наявність атомів Купруму, Карбону та Оксигену. Результати елементного аналізу представлені у таблиці 4.3.

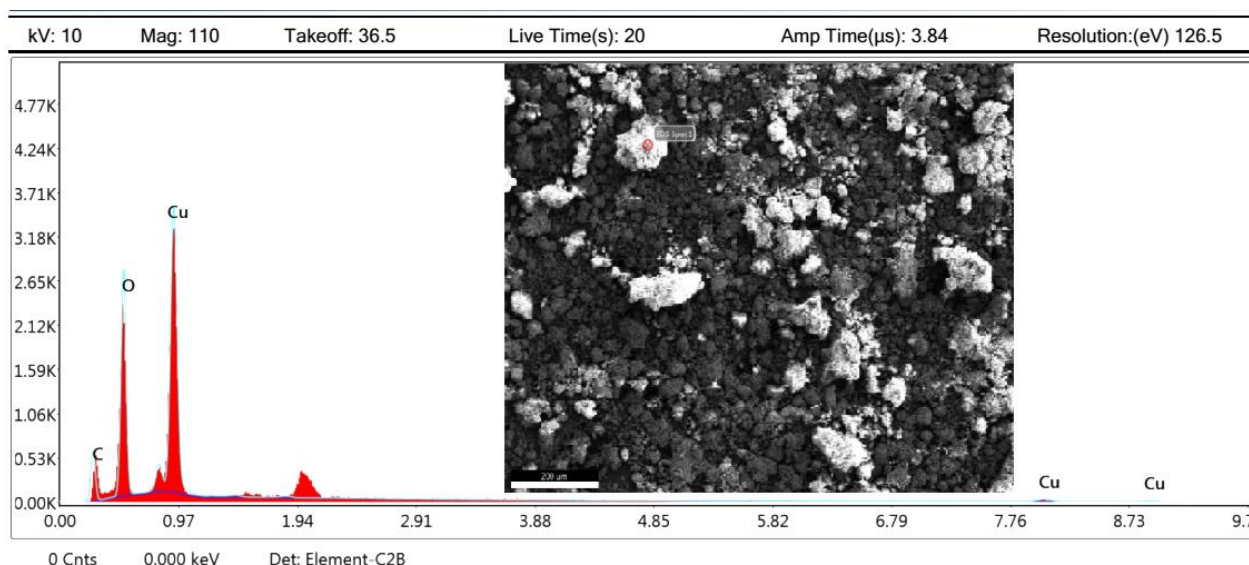


Рисунок 4.8 – Енергодисперсійний спектр та електронна фотографія частинок порошку, отриманого хімічним шляхом у присутності H_2M

Якщо порівнювати результати елементного аналізу вибраного фрагмента порошку з можливими модельними формами комплексів купруму з H_2M , виходить близький збіг зі структурами $[\text{Cu}^0(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ або $[\text{Cu}^+(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$, які містять 23,1 ат. % С, 46,2 ат. % О, 30,8 ат. % Cu.

Таблиця 4.3 – Результати елементного аналізу мідьорганічних порошків, одержаних хімічним шляхом у присутності H_2M

Елемент	Склад, мас. %	Склад, ат. %	Помилка визначення, %
C	9,35	22,83	10,58
O	25,76	47,22	6,60
Cu	64,90	29,96	3,84

Наявність молекул води у складі комплексних частинок підтверджується даними термогравіметрії. На рис. 4.9 наведено дериватограми, побудовані для мікропорошків, отриманих хімічним шляхом з розчину CuSO_4 , без H_2M та з H_2M .

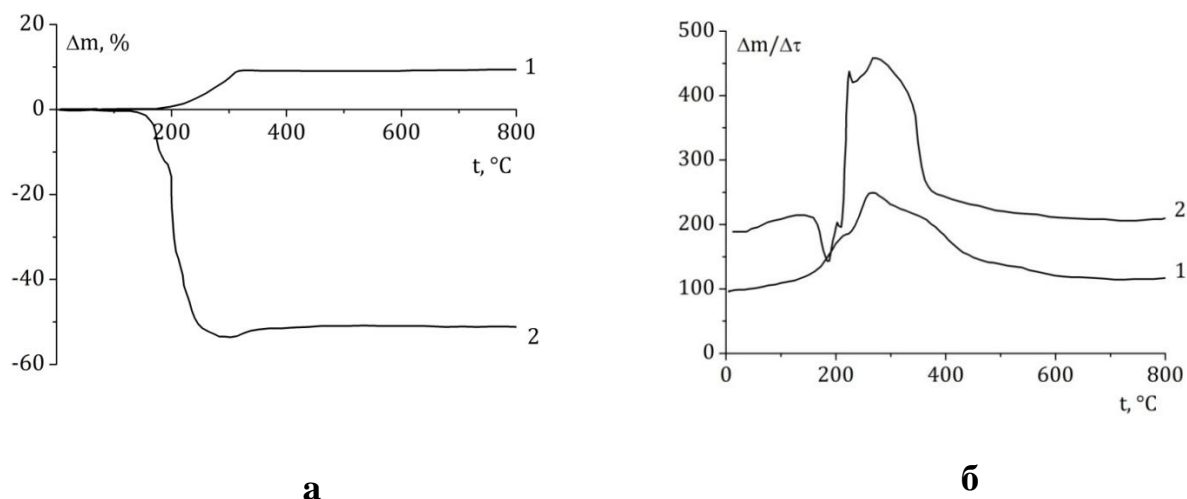


Рисунок 4.9 – TG-залежності (а) та DTA-залежності (б) для мідних порошків, отриманих хімічним шляхом без H_2M (1) та у присутності H_2M (2)

З термогравіметричних TG-залежностей, наведених на рис. 4.9 видно, що порошок, отриманий з розчину CuSO_4 , в інтервалі температур від 180°C до 320°C збільшує свою масу на 9 %. Це, очевидно, пов'язане з окисненням металевої міді. На DTA-залежності в цьому інтервалі температур спостерігається три екзотермічні піки – близько 200°C , при 260°C та близько 320°C . Вони можуть відповідати процесам утворення оксидів Cu_2O та CuO , де останній утворюється внаслідок окислення Cu_2O до CuO .

Інакше поводить ся під час нагрівання порошок, отриманий у присутності H_2M . На TG-залежності при температурі $190\text{--}200^\circ\text{C}$ спостерігається перегин, що відповідає втраті близько 15 % маси. За цих температур зі складу комплексу має йти вода. Якщо розрахувати зменшення маси за рахунок втрати води частинкою $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$, воно становитиме 16,7 %, що близько до отриманих експериментальних даних. Також на TG-залежності спостерігається глибокий мінімум, пов'язаний із суттєвою втратою маси, яка є максимальною за 290°C і

досягає 53 %. Це однозначно вказує на термічне розкладання органічної компоненти порошку та корелює з результатами кількісного аналізу Купруму у ньому (39,7 %). Після 290 °С маса дещо зростає, що може бути пов'язане з окисненням металевий складової порошку.

З ДТА-залежності видно, що з початком нагрівання зразок поводить екзотермічно. Спостерігаються максимуми при 140 °С, 210 °С, 220 °С, 260 °С і прихований максимум при 320 °С. Також спостерігаються ендотермічні мінімуми при температурах 180 °С та 240 °С.

Наявність піків для обох порошків при 260 °С вказує на ідентичність процесів, які відбуваються за цієї температури.

Конкретизувати можливий склад малеїнатового комплексу купруму можна за результатами ІЧ-спектроскопії. На рис. 4.10 наведені спектри, отримані для мідьорганічного порошку та для порівняння – спектр самої H_2M .

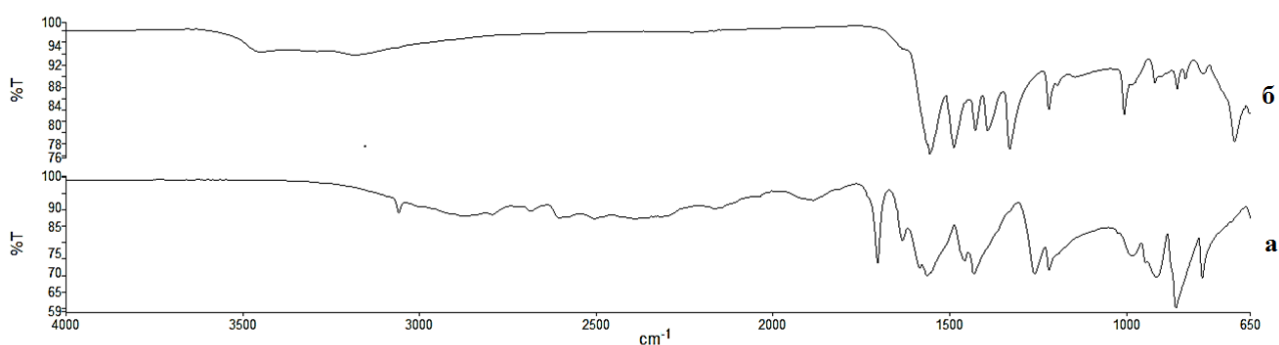


Рисунок 4.10 – ІЧ-спектри H_2M (а) та мідного порошку, отриманого хімічним шляхом у присутності H_2M (б)

ІЧ спектр зразку H_2M : 3150; 2900–2500; 1880; 1725; 1650; 1600; 1570; 1460; 1430; 1300; 1230; 980; 920; 890; 770 cm^{-1} .

В ІЧ-спектрі H_2M спостерігаються: характерні піки в області 3150 ($\nu(C-H)$) та 1650 cm^{-1} ($\nu(C=C-)$) коливань в групі $-CH=CH-$ (під впливом карбонільної групи положення смуг поглинання подвійного зв'язку знижуються до 1650 cm^{-1}); широка смуга валентних коливань $O-H$ у $-COOH$ групі 2500–2900 cm^{-1} ; валентне коливання карбоксильної групи $C=O$ в депротонованій карбоксильній групі: 1725 cm^{-1} ; площинне деформаційне коливання $C-O-H$: 1430

cm^{-1} ; валентне коливання C–O: 1300 cm^{-1} ; позаплощинне деформаційне коливання O–H та C–O: 980 cm^{-1} .

ІЧ спектр зразку, отриманого цементацією цинком з розчину CuSO_4 , який містив H_2M : 3500; 3300; 1570; 1500; 1430; 1400; 1350; 1230; 1005; 920; 890; 770; 600 cm^{-1} .

Аналізований продукт є комплексною сполукою металу з лігандом, утвореного через Оксиген карбоксильної групи. Наявність в H_2M двох карбоксильних груп зумовлює можливість утворення комплексних сполук з шестичленими циклами та бідентатною хелатною координацією по Оксигену карбоксильної групи. На це вказує відсутність смуги поглинання валентних коливань C=O при 1725 cm^{-1} , і поява смуг антисиметричних валентних коливань в області (ν_{asCOO}) 1570 cm^{-1} і симетричних валентних коливань близько (ν_{sCOO}) 1350 cm^{-1} , $\Delta = (\nu_{\text{asCOO}}) - (\nu_{\text{sCOO}}) = 1570 - 1350 = 220 \text{ cm}^{-1}$. З'являються і валентні коливання O–M області 600 cm^{-1} . Відбуваються зміни у високочастотній області: зникають смуги 3150 та 2500–2900 cm^{-1} і з'являються в області 3500 та 3300 cm^{-1} , що характерно для валентних коливань OH-груп молекул води.

ВИСНОВКИ

I. Аналіз результатів квантово-хімічного моделювання об'єктів дослідження дозволив встановити наступні закономірності:

Внутрішньосферні молекули води стабілізують ацидоаквакомплекси Купруму. Іони Cu^{2+} в присутності аніонів органічних кислот утримують до чотирьох молекул води, іони Cu^+ – до трьох, атоми Cu^0 – до двох. Іони Cu^{2+} утворюють лише σ -комплекси і лише з аніонами. Іони Cu^+ утворюють в основному π -комплекси (21 з 23 можливих комплексних структур) з усіма формами кислот. Для Cu^0 σ -зв'язування не характерне, тут виявлено 15 стійких π -комплексів, з них з молекулярними формами лігандів – 8 (дві з НА та по три з H_2M та H_2F).

Лише у трьох комплексах ($[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$, $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F}^{2-})]$ та $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$) в (дл-рл)-взаємодії беруть участь обидва атома Карбону ($\text{C}=\text{C}$)-фрагменту ненасиченої кислоти. У інших випадках π -зв'язок з центральним атомом утворює один атом Карбону, незважаючи на те, що міжатомні відстані (Cu^+-C_1) і (Cu^+-C_2) близькі між собою і практично збігаються з відповідними величинами, знайденими експериментально для подібних сполук.

На енергію π -зв'язку в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$ і $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$ молекули води діють синергічно. У окремих випадках ефект зростання $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ досягає 40 %. При цьому молекули води нівелюють різницю величин енергії π -зв'язку, обумовлену кількістю карбоксильних груп і геометрією кислоти. Взаємний вплив σ -зв'язків ($\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+$) у π -комплексах має антагоністичний характер. Кожна наступна молекула води зменшує енергію зв'язування попередньої не менш ніж на 20 %.

Показано, що механізм стадії одноелектронного відновлення іонів Cu^{2+} у складі ацидоаквакомплексів з іонізованими формами кислот включає трансформацію інтермедіату $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma\text{-L})]$ в $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{-L})]$. Очікуваним продуктом двоелектронного відновлення Cu^{2+} є π -комплекс $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-L})]$ з пріоритетною молекулярною формою органічного ліганду.

II. При електрохімічному виділенні осадів шляхом катодного відновлення іонів Cu^{2+} з кислого розчину CuSO_4 у присутності малеїнової кислоти формується дрібнокристалічний порошок з розміром частинок до 1 мкм з високим вмістом металу (97,9 мас. %). При відновленні Cu^{2+} -іонів з такого розчину хімічним способом (відновник – металічний цинк), синтезується металорганічна дисперсія, в якій вміст металу знижується до 39,7 мас. %. Структура отриманого мікропорошку є аморфними конгломератами різної форми. Виходячи з результатів визначення їх елементного складу (C – 9,35 мас. %, O – 25,76 мас. %, Cu – 64,9 мас. %), даних термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії встановлено, що основним компонентом металорганічної дисперсії є комплекс $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$, як це і прогнозувалось теоретично.

Спектрофотометрично підтверджена можливість синтезу π -комплексів Cu^+ з ненасиченими органічними кислотами шляхом контрольованої за потенціалом анодної іонізації міді.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Коттон Ф. Сучасна неорганічна хімія / Ф. Коттон, Дж. Уилкінсон. – Т. 3. 1969. – 592 с.
2. Макашев Ю. А. Сполуки в квадратних дужках / Ю. А. Макашев, В. М. Замяткіна. – «Хімія», 1976. – 216 с.
3. Chatt J. Olefin coordination compounds. Part III. Infrared spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes / J. Chatt, L. A. Duncanson // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1953. – P. 2939–2947.
4. Jones R. Metal π -complexes with substituted olefins / R. Jones // Chemical Reviews. – 1968. – Vol. 68, No 6. – P. 785–806.
5. Zeise W. C. Eine besondere Platinverbindung / W. C. Zeise // Ann. Phys. – 1827. – Vol. 85. – P. 632.
6. Wunderlich J. A. A note on the crystal structure of Zeise's salt / J. A. Wunderlich, D. P. Mellor // Acta Crystallographica. – 1954. – Vol. 7, No 1. – P. 130–130.
7. Black M. The crystal and molecular structure of Zeise's salt, $\text{KPtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / M. Black, R. H. B. Mais, P. G. Owston // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1969. – Vol. 25, No 9. – P. 1753–1759.
8. Hydrothermal Synthesis of a Dense Metal–Organic Layered Framework That Contains Cu(I)–Olefinic Bonds, $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)$ / D. M. Young, U. Geiser, A. J. Schultz, H. H. Wang // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – Vol. 120, No 6. – P. 1331–1332.
9. Olefin-copper(I) complexes and their properties / X. S. Wang, H. Zhao, Y. H. R. Li, G. Xiong, X. Z. You // Topics in Catalysis. – 2005. – Vol. 35, No 1–2. – P. 43–61.
10. Патент. № 25459 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб одержання монокристалів π -комплексів галогенідів міді(I) // Б.М. Михалічко, М.Г. Миськів (Україна). №95073217; Заявл. 10.07.95; Опубл. 30.10.98. Бюл. №6.

11. Павлюк О. Синтез та кристалічна структура гетерогалогенідних π -комплексів Cu(I) з 1,3-диалілбензімідазолом / О. Павлюк, Є. Горешнік // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2019. – Т. 60, № 1. – С. 170–178.
12. Yang L. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index / L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser // Dalt. Trans. – 2007. – Vol. 9. – P. 955–964.
13. Сливка Ю. Особливості побудови кристалічних π -комплексів купрум(I) бензенсульфонату з 2-аміно-5-алілітіо-1,3,4-тіадіазолом / Ю. Сливка // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2017. – Т. 58, № 1. – С. 172–180.
14. Ardan B. Ligand forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, Yu. Slyvka, V. Kinzhybalo // Acta Cryst. C. – 2017. – Vol. 73. – P. 36–46.
15. Goreshnik E. A. Solvated copper(I) hexafluorosilicate π -complexes based on $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$ (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer / E. A. Goreshnik, G. Veryasov, D. Morozov // J. Organomet. Chem. – 2016. – Vol. 810. – P. 1–11.
16. Лук'янов М. Купрокомплекси амініонітрilів: синтез і кристалічна структура сполук Cu(I) з 3-(диаліламіно) пропаннітрилом та 1,4-біс(2-ціаноетил)піперазином складу $[\text{Cu}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{CN})\text{BF}_4]$ і $[\text{Cu}(\text{NCC}_2\text{H}_4\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CN})_{0,5}\text{Cl}_2]$ / М. Лук'янов, Є. Горешнік, М. Миськів // Вісник львівського університету. Серія хімічна. – 2012. – № 53. – С. 50–59.
17. A novel copper(I) sulfamate π -complex based on the 5-(allylthio)-1-(3,5-dimethylphenyl)-1H-tetrazole ligand: Alternating-current electrochemical crystallization, DFT calculations, structural and NLO properties studies / Y. I. Slyvka, A. A. Fedorchuk, N. T. Pokhodylo, T. Lis, I. V. Kityk, M. G. Mys'kiv // Polyhedron. – 2018. – Vol. 147. – P. 86–93.
18. First N-allyl-thiadiazole copper(I) π -complexes: synthesis and structural peculiarities of $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ Compounds (L = 2-

(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) / B. Ardan, Yu. Slyvka, E. Goreschnik, M. Mys'kiv // *Acta Chim. Slov.* – 2013. – Vol. 60. – P. 484–490.

19. Ардан Б. Вплив нековалентних взаємодій у структурній побудові π -комплексів Cu_2SiF_6 з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Б. Ардан // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна.* – 2016. – Vol. 57, No 1. – P. 138–147.

20. Сливка Ю. π -Комплекси купрум(I) хлориду та купрум(I) перхлорату з 2-алілтіо-5-метил-1,3,4-тіадіазолом: синтез та кристалічна будова / Ю. Сливка // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна.* – 2019. – Vol. 60, No 1. – P. 155–162.

21. Синтез та кристалічна структура π -комплексу купрум(I) сульфамату з 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом складу $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ / М. Лук'янов, Ю. Сливка, Б. Ардан, М. Миськів // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна.* – 2018. – Т. 59, № 1. – С. 157–163.

22. Duncan J. L. The ground-state average and equilibrium structures of formaldehyde and ethylene / J. L. Duncan // *Mol. Phys.* – 1974. – Vol. 28. – P. 1177–1191.

23. Сливка Ю. Темплатний синтез π -комплексу $\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHC(S)N-}]_2\text{Cl}_2(\text{py})_4$ та його кристалічна будова / Ю. Сливка // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна.* – 2014. – Т. 1, № 55. – С. 115–123.

24. Салівон Н. Ф. Структурна хімія комплексів купрум(I) хлориду та броміду з ненасиченими четвертинними солями амонію та фосфонію / Н. Ф. Салівон, Г. В. Нощенко, Т. П. Ленківська // *Неорганічна хімія.* – 2011. – Т. 14. – С. 63–67.

25. Шаманин В. В. (p-d) π -, (p-d) σ - и (d-d)-гомосопряжение в кремнийорганических соединениях / В. В. Шаманин, А. Ю. Осадчев, С. С. Скороходов // *ДАН, Химия.* – 2001. – Т. 380, № 1. – С. 247–321.

26. Синтез и кристаллическая структура-комплексов Cu(I) с N-аллил-5-амино-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксамидом состава $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{CF}_3\text{COO})]$ / Ю. И. Сливка, А. В. Павлюк,

Б. Р. Ардан, Н. Т. Походило, Е. А. Горешник, П. Ю. Демченко // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 885–885.

27. Мончак М. М. Архитектура каркасных π -комплексов галогенидов меди(I) с N-аллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминием и N,N'-диаллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминием состава $[\{C_2H_4N_2(H^+)(CH_3)_4(C_3H_5)\}Cu_4Cl_6]$ и $[\{C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2\}_{0,5}Cu_2Cl_{1,67}Br_{1,33}]$ / М. М. Мончак, Е. А. Горешник, М. Г. Мыськив // Журнал структурной химии. – 2012. – Т. 53, № 1. – С. 124–129.

28. Горешник Е. А. Купро(I)-комплексы с 1-аллилоксибензотриазолом: синтез и кристаллическая структура соединений состава $CuBF_4 \cdot 2C_6H_4N_3(OC_3H_5) \cdot H_2O$ и $CuCF_3COO \cdot C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ / Е. А. Горешник, М. Г. Мыськив // Координационная химия. – 2008. – Т. 34, № 11. – С. 826–830.

29. Завалий Ю. П. Кристаллическая структура моногидрата кислого малеата меди(I) / Ю. П. Завалий, М. Г. Мыськив, Е. И. Гладышевский // Кристаллография. – 1985. – Т. 30, № 4. – С. 688–691.

30. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.

31. Моделювання комплексних структур, що виникають при електровідновленні іонів Cu^{2+} у присутності акриламідy / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, В. В. Кононенко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2007. – Т. 13, № 10/2. – С. 3–7.

32. Варгалюк В. Ф. Квантово-хімічне дослідження механізму розряду аквакомплексів Купруму / В. Ф. Варгалюк, О. С. Стець // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2006. – Т. 12, № 8. – С. 17–19.

33. Варгалюк В. Ф. Квантово-хімічне дослідження впливу олефінових сполук на процес електровідновлення йонів Купруму / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2008. – Т. 399. – С. 183–185.

34. The first copper (I)-olefin complexes bearing a 1, 3, 4-oxadiazole core: Alternating-current electrochemical crystallization, X-ray experiment and DFT study / Y. Slyvka, E. Goreshnik, G. Veryasov, D. Morozov, M. Luk'yanov, M. Mys'kiv // *Polyhedron*. – 2017. – Vol. 133. – P. 319–326.
35. Hydration mechanisms of Cu^{2+} : tetra-, penta- or hexa-coordinated? / X. Liu, X. Lu, E. J. Meijer, R. Wang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12, No 36. – P. 10801–10804.
36. Infrared photodissociation spectra and solvation structures of $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-4$) / T. Iino, K. Ohashi, Y. Mune, Y. Inokuchi, K. Judai, N. Nishi, H. Sekiya // *Chemical physics letters*. – 2006. – Vol. 427, No 1–3. – P. 24–28.
37. Herr J. D. Signatures of Size-Dependent Structural Patterns in Hydrated Copper(I) Clusters, $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ $n = 1-10$ / J. D. Herr, R. P. Steele // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – Vol. 120, No 51. – P. 10252–10263.
38. Electrocatalytic water oxidation by a water-soluble copper(II) complex with a copper-bound carbonate group acting as a potential proton shuttle / F. Chen, N. Wang, H. Lei, D. Guo, H. Liu, Z. Zhang, R. Cao // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56, No 21. – P. 13368–13375.
39. Can DFT methods correctly and efficiently predict the coordination number of copper(I) complexes? A case study / T. Ansbacher, H. K. Srivastava, J. M. Martin, A. Shurki // *Journal of computational chemistry*. – 2010. – Vol. 31, No 1. – P. 75–83.
40. Copper(II) complexes with pyrazolyl-substituted nitronyl and iminonitroxides / E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, E. V. Gorelik, M. V. Fedin, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko // *Polyhedron*. – 2008. – Vol. 27, No 2. – P. 739–749.
41. Thermally induced magnetic anomalies in solvates of the bis (hexafluoroacetylacetonate) copper(II) complex with pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxide / V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, K. Y. Maryunina, A. S. Bogomyakov, E. V. Gorelik, // *Inorganic chemistry*. – 2008. – Vol. 47, No 20. – P. 9537–9552.

42. Dang L. DFT studies of alkene insertions into Cu–B bonds in copper(I) boryl complexes / L. Dang, H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26, No 11. – P. 2824–2832.
43. Ishihara K. Rational design of minimal artificial diels-alderases based on the copper(II) cation–aromatic π -attractive interaction / K. Ishihara, M. Fushimi, M. Akakura // *Accounts of chemical research*. – 2007. – Vol. 40, No 10. – P. 1049–1055.
44. Jensen F. Polarization consistent basis sets. VIII. The transition metals Sc–Zn / F. Jensen // *The Journal of chemical physics*. – 2013. – Vol. 138, No 1. – P. 014107.
45. Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв // *Укр. хим. журн.* – 2013. – Т. 79, № 3. – С. 51–58.
46. Bader R. F. The quantum mechanical basis of conceptual chemistry / R. F. Bader // *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*. – 2005. – Vol. 136, No 6. – P. 819–854.
47. Sulfation of Diethylaminoethyl-Cellulose: QTAIM Topological Analysis and Experimental and DFT Studies of the Properties / A. Kazachenko, F. Akman, M. Medimagh, N. Issaoui, N. Vasilieva, Y. N. Malyar, O. M. Al-Dossary // *ACS Omega*. – 2021. – Vol. 6, No 35. – P. 22603–22615.
48. Interactions of di-imine copper(II) complexes with albumin: competitive equilibria, promoted oxidative damage and DFT studies / M. A. A. Azzellini, M. P. Abbott, A. Machado, M. T. M. Miranda, L. C. Garcia, G. F. Caramori, A. Ferreira // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2010. – Vol. 21. – P. 1303–1317.
49. Copper crystallization from aqueous solution: initiation and evolution of the polynuclear clusters / V. Vargaljuk, S. Okovytyy, V. Polonsky, O. Kramka, A. Shchukin, J. Leszczynski // *J. Clust. Sci.* – 2016. – P. 1–12.

50. A DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa [8] circulene-based ligands / N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, B. F. Minaev // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 39, No 10. – P. 7815–7821.
51. Composition and stability of complexes of maleic and succinic acids with Cu^{2+} ions in water-ethanol solutions at 298 K / N. V. Tukumova, T. R. Usacheva, T. T. D. Thuan, V. A. Sharnin // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – Vol. 88, No 10. – P. 1512–1512.
52. Uljanionok J. Formation of Cu(I) compounds in the Cu|Cu(II)–maleic acid system / J. Uljanionok, A. Survila // *Chemija*. – 2009. – Vol. 20, No 4. – P. 226–230.
53. Bychkova S. A. Complex formation of maleic acid with the Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} in aqueous solution / S. A. Bychkova, A. V. Katrovtseva, E. V. Kozlovskii // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2008. – Vol. 34, No 2. – С. 93–96.
54. Исследование комплексообразующих свойств дикарбоновых кислот с ионами меди(II) / С. А. Бычкова, А. В. Атровцева, Е. В. Козловский, Н. В. Тукумова, В. А. Шарнин // *ІДХТУ, Чугаєвська конференція по координаційній хімії*. – 2005. – Р. 95.
55. The thermodynamic characteristics of formation of Copper(II) ion complexes with carboxylic acids in aqueous solutions / T. D. Orlova, A. V. Katrovtseva, S. A. Bychkova, F. T. Lan // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2011. – Vol. 85, No 2. – P. 275–279.
56. Васильев В. П. Применение ЭВМ в химикоаналитических расчетах / В. П. Васильев, В. А. Бородин, Е. В. Козловский. Высш. школа, 1993. – 112 с.
57. Uljanionok J. Spectrophotometric investigation of the formation of Cu(II)-maleic acid complexes / J. Uljanionok, A. Jagminienė, A. Survila // *Chemija*. – 2009. – Vol. 20, No 2. – P. 89–92.
58. Narayana G. Y. Ternary Complexes of Copper(II) with Malonic Acid & O,O; O,N & N,N Donor Ligands / G. Y. Narayana, S. J. Swamy, P. Lingaiah // *Indian Journal of Chemistry*. – 1988. – P. 613–616.

59. pH dependence of the stability constants of copper(I) complexes with fumaric and maleic acids in aqueous solutions / N. Navon, A. Masarwa, H. Cohen, D. Meyerstein // *Inorganica Chimica Acta*. – 1997. – Vol. 261, No 1. – P. 29–35.
60. Kamau P. Formation Constants of Copper(I)– Olefin Complexes in Aqueous Solution / P. Kamau, R. B. Jordan // *Inorganic chemistry*. – 2002. – Vol. 41, No 4. – P. 884–891.
61. Das A. R. Studies on metal complexes in aqueous solution–X: Malates of copper and calcium / A. R. Das, V. S. K. Nair // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – Vol. 37, No 10. – P. 2121–2123.
62. Hurst J. K. Binuclear ions of copper(I) and certain transition metal complexes and kinetics of electron transfer between metal centers / J. K. Hurst, R. H. Lane // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95, No 6. – P.1703–1709.
63. Meyerstein D. Kinetics of complexation of copper(I) ions with maleate and fumarate in aqueous solutions. Pulse radiolytic study / D. Meyerstein // *Inorganic Chemistry*. – 1975. – Vol. 14, No 7. – P. 1716–1717.
64. Вплив акрилової кислоти на електрокристалізацію міді з сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко, Р. С. Вовк // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Хімія*. – 2009. – Т. 17, № 15. – С. 35–38.
65. Влияние акрилонитрила на электродные процессы с участием катионов меди / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Крамська, А. І. Щукін // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Хімія*. – 2016. – Т. 23, № 2. – С. 22–26.
66. Полонський В. А. Електрохімічне формування та властивості мідних осадів, отриманих у присутності акрилової кислоти / В. А. Полонський, Н. В. Стець, О. С. Орленко // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Хімія*. – 2011. – Т. 19, № 3/1 – С. 13–17.
67. Варгалюк В. Ф. Кинетика и механизм электровосстановления ионов меди(II) в присутствии некоторых ненасыщенных органических соединений.

Акриловая кислота / В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарев, В. А. Полонский // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 603–608.

68. Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 3. – С. 51–58.

69. Электроосаждение меди в присутствии π -связывающих органических соединений / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонский, О. С. Стець, А. І. Щукін // Сучасні проблеми електрохімії. – 2015. – С. 234–235

70. Gaussian 09, Revision D.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel, et. al. // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2009.

71. Biegler-Konig F. A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules / F. Biegler-Konig, J. Schonbohm, D. Bayles // Comput. Chem. – 2001. – Vol. 22. – P. 545–559.

72. Zhurko G. A. Chemcraft-Graphical Program for Visualization of Quantum Chemistry Computations / G. A. Zhurko // Version 1.8. – 2019.

73. Dennington R. D. GaussView 5.0 / R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam // Gaussian. Inc, Wallingford. – 2008. – P. 20.

74. Серба П. В. Квантово-хімічні розрахунки в програмі GAUSSIAN / П. В. Серба, С. П. Мірошніченко, Ю.Ф. Блінов. – Т: ТТИЮФУ, 2012. – 100 с.

75. Мінкін В. І. Квантова хімія органічних сполук. Механізми реакцій / В.І. Мінкін, Б. Я. Сімкін, Р.М. Міняєв. – Химия, 1986. – 248 с.

76. Бейдер Р. Атоми в молекулах. Квантова теорія / Р. Бейдер, 1990. – 532 с.

77. Слєта Л. О. Квантова хімія / Л. О. Слєта, В. В. Іванов. – Харків: Гімназія, 2008. – 443 с.

78. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – No. 7. – P. 5648–5656.

79. Lee C. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. – 37, No. 785. – P. 785–789.
80. Zhao Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *Theoretical chemistry accounts.* – 2008. – Vol. 120, No 1. – P. 215–241.
81. Wachters A. J. H. Gaussian basis set for molecular wave functions containing third row atoms / A. J. H. Wachters // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 52. – P. 1033–1036.
82. Lean A. D. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $z = 11 - 18$ / A. D. Lean, G. S. Chandler // *J. Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 72. – P. 5639–5648.
83. Krishnan R. Self consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople // *J. Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 72. – P. 650–654.
84. Frisch M. J. Self consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets / M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80. – P. 3265–3269.
85. Miertus S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 55. – P. 117–129.
86. Barone V. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // *J. Comput. Chem.* – 1998. – Vol. 19. – P. 404–417.
87. Marenich A. V. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2009. – Vol. 113, No. 18. – P. 6378–6396.

88. Ögretir C. Computational advances in organic chemistry: molecular structure and reactivity / C. Ögretir, I. G. Csizmadia // Springer Science & Business Media. – 2012. – Vol. 330. – P. 421.
89. Ochterski J. W. Thermochemistry in Gaussian / J. W. Ochterski // Gaussian, Inc. 2000. – 19 с.
90. Термодинаміка процесу гідратації фумаратних π -ацидокомплексів Cu^+ у водному розчині / Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А. // Матеріали І Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології». – 2021. – С. 101–103.
91. Осокін Є. С. Термодинаміка процесу гідратації фумаратних π -ацидокомплексів Cu^+ у водному розчині / Є. С. Осокін, В.Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Матеріали І Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології». – 2021. – С. 101–103.
92. Степанов Н. Ф. Квантова механіка та квантова хімія / Н. Ф. Степанов, 2001. – С. 487. – 519 с.
93. Бушмаринов И. С. Энергия атомов в теории «Атомы в молекулах» и ее использование для решения химических задач / И. С. Бушмаринов, К А. Лысенко // Успехи химии. – 2009. – Т. 78 – С. 307–327.
94. Bader R. F. The quantum mechanical basis of conceptual chemistry / R. F. Bader // Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 2005. – Vol. 136, No 6. – P. 819–854.
95. Espinosa E. Hydrogen bonds trengths revealed by topological analyses of experimentally observe delectron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 285. – P. 170–173.
96. Осокін Є. С. Розробка програмного забезпечення для покращення квантово-хімічного моделювання комплексів Купруму / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк В. А. Полонський // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених «Наукова молодь-2020»: Збірник матеріалів – Київ: 21 жовтня 2020 року. – С. 58–61.

97. Осокін Є. С. Моделювання π -комплексів Купруму з використанням авторського програмного забезпечення / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications»: Коропово – September 1-10 2020. – P. 32.
98. Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой, 2003. – 230 с.
99. Morphological granulometric analysis of sediment images / Y. Balagurunathan, E. Dougherty, S. Frančišković-Bilinski [et al.] // Image Anal Stereol. – 2001. – Vol. 20. – P. 87–99.
100. Nepal J. K. Formation Constants of Binary, Ternary & Quaternary Complexes of Cu(II) Ion / J. K. Nepal, S. N. Dubey // Indian Journal of Chemistry. – 1987. – Vol. 26A. – P. 269–270.
101. Formation and stability of ternary complexes of copper(II) with histamine and some dicarboxylic-acids / M. Grasso, S. Musumeci, E. Rizzarelli, S. Sammartano // Annali Di Chimica. – 1980. – Vol. 70, No 3-4. – P. 193–200.
102. Comprehensive studies of non-covalent interactions within four new Cu(II) supramolecules / M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Chahkandi, N. Alfi, A. Shokrollahi, N. Shokrollahi, A. Janiak // CrystEngComm. – 2012. – Vol. 14, No 24. – P. 8468–8484.
103. Осокін Є. С. Особливості електронної будови деяких монолігандних комплексів Cu(II) з малеїною та фумаровою кислотами / Є. С. Осокін // Priority directions of science development, Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference. – 2020. – С. 157–160.
104. Осокін Є. С. Квантово-хімічне моделювання білігандних малеатних комплексів Cu^{2+} у водному розчині / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання». – 2021. – С. 133–134.
105. Квантово-хімічне моделювання реакцій комплексоутворення йонів Cu^{2+} з малеїною та фумаровою кислотою / Г. О. Фесенко, Є. С. Осокін,

В. А. Полонський, В. Ф. Варгалюк // XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2019. – С. 123–125.

106. Осокін Є. С. Квантово-хімічне моделювання комплексних сполук Cu(II) з фумаровою кислотою / Є. С. Осокін // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Пріоритети сучасної науки». – 2019. – С. 55–57.

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

108. Осокін Є. С. Особливості d π -p π -зв'язування деяких похідних акрилової та малеїнової кислоти з атомами Купруму в низьких ступенях окиснення / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Зб. тез II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – 2019. – С. 30.

109. Осокін Є. С. Особливості d π -p π -зв'язування атомів та йонів Купруму з малеїновою та фумаровою кислотами / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій». – 2019. – С. 68.

110. Осокін Є. С. Моделювання реакцій взаємодії аквакомплексу Купрум(I) з малеїновою кислотою / Є. С. Осокін, В. А. Полонський, В. Ф. Варгалюк // Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – 2020. – С. 188–190.

111. Осокин Е. С. Квантово-химическое моделирование реакций присоединения аквакомплекса меди(I) с фумаровой кислотой / Е. С. Осокин // Збірник тез доповідей XXI Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – 2020 – С. 37.

112. Осокін Є. С. Порівняння PCM та SMD методів для ab initio розрахунків малеатних π -ацидоаквакомплексів іонів Cu⁺ / Є. С. Осокін,

В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Матеріали V Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – 2021. – С. 188–190.

113. Осокін Є. С. Порівняння різних базисних наборів в *ab initio* розрахунках для іонів Cu^+ з малеїноювою кислотою / Є. С. Осокін // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Концептуальні шляхи розвитку науки та освіти». – 2020. – С. 66–68.

114. Осокін Є. С. π -комплекси іонів Cu^+ з малеїноювою кислотою у триплетному стані / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current chemical problems». – 2020. – Р. 34.

115. Осокін Є. С. Порівняння результатів розрахунків DFT-функціоналів B3LYP та M06-2X для π -комплексів Cu^+ з малеїноювою кислотою / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2020. – С. 109–111.

116. Vargalyuk V. F. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyu // Journal of Chemistry and Technologies. – 2020. – Vol. 28, No. 2. – P. 153–160.

117. Осокін Є. С. Реакції утворення композитних матеріалів на основі міді з малеїноювою та фумаровою кислотами / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос». – 2020. – С. 247.

118. Features of binding of π -complexes of copper atoms with some unsaturated acids / Y. Osokin, V. Vargalyuk, V. Polonskyu, O. Osadcha // Матеріали X Регіональної науково-практичної конференції молодих науковців та студентів «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору». – 2021. – С. 43–45.

119. Osokin Y. S. Cechy wiązania π -kompleksów atomów miedzi z niektórymi nienasyconymi kwasami / Y. S. Osokin, V. F. Vargalyuk // Міжнародна науково-

практична конференція молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки». – 2021. – С. 485–487.

120. Осокін Є. С. Теоретичне дослідження впливу геометричної ізомерії на ефективність дп-рп-зв'язування між функціонально заміщеними бутенами та атомами Купруму / Є. С. Осокін // Збірник наукових матеріалів XXV Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Наукові підсумки 2018 року». – 2018. – Ч. 8. – С. 61–65.

121. Osokin Y. Dimeryzacja atomów miedzi z udziałem kwasu maleinowego w procesie elektrodukcji, badania ab initio / Y. Osokin, V. Polonsky, V. Vargalyuk // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Наукові досягнення та відкриття сучасної молоді». – 2021. – С. 112–114.

122. Quantum-chemical modeling of dimerization of copper atoms with participation of maleic acid in the process of electroreduction / E. S. Osokin, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky, O. R. Posudiiievskaya // Регіональна науково-практична конференція молодих учених та студентів «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору (іноземними мовами)» – 2019. – С. 34–36.

123. Оцінка впливу стадії димеризації адатомів на процес електрокристалізації міді / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко, А. М. Алдошин // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Хімія». – 2010. – Т. 16, № 3/1. – С. 188–192.

124. Осокін Є. С. Залежність будови π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з малеїною та фумаровою кислотами від рівня кислотності водного розчину / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021». – 2021. – С. У18.

125. Осокін Є. С. Моделювання реакцій диспропорціонування іонів Купруму в присутності малеїнової кислоти у водному розчині / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Збірник тез доповідей IV Міжнародна (XIV

Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – 2021. – С. 41.

126. James M. N. G. A refinement of the crystal structure of maleic acid / M. N. G. James, G. J. B. Williams // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistr.* – 1974. – Vol. 30, No 5. – P. 1249–1257.

127. Copper adsorption reaction rate and ion exchange ratio during the copper activation of sphalerite / J. Liu, D. Luo, L. Huang, Y. Wang, S. Wen // *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* – 2018. – P. 54.

128. Осокін Є. С. Моделювання процесу електровідновлення аквакомплексів Купруму(II) з фумаровою кислотою у водному розчині / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгальок, В. А. Полонський // VII Науковий семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу». – 2021. – С. 11.

129. Viswanath S. G. Electrodeposition of copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid / S. G. Viswanath, M. M. Jachak // *Metall. Mater. Eng.* – 2013. – Vol. 19, No. 2. – P. 119–135.

130. Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of Cu^{2+} -ions / V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky, Y. S. Osokin, A. Y. Skok // *Journal of Chemistry and Technologies.* – 2020. – Vol. 28, No 3. – P. 231–241.

131. Електровідновлення йонів Cu^{2+} з розчинів різної кислотності в присутності малеїнової кислоти / Л. О. Бабенкова, Є. С. Осокін, В. А. Полонський, Н. В. Стець // XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2019. – С. 126–128.

132. Осокін Є.С. Електрохімічний синтез комплексів Cu^+ з малеїновою кислотою / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгальок, В. А. Полонський // *Електрохімія сьогодення: Здобутки, проблеми та перспективи, колективна монографія.* – 2021. – С. 120–121.

133. Osokin Y. S. Electrochemical synthesis of copper(I) complexes with maleic acid / Y. S. Osokin, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky // *International workshop for*

young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications». – 2021. – P. 31.

134. Склад та морфологія мікропорошків, отриманих цементацією з розчинів купруму(II) сульфату в присутності акрилової та малеїнової кислоти / Ю. В. Артюкова, Є. С. Осокін, Н. В. Стець, В. А. Полонський // XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2019. – С. 129–132.

135. Осокін Є. С. Отримання мідних осадів у присутності малеїнової кислоти / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгальок, Ю. В. Артюкова // XXI Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – 2019. – С. 232.

136. Osokin Y. S. Synthesis and composition of some copper(I) maleates / Y. S. Osokin, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky // Ukrainian conference with International participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Nanostructures and nanomaterials in medicine: challenges, tasks and perspectives». – 2021. – P. 157.

137. Shwartsenbakh G. Complexometric Titration / G. Shwartsenbakh, G. Flashka // Khimya. – 1970. – P. 180–181.

138. Осокін Я. С. Морфологія дисперсії мідзі з малеїнавою кислотою / Я. С. Осокін, У. А. Палонскі, В. Ф. Варгальок // V Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – 2021. – С. 179–180.

ДОДАТОК А

Структура вихідного файлу на прикладі оптимізації системи $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$

```
%mem=1500mb
%chk=Cu1_m1_pi_maleic_pcm_dft_pop
# opt ub3lyp/gen freq=noraman scrf=(pcm,solvent=water) guess=mix scf=qc
```

CuC4H4O4

```
1 1
Cu      -1.1620530000    -0.0578360000    0.2347660000
O        0.9220610000    -2.2455380000   -0.5903190000
C        1.4382940000    -1.4012860000    0.1127210000
C        0.6708710000    -0.4794720000    1.0287730000
H        0.4315450000    -0.9343560000    1.9873190000
C        0.5567800000     0.8918070000    0.9044190000
H        0.2358280000     1.4663070000    1.7675870000
C        1.1458300000     1.6159520000   -0.2694240000
O        1.4946280000     1.0551590000   -1.2806710000
O        1.2702140000     2.9452260000   -0.1507020000
H        0.9693910000     3.2647280000    0.7109320000
O        2.7493930000    -1.2542000000    0.2527270000
H        3.1995020000    -1.9001420000   -0.3177440000
```

```
O H C
6-311G**
****
```

```
Cu      0
S      6  1.00
337200.0000000    0.0002800
50072.9000000    0.0021700
11373.4000000    0.0112200
3239.8200000     0.0446210
1071.9700000     0.1383600
395.0990000      0.3125500
S      2  1.00
158.3990000      0.4106000
67.3591000       0.2145300
S      1  1.00
22.2983000       1.0000000
S      1  1.00
9.3935700        1.0000000
S      1  1.00
2.5784800        1.0000000
S      1  1.00
0.9640800        1.0000000
S      1  1.00
0.1133030        1.0000000
S      1  1.00
0.0407910        1.0000000
P      3  1.00
2245.2900000     0.0022600
532.1060000      0.0184100
172.1950000      0.0864600
```

P	3	1.00	
		65.3239000	0.2545000
		27.0551000	0.4341900
		11.7435000	0.3339000
P	1	1.00	
		4.6938200	1.0000000
P	2	1.00	
		1.9066700	0.5693600
		0.7114450	0.2470200
P	1	1.00	
		0.2325980	1.0000000
P	1	1.00	
		0.0692990	1.0000000
D	3	1.00	
		48.5439000	0.0309700
		13.5490000	0.1619600
		4.5162800	0.3781200
D	1	1.00	
		1.4732900	1.0000000
D	1	1.00	
		0.4148750	1.0000000
D	1	1.00	
		0.1491000	1.0000000
F	3	1.00	
		8.0267373	0.1737857
		2.8785728	0.5973381
		1.2326390	0.3929396

ДОДАТОК Б

Структура вихідного файлу *.gif для створення файлу *.wfn на
прикладі системи $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$:

```
# ub3lyp/gen output=wfn 6d 10f density=current scrf=(pcm,solvent=water)
```

CuC4H4O4

1 1

Cu	0.4393650000	-1.4884680000	-0.1496830000
O	1.7282350000	0.1828840000	-0.8043480000
C	1.3120490000	0.8842470000	0.1115910000
C	0.4435700000	0.2293640000	1.1491850000
H	0.9519940000	-0.0547270000	2.0665790000
C	-0.8832530000	-0.0330340000	0.9919220000
H	-1.4006820000	-0.5596720000	1.7858770000
C	-1.6804920000	0.5889280000	-0.1208300000
O	-1.1767830000	1.2894400000	-0.9651210000
O	-2.9934560000	0.3409870000	-0.1269930000
H	-3.2668430000	-0.2356450000	0.6000380000
O	1.6389810000	2.1312330000	0.3292100000
H	2.2468970000	2.4422260000	-0.3648900000

O H C

6-311G**

Cu 0

S 6 1.00

337200.0000000	0.0002800
50072.9000000	0.0021700
11373.4000000	0.0112200
3239.8200000	0.0446210
1071.9700000	0.1383600
395.0990000	0.3125500

S 2 1.00

158.3990000	0.4106000
67.3591000	0.2145300

S 1 1.00

22.2983000	1.0000000
------------	-----------

S 1 1.00

9.3935700	1.0000000
-----------	-----------

S 1 1.00

2.5784800	1.0000000
-----------	-----------

S 1 1.00

0.9640800	1.0000000
-----------	-----------

S 1 1.00

		0.1133030	1.0000000
S	1	1.00	
		0.0407910	1.0000000
P	3	1.00	
		2245.2900000	0.0022600
		532.1060000	0.0184100
		172.1950000	0.0864600
P	3	1.00	
		65.3239000	0.2545000
		27.0551000	0.4341900
		11.7435000	0.3339000
P	1	1.00	
		4.6938200	1.0000000
P	2	1.00	
		1.9066700	0.5693600
		0.7114450	0.2470200
P	1	1.00	
		0.2325980	1.0000000
P	1	1.00	
		0.0692990	1.0000000
D	3	1.00	
		48.5439000	0.0309700
		13.5490000	0.1619600
		4.5162800	0.3781200
D	1	1.00	
		1.4732900	1.0000000
D	1	1.00	
		0.4148750	1.0000000
D	1	1.00	
		0.1491000	1.0000000
F	3	1.00	
		8.0267373	0.1737857
		2.8785728	0.5973381
		1.2326390	0.3929396

Cu1_pi_H2MA.wfn