

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

Курасова Юлія Денисівна

УДК 544.18:546.06

**ДИСЕРТАЦІЯ
РЕАКЦІЇ ХЛОРВМІСНИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ З
НЕНАСИЧЕНИМИ ОРГАНІЧНИМИ КИСЛОТАМИ.
КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ**

10 Природничі науки
102 Хімія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

Науковий керівник Полонський Володимир Анатолійович,
кандидат хімічних наук, доцент
Полонський В.А.

Дніпро – 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Курасова Ю. Д. Реакції хлорвмістних комплексів купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз. – 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, 2024.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню електронної будови хлоридних ацидоаквакомплексів Cu^+ з ненасиченими органічними кислотами у водному середовищі, з'ясуванню хімічних процесів за участі цих комплексів, визначенню кореляційних залежностей між розрахунковими та експериментальними параметрами для σ -ацидоаквакомплексів Cu^{2+} з одноосновними та двоосновними карбоновими кислотами.

У **першому розділі** проведений аналіз літературних джерел, в результаті якого було розглянуто особливості геометричної будови π -комплексів купруму(I) з ненасиченими органічними лігандами.

На основі аналізу зібраної інформації зроблено висновок, що досить велика частина кристалічних π -комплексів Cu^+ з органічними лігандами в своєму складі окрім органічної компоненти включає неорганічну аніонну компоненту як у зовнішній так і у внутрішній координаційній сфері, більшість з котрих є галогенами, зокрема хлорид аніон. Останній, окрім того, що нейтралізує катіонну частину центрального атома та ще, як показано в літературному огляді, здатен утворювати додаткові зв'язки з сусіднім атомом Купруму, і таким чином вибудовуватись в довгі полімерні структури. Тобто, необхідною умовою для утворення стабільних π -комплексів Cu^+ у кристалічному вигляді є одночасна наявність як π -зв'язку (іону Cu^+ з ненасиченим $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом органічного ліганду) так і σ -зв'язку (іону Cu^+ з неорганічним лігандом/кислотним залишком або негативно зарядженою функціональною групою органічного ліганду).

За результатами аналізу літератури можна дійти висновку, що існує край обмежене коло робіт про існування або утворення хлоридних π -комплексів Cu^+ з такими ненасиченими карбоновими кислотами як малеїнова, фумарова та акрилова кислота.

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

До третього розділу увійшли результати квантово-хімічного моделювання хлоридних π -ацидоаквакомплексів з малеїновою кислотою. Для кластерів загального складу $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{2-n}$ (де L – одноосновні та двоосновні карбонові кислоти в молекулярній та депротонованій формах) були показані закономірності сумісної дії σ - та π -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів Cu^+ .

Було продемонстровано, що найкращі енергетичні характеристики мають безводні хлоридні комплекси з молекулами ненасичених органічних кислот. В них досягаються максимальні значення енергій зв'язування центрального атома з хлорид-іоном (150 ± 1 кДж/моль) та органічним лігандом (130 ± 1 кДж/моль), які практично не залежать від природи кислоти. Приєднання до $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ молекул води є термодинамічно вигідним процесом ($\Delta E_r = 10 - 60$ кДж/моль), який сприяє переходу від σ -зв'язування центральним атомом аніонних форм органічних лігандів, до π -зв'язування. Стабільні π -комплекси $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$ існують з усіма формами досліджених кислот.

В результаті порівняльного аналізу π -комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$ показано, що перехід від молекулярної форми органічних кислот до аніонної в усіх випадках погіршує як енергетику σ -зв'язків Cu^+ з аніонами хлору та молекулами води, так і енергетику π -зв'язків. За зміною ефективного заряду центрального атома кількісно оцінена антагоністичність сумісної дії σ -лігандів в π -комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$. Встановлено, що в комплексах з молекулярною формою досліджених ненасичених кислот аніони хлору зменшують електронодонорність молекул води на 86 %, а молекули води зменшують електронодонорність Cl^- на 35 %.

В третьому розділі на підставі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання електронної будови аквакомплексів Cu^{2+} , що містять аніони органічних кислот та хлорид-іони, було встановлено, що досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві лінійні кореляційні залежності pK монозаміщених ацидоаквакомплексів Cu^{2+} від ефективного заряду центрального атома. Одна відноситься до аніонів одноосновних кислот, інша – до аніонів двоосновних кислот. З використанням параметрів відповідної pK , $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ -залежності та результатів розрахунку $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ визначено значення pK для акрилатних комплексів Cu^{2+} , що дорівнює 1,778, відомості про яку у літературі відсутні.

Проводилась оцінка ступеня зміни ефективного заряду іонів Cu^{2+} у комплексах $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$, в результаті чого для всіх лігандів була порівняна електродонорність в ряду: аніони органічних кислот ($-51,95\%$) $>$ Cl^- ($-47,75\%$) $>$ H_2O ($-21,45\%$). Однак, у полілігандних комплексах за рахунок утворення бідентатного гідрату $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ аніони органічних кислот поступаються хлорид-іонам.

Було показано, що введення Cl^- -аніонів у внутрішню координаційну сферу монозаміщених аніонами органічних кислот аквакомплексів Cu^{2+} призводить до закономірного послаблення зв'язків $\text{Cu}^{2+}-\text{L}$. При цьому ступінь зменшення енергії зв'язування $(\text{Cu}^{2+}-\text{L})$ -зв'язку залежить від природи органічної кислоти. Для насичених структур різниця енергії зв'язування знаходиться в інтервалі 2–8 кДж/моль, для ненасичених – досягає 20 кДж/моль. Синхронно змінюється і енергетика реакції заміщення молекул води в ацидоаквакомплекс Cu^{2+} аніонами хлору (з -4 до -30 кДж/моль). Це, а також те, що енергетичний ефект реакції приєднання Cl^- до ацидоаквакомплексів Cu^{2+} з ненасиченими аніонами є ще більшим, досягаючи -62 кДж/моль у присутності фумарат-іонів, створює сприятливі початкові умови для синтезу змішаних ацидохлорокомплексів Cu^{2+} .

У четвертому розділі наводяться результати експериментальних (видимий–ультрафіолетовий діапазон) та теоретичних електронних спектрів π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою. Показано, оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu^+ , які забезпечують практично 100 % вихід за

струмом цільового продукту. А саме потенціостатичний режим, потенціал анода 0,1 В відносно хлоридсрібного електрода порівняння, концентрація малеїнової кислоти 0,1 моль/л, (рН = 2), $t^\circ = 60^\circ \text{C}$.

Спектрофотометрично у поєднанні з квантово-хімічним моделюванням спектрів поглинання електромагнітного випромінювання різноманітними комплексними структурами визначено склад отриманого продукту у водному розчині – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$. У якості діагностичного критерію для ідентифікації природи комплексу обрано різницю довжин хвиль поглинання світла по π -зв'язку Cu^+ з sp^2 -гібридним атомом Карбону вінільного фрагмента малеїнат-іона (область 400 нм) та σ -зв'язку Cu^+ з іонізованою карбоксильною групою (область 300 нм).

Для кількісного аналізу робочого розчину на вміст малеїнатних π -комплексів Cu^+ запропоновано використовувати А, С-залежність, виміряну при 360 нм.

Ключові слова: π -комплекси купруму, хлоридні π -ацидоаквакомплекси купруму, малеїнова кислота, фумарова кислота, акрилова кислота, квантово-хімічне моделювання, синтез, UV-Vis-спектрофотометрія, електроліз.

ABSTRACT

Kurasova Y. D. Reactions of chlorine-containing copper complexes with unsaturated organic acids. Quantum chemical analysis. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

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, 2024.

The **dissertation is dedicated** to the investigation of the electronic structure of Cu^+ acidoaquachlorocomplexes with unsaturated organic acids in an aqueous medium, elucidation of chemical processes involving these complexes, and determination of correlation dependencies between calculated and experimental parameters for σ -acidoaqua complexes of Cu^{2+} with monobasic and dibasic carboxylic acids.

In the **first chapter**, a literature review was conducted, examining the features of the geometric structure of π -complexes of copper(I) with unsaturated organic ligands.

Based on the analysis of gathered information, the conclusion was drawn that a significant portion of crystalline π -complexes of Cu^+ with organic ligands includes an inorganic anionic component both in the outer and inner coordination spheres, with the majority containing halogen anions, particularly chloride. The latter, besides neutralizing the cationic part of the central atom, is capable, as indicated in the literature review, of forming additional bonds with neighboring Copper atoms, thereby constructing long polymeric structures. Therefore, a necessary condition for the formation of stable Cu^+ π -complexes in crystalline form is the simultaneous presence of both a π -bond (Cu^+ ion with the unsaturated $\text{C}=\text{C}$ fragment of the organic ligand) and a σ -bond (Cu^+ ion with the inorganic ligand/acid residue or negatively charged functional group of the organic ligand).

In the **second chapter**, the theoretical and experimental methods used in the study, as well as the chemical reagents and conditions of their application, are described.

The **third chapter** presents the results of quantum-chemical modeling of chloride π -acidoaqua complexes with maleic acid. For clusters of general composition $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{2-n}$ (where L is monobasic and dibasic carboxylic acids in molecular and deprotonated forms), regularities of the combined action of σ - and π -ligands on the electronic structure and thermodynamic parameters of Cu^+ acidoaqua chloride complexes were demonstrated.

It was shown that anhydrous chloride complexes with molecules of unsaturated organic acids exhibit the best energetic characteristics. They achieve maximum values of binding energies between the central atom and the chloride ion (150 ± 1 kJ/mol) and the organic ligand (130 ± 1 kJ/mol), which practically do not depend on the nature of the acid. The attachment of water molecules to $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ is a thermodynamically favorable process ($\Delta E_r = 10 - 60$ kJ/mol), promoting the transition from σ -bonding by the central atom to the anionic forms of organic ligands to π -bonding. Stable π -complexes $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$ exist with all investigated acid forms.

As a result of the comparative analysis of π -complexes $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$, it has been shown that the transition from the molecular form of organic acids to the anionic form deteriorates both the energy of σ -bonds between Cu^+ and chlorine anions and water molecules and the energy of π -bonds in all cases. Quantitative estimation of the antagonism of the combined action of σ -ligands in the π -complexes $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$ is performed based on the change in the effective charge of the central atom. It has been established that in complexes with the molecular form of the investigated unsaturated acids, chlorine anions reduce the electron-donating ability of water molecules by 86 %, and water molecules reduce the electron-donating ability of Cl^- by 35 %.

In the third section, based on the analysis of the results of quantum-chemical modeling of the electronic structure of Cu^{2+} aqua complexes containing organic acid anions and chloride ions, it was established that the investigated series of organic acid forms two linear correlation dependencies of pK_a monosubstituted acidoaqua complexes Cu^{2+} on the effective charge of the central atom. One relates to the anions of monobasic acids, and the other relates to the anions of dibasic acids. Using the parameters of the corresponding pK_a , $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ -dependence, and the results of calculating $Z^*(\text{Cu}^{2+})$, the

value of pK_a for acrylic complexes Cu^{2+} was determined to be 1.778, for which information is absent in the literature.

An assessment was conducted to determine the extent of the effective charge change of Cu^{2+} ions in $[Cu^{2+}(L)]$ complexes, as a result of which the electron-donating ability was compared for all ligands in the series: organic acid anions (-51.95%) $>$ Cl^- (-47.75%) $>$ H_2O (-21.45%). However, in the polyligand complexes, due to the formation of a bidentate hydrate $L \cdot H_2O$, organic acid anions yield chloride ions.

It was demonstrated that the introduction of Cl^- ions into the inner coordination sphere of mono-substituted organic acid anion aqua complexes Cu^{2+} leads to a systematic weakening of the $Cu^{2+}-L$ bonds. The degree of reduction in bond energy ($Cu^{2+}-L$) depends on the nature of the organic acid. For saturated structures, the difference in binding energy is in the range of 2–8 kJ/mol, while for unsaturated ones, it reaches up to 20 kJ/mol. Simultaneously, there is a change in the energy of the reaction of water molecule substitution in acidoaqua complexes Cu^{2+} by chloride anions (from -4 to -30 kJ/mol). This, along with the fact that the energy effect of the reaction of Cl^- attachment to Cu^{2+} acidoaqua complexes with unsaturated anions is even greater, reaching -62 kJ/mol in the presence of fumarate ions, creates favorable conditions for the synthesis of mixed acidochlorocomplexes Cu^{2+} .

In the **fourth chapter**, the text continues with an analysis of maleate complexes of Cu^+ , including experimental (visible–ultraviolet range) and theoretical electronic spectra. Optimal conditions for the electrochemical synthesis of maleate complexes of Cu^+ are shown, ensuring nearly 100 % yield of the target product. Specifically, a potentiostatic mode, an anode potential of 0.1 V relative to a silver chloride reference electrode, a concentration of maleic acid at 0.1 mol/L (pH = 2), and a temperature of 60 °C.

The **fifth chapter** discusses the spectrophotometric and quantum-chemical determination of the composition of the obtained product $[Cu^+(H_2O)_3(HM^-)]$ in an aqueous solution. The difference in absorption wavelengths for the π -bond of Cu^+ with the sp^2 -hybridized carbon atom of the vinyl fragment of the maleate ion (around 400 nm) and the σ -bond of Cu^+ with the ionized carboxyl group (around 300 nm) is

chosen as the diagnostic criterion for identifying the nature of the complex. For quantitative analysis, an A, C-dependence measured at 360 nm is proposed.

The composition of the obtained product in an aqueous solution – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$ – was determined by spectrophotometry combined with quantum-chemical modeling of the absorption spectra of electromagnetic radiation by various complex structures. As a diagnostic criterion for identifying the nature of the complex, the difference in absorption wavelengths of light through the π -bond of Cu^+ with the sp^2 -hybridized Carbon atom of the vinyl fragment of maleate ion (around 400 nm) and the σ -bond of Cu^+ with the ionized carboxyl group (around 300 nm) was selected.

For quantitative analysis of the working solution for the content of maleate π -complexes Cu^+ , it is proposed to use the A, C-dependence, measured at 360 nm.

Keywords: copper π -complexes, copper chloride π -acido-aqua complexes, maleic acid, fumaric acid, acrylic acid, quantum-chemical modeling, synthesis, UV-Vis spectrophotometry, electrolysis.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

За результатами дисертаційних досліджень

опубліковано **23** наукові праці:

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

1. Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of Cu^+ with acrylic, maleic and fumaric acids / **Y. D. Kurasova**, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyuy // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No. 4. – P. 530–536. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.263280> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

2. Quantum chemical modeling of Cu^{2+} acidochlorocomplexes containing anions of organic acids / **Y. D. Kurasova**, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyuy, Y.S. Osokin // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No. 1. – P. 44–51. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i1.253575> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

3. Electrochemical synthesis and spectrophotometric determination of maleinate complexes of Cu^+ / **Y. D. Kurasova**, V. A. Polonskyuy, V. F. Vargalyuk, Y.S. Osokin, O.V. Saievykh // Journal of Chemistry and Technologies. – 2024. – Vol. 32, No. 1. – P. 1–8. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.294751> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

– У фаховій колективній монографії:

4. **Курасова Ю. Д.** Моделювання реакцій утворення малеїнатних ацидоаквахлорокомплексів купруму(I) за участі $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / За загальною ред. А. І. Вовка – Київ:

Інтерсервіс. – 2023. – С. 61–65. (*особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті*).

– У матеріалах та тезах конференцій:

5. Квантово-хімічне моделювання π -комплексів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$ з малеїною в якості ліганду / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // VII Всеукраїнська наукова конференція «актуальні задачі хімії: Дослідження та перспективи». – 2023. – С. 116–188.

6. Особливості електронної будови хлоридних ацидоаквакомплексів Cu^{2+} з деякими органічними кислотами / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – 2023. – С. 235.

7. **Курасова Ю. Д.** QAIM аналіз кластеру $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$ / Ю. Д. Курасова, В. А. Полонський // «Наукова весна» 2023: матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. – 2023. – С. 405 – 406.

8. Електронна будова π -комплексів складу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}]$ з малеїною в якості ліганду у водному / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023.: Матеріали II Міжнародної наукової конференції. – 2023. – С. 124 – 126.

9. Моделювання кластерів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}^-_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ у водному розчині / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2023.: Матеріали VI Міжнародної (XVI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – 2023. – С. 22.

10. Квантово-хімічне моделювання аквакомплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ у водному розчині / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXVI міжнародна науково-технічна конференція «Технологія-2023». – 2023. – С. 19–21.

11. Теоретичні ІЧ-спектри малеїнатних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ у водному розчині / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // International Scientific Conference "Modern Achievements in Food, Organic and Polymer Chemistry". – 2023. – С. 35–36.
12. Квантово-хімічне моделювання аніонних комплексів $[\text{CuCl}_2]^-$ та $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – 2023. – С. 16.
13. Моделювання хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з малеїноювою кислотою з використанням SMD методу / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2022.: Матеріали V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – 2022. – С. 31–32.
14. QAІМ-аналіз змішаних хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з фумаровою або малеїноювою кислотою / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XX Всеукр. конф. мол. вчених та студентів з акт. питань сучасної хімії. – Дніпро. – 2022. – С. 47–48.
15. Особливості будови хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з акриловою кислотою / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022.: Матеріали I Міжнародної наукової конференції. – 2022. – С. 212–214.
16. Особливості електронної будови змішаних хлоридних комплексів купруму(II) з малеїноювою кислотою у водному розчині / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // X Ювілейна Міжнародно науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології». – 2021. – С.66.
17. **Курасова Ю. Д.** Квантово-хімічне моделювання хлоридних комплексів іонів купруму у водному середовищі / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін,

В. А. Полонський // Конференція молодих вчених ІЗНХ – 2021, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. – 2021. – С. 65–66.

18. Моделювання реакцій утворення змішаних хлоридних комплексів купруму(II) з малеїною кислотою у водному розчині / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // IX Науково-практична конференція школи молодих науковців АТ «Фармак». – 2021. – С. 69–71.

19. Змішані хлоридні ацидоаквакомплекси Купруму(I) з малеїною кислотою / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос. – 2021. – С. 152.

20. Особливості будови та реакцій утворення змішаних хлоридних π -комплексів купруму (I) з фумаровою кислотою у водному розчині / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XIX Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2021. – С. 79–82.

21. Features of the structure and reaction of formation of chloride π -complexes of copper (I) with fumaric acid in aqueous solution / **Y. D. Kurasova**, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyu, O. V. Gurko // X Регіональна науково-практична конференція молодих учених та студентів «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору (англійською мовою)». – 2021. – С. 34–37.

22. Енергетичні ефекти утворення хлоридних ацидоаквакомплексів купруму(I) із розчинів $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. А. Полонський, В. Ф. Варгалюк // Конференція молодих вчених ІЗНХ – 2023, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. – 2023. – С. 18–19.

23. QAİM-аналіз π -комплексів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$ з малеїною кислотою в якості ліганду / **Ю. Д. Курасова**, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2023. – С. 79–82.

ЗМІСТ

ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	20
1.1 Застосування квантово-хімічних методів для моделювання комплексних структур Купруму	20
1.2 Синтез та структура змішаних галогеновмісних π -комплексів Купруму	28
1.3 Електрохімічний синтез та дослідження π -комплексів Купруму	37
1.4 Постановка задачі дослідження	42
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА РОЗРАХУНКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	43
2.1 Квантово-хімічне моделювання	43
2.2 Експериментальні дослідження	46
2.2.1 Електрохімічна методика синтезу	46
2.2.2 Матеріали, реактиви та умовні позначення	47
РОЗДІЛ 3. КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХЛОРИДНИХ АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ	48
3.1 Аквахлорокомплекси Купруму	48
3.2 Аквахлорокомплекси Cu^{2+} з різними карбоновими кислотами	58
3.3 π -Ацидоаквахлорокомплекси іонів Cu^+ з акриловою, малеїною та фумаровою кислотами	67
3.4 Малеїнатні π -комплекси Cu^+ складу $[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)_2(\text{L})]$	75
3.5 Малеїнатні π -комплекси Cu^+ складу $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl}^-)_2(\text{L})]$	77
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МАЛЕЇНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu^+	85
ВИСНОВКИ	101
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	104
ДОДАТКИ	119

ВСТУП

Актуальність теми

Комплексні сполуки міді завдяки своїй різноплановій біоактивності знайшли широке практичне застосування у якості протисудомних, протизапальних, протигрибкових та антибактеріальних препаратів. Серед цих речовин окрему групу складають комплекси з органічними кислотами та їх похідними. Також координаційні сполуки міді використовують при виробленні літій-іонних батарей, та для створення надпровідників матеріалів. Однак висока лабільність ацидокомплексів купруму обмежує можливість практичного використання цих сполук в об'єктах, що допускають контакт із водою. Для вирішення зазначеної проблеми доцільно доповнити ацидокомплекси купруму аніонами хлору, здатними за рахунок своєї полідентатності формувати стійкі поліядерні структури. При цьому слід мати на увазі, що якщо цільовим продуктом є гетеролігандні комплексні сполуки типу $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{L}_2)]$, то дуже велика ймовірність того, що в процесі синтезу замість них утворюватиметься суміш більш простих форм $[\text{Cu}(\text{L}_1)]$ та $[\text{Cu}(\text{L}_2)]$, внаслідок негативної взаємодії різних за природою лігандів у межах однієї координаційної сфери.

В дисертаційній роботі проведено теоретичне моделювання комплексних структур, які можуть утворюватися у водних розчинах з аквакомплексів Cu^{2+} , хлорид-іонів та аніонів органічних кислот з метою виявлення стійких у водному середовищі ацидохлорокомплексів Cu^{2+} , які є прекурсорами відповідних сполук одновалентного купруму. Враховуючи здатність іонів Cu^+ до (dп–рп)-зв'язування з вінільним фрагментом органічних лігандів, розглядалась також можливість утворення комплексів з молекулярною формою вказаних кислот.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дослідження виконані на кафедрі фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України

«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 виявлення шляхом квантово-хімічного моделювання основних закономірностей взаємодії хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами з утворенням стійких комплексних структур та встановлення можливості їх електрохімічного синтезу.

Для досягнення поставленої мети необхідно було реалізувати наступні завдання:

- провести теоретичне моделювання комплексних структур, які можуть утворюватися у водних розчинах з аквакомплексів Cu^{2+} , хлорид-іонів та аніонів органічних кислот з метою виявлення стійких у водному середовищі ацидохлорокомплексів Cu^{2+} ;
- встановити енергетику процесів формування та будову ацидохлорокомплексів Cu^{+} з аніонами акрилової, малеїнової та фумарової кислот;
- оцінити можливості електрохімічного способу синтезу ацидохлорокомплексів Купруму.

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

Предмет дослідження – реакції утворення, електронна будова та оптичні властивості ацидохлорокомплексів Купруму.

Методи дослідження:

- квантово-хімічне моделювання DFT та QTAİM методами (оптимізація структур комплексів; розрахунки енергетики електронних переходів; топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини);
- електрохімічні вимірювання (визначення оптимальних параметрів електрохімічного способу синтезу ацидохлорокомплексів Купруму);

– спектрофотометрія (дослідження спектральних властивостей розчинів ацидохлорокомплексів Купруму).

Наукова новизна одержаних результатів

У представленій роботі вперше:

- виявлені закономірності сумісної дії σ - та π -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів Cu^+ ;
- розрахована енергетика реакції заміщення молекул води в ацидоаквакомплексі Cu^{2+} аніонами хлору;
- визначено значення pK монозаміщеного акрилатного аквакомплексу Cu^{2+} ;
- запропоновано в якості діагностичного критерію для ідентифікації природи комплексу застосовувати різницю довжин хвиль поглинання світла по π -зв'язку Cu^+ з sp^2 -гібридним атомом Карбону вільного фрагмента органічної кислоти та σ -зв'язку Cu^+ з іонізованою карбоксильною групою.

Практичне значення одержаних результатів

Результати виконаних квантово-хімічних розрахунків можуть бути використані для подальшого розвитку сучасної неорганічної хімії.

Визначені оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu^+ мають практичне значення для отримання антимікробних препаратів на основі сполук Купруму.

Запропонована спектрофотометрична методика визначення природи змішаних σ - та π -комплексів та їх вмісту в робочому розчині.

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 к.х.н., доцентом Полонським В.А. та д.х.н. професором Варгалюком В. Ф. При виконанні розрахункових робіт дисертантка скористалась авторським

програмним забезпеченням PhD доктора філософії Осокіна Є.С. Частина експериментальної роботи виконана сумісно з магістром Пустільнік С.В.

Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертації представлені на I та II Міжнародних наукових конференціях «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро, 2022, 2023); V, VI Міжнародних наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2022, 2023); XIX, XX, XXI Всеукраїнських конференціях молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпро, 2021, 2022, 2023); XXIII та XXV Міжнародних молодіжних науково-практичних конференціях «Людина і космос» (Дніпро, 2021, 2023); Конференціях молодих вчених ІЗНХ – 2021, 2023, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ), X Регіональній науково-практичній конференції молодих науковців та студентів «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору» (Дніпро, 2021); IX Науково-практичній конференції школи молодих науковців АТ «Фармак» (Київ, 2021); X Ювілейній Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2021); International Scientific Conference "Modern Achievements in Food, Organic and Polymer Chemistry" (Львів, 2023); XXII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2023); XXVI міжнародній науково-технічній конференції «Технологія-2023» (Київ, 2023); Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Наукова весна» (Дніпро, 2023); VII Всеукраїнській науковій конференції «актуальні задачі хімії: Дослідження та перспективи» (Житомир, 2023).

Публікації

Результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковано у 23 наукових працях (з них 3 статті у науковому фаховому журналі категорії А, що цитується в наукометричній базі Scopus – «Journal of Chemistry and

Technologies»; 1 фахова колективна монографія, 19 тез доповідей та матеріалів конференцій).

Структура та об'єм роботи.

Робота представлена на 123 сторінках, містить 55 рисунків та 14 таблиць, складається зі вступу та 4 розділів: літературного огляду, методики досліджень, одного теоретичного та одного експериментального розділів, висновків, двох додатків та переліку посилань, що містить 117 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Застосування квантово-хімічних методів для моделювання комплексних структур Купруму

Метод квантово-хімічного моделювання є дуже корисним інструментом для прогнозування складу, структури, стійкості та властивостей самих різноманітних речовин, особливо у разі дослідження нестійких та проміжних сполук. В сучасній хімічній науці та матеріалознавстві квантово-хімічні методи займають центральне місце в дослідженні хімічних властивостей та поведінки атомів та молекул. Однією з важливих галузей застосування цих методів є моделювання комплексних структур, зокрема π -комплексів купруму з органічними лігандами. Моделювання комплексів купруму засобами квантово-хімічних методів відкриває широкі можливості для детального розуміння їхньої структури, електронної конфігурації та хімічних властивостей. Застосування цих методів дозволяє аналізувати і визначати механізми утворення та перетворення комплексних структур, а також передбачати їхню поведінку в різних умовах.

Існує велика кількість робіт по квантово-хімічному моделюванню комплексів купруму з неорганічними та органічними лігандами. Але незважаючи на це кількість робіт по моделюванню π -комплексів купруму(I) є значно меншою, тому заслуговує окремої уваги. Наприклад є роботи де досліджувались π -комплекси купруму(I) в контексті процесу електровідновлення іонів Cu^{2+} . В таких роботах моделювання проводилося за допомогою неемпіричних методів програми WinGAMMESS. Системи розраховувалися за допомогою необмеженого за спіном методу Хартрі-Фока та з використанням DFT-теорії. Центральний атом металу описувався базисом 6-31G**, атоми лігандів – 6-311G. Для врахування ефектів сольватації використовувалася модель поляризаційного континууму.

З метою визначення найбільш імовірного механізму впливу олефінових сполук на процес електровідновлення іонів Купруму було проведено [1]

квантово-хімічне моделювання електронних переходів за участі комплексів $[\text{Cu}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_x\text{L}]$ (де $z = 0 \div 2$, $x = 0 \div 6$), в яких лігандами виступали молекули акрилової кислоти, акриламід у та акрилонітрилу. Показано, що іони Купруму взаємодіють з лігандами у всіх ступенях окиснення, але ця взаємодія носить різний характер. Йони Cu^{2+} утворюють з олефіновими сполуками нестійкі, порівняно з аквакомплексами, σ -комплекси з різною геометричною будовою. Іони Cu^+ та атоми Cu^0 утворюють відносно стійкі π -комплекси. Для протонованої форми акриламід у при комплексоутворенні з атомами Cu^0 характерним є утворення σ_{C} -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 олефінових сполук.

За допомогою неемпіричних квантово-хімічних методів досліджені [2] структури, які можуть утворюватися в розчині під час електровідновлення іонів Cu^{2+} у присутності акриламід у (АА). Розглянуто можливість протонування ліганду в кислих розчинах і вплив цього ефекту на характер комплексоутворення. Порівняння енергії комплексів з депротонованою та молекулярною формами АА показує, що у випадку катіонів Cu^{2+} та Cu^+ комплексоутворення з молекулярною формою більш вірогідне, ніж з депротонованою. Для атомів Cu^0 , навпаки, переважають комплекси з протонованою формою. Таким чином в розчині найбільш імовірно переважають такі комплексні іони: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\sigma_{\text{O}}\text{-AA}]^{2+}$ (для Cu^{2+}) та $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\pi\text{-AA}]^+$ (для Cu^+).

Після 2010 року для опису атомів Купруму в світі все частіше почали використовувати більш модернізовані базисні набори ніж 6-31G**. Зокрема базисний набір Wachters+f. Нижче наведені результати розрахункових робіт з використанням цього базисного набору.

Так в роботі із застосуванням квантово-хімічного моделювання [3] та методу хронопотенціометрії вивчено початкові стадії електрокристалізації міді з водних розчинів на чужорідній підкладці. На підставі аналізу отриманих

даних показано, що об'єднання гідратованих атомів Купруму в кластери нанорозмірного формату $\text{Cu}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ включає два етапи. У першому – утворюються повністю гідратовані кластери $\text{Cu}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2 - 6$), але в другому – частково гідратовані $\text{Cu}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ ($n \geq 7, m < n$). Кластер $\text{Cu}_7(\text{H}_2\text{O})_6$ виділений як певна специфічна перехідна структура, яка може бути охарактеризована як критичний зародок, формат якого збігається з експериментально визначеним середньостатистичний розмір критичного зародка.

В роботі [4] методом квантово-хімічного моделювання досліджено конкуруючу взаємодію з Cu^+ -іонами молекул води та ненасичених органічних кислот: акрилової (НА), малеїнової (H_2M), фумарової (H_2F). Виявлено, що в присутності молекулярної форми та частини депротонованих форм (HM^- , HF^- , M^{2-} , F^{2-}) Cu^+ -іон здатен приєднати до трьох молекул води. У присутності аніонів A^- – до двох (рис. 1.1).

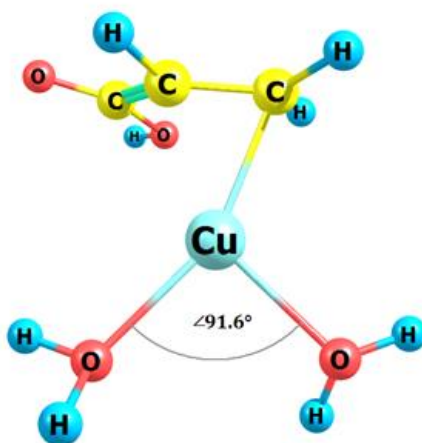


Рисунок 1.1 – Геометрична будова оптимізованого комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})]$

Лише у двох комплексах ($[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$ (рис. 1.2) і $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F}^{2-})]$ у (dπ-рπ)-взаємодії беруть участь обидва атоми Карбону ($\text{C}=\text{C}$)-фрагменту ненасиченої кислоти. В 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.

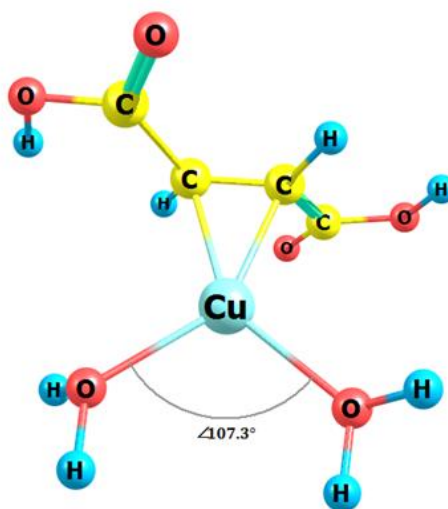


Рисунок 1.2 – Геометрична будова оптимізованого комплексу
 $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$

На енергію π -зв'язку в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$ 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, яка обумовлена кількістю карбоксильних груп і геометрією кислоти. Взаємний вплив σ -зв'язків ($\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+$) в π -комплексах має антагоністичний характер. Кожна наступна молекула води зменшує енергію зв'язування попередньої не менш ніж на 20 %.

В статті [5] за допомогою методів квантово-хімічного моделювання досліджувалась взаємодія атомів Купруму з акриловою, малеїною, і фумарової кислотами у присутності води. Встановлено, що молекули води, будучи електродонорні ліганди, посилюють ($d\pi-p\pi$)-взаємодію в π -комплексах Cu^0 з ненасиченими органічними кислотами. Виявлено вісім стабільних структур з молекулярними формами лігандів (дві з акрилової, три з малеїною і фумаровою), серед яких найбільш стабільними є комплекси $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$ (рис. 1.3), $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})]$ і $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$.

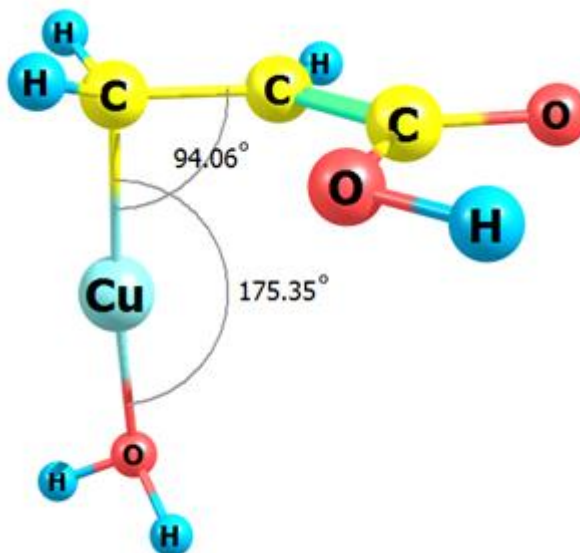


Рисунок 1.3 – Геометрична будова оптимізованого комплексу
[Cu⁰(H₂O)(HA)]

Топологічний аналіз розподілу електронної густини у вузлі Cu(-C=C-) показав, що лише в одному випадку ([Cu⁰(H₂O)₂(H₂F)]) атоми Купруму утворюють молекулярні орбіталі з обома атомами вуглецю. У всіх інших комплексах бере участь один атом вуглецю при утворенні π-зв'язку. Крім того, синергетичний ефект π-лігандів на енергію зв'язку молекул води атомами міді було знайдено.

В літературі також є відомості, що з використанням квантово-хімічного методу показано, що малеїнова кислота в різних дисоційованих формах з іонами Cu²⁺ може утворювати як монолігандні [Cu²⁺(H₂O)_n(M²⁻)] [6] так і білігандні комплекси [7] [Cu²⁺(H₂O)_n(M²⁻)₂], (де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері), за монодентатною так і за бідентатною координацією. HA та H₂F утворює лише монодентатні комплекси [8].

В роботах [9, 10] були розраховані та проаналізовані енергії зв'язування для комплексів з депротонованими формами малеїнової та фумарової кислот. Показано, що іони Cu²⁺ можуть зв'язуватись як з однією, так із декількома атомами Оксигену, тому залежність енергії зв'язування Cu²⁺-O від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері має нелінійний характер. Встановлено, що комплекси [Cu²⁺(H₂O)₂(^mHM⁻)], [Cu²⁺(H₂O)(^mHM⁻)], [Cu²⁺(^mHM⁻)], [Cu²⁺(^mM²⁻)], [Cu²⁺(H₂O)(HF⁻)] та [Cu²⁺(HF⁻)] мають два зв'язки

Cu^{2+} —O з однією карбоксильною групою. Також розраховані енергії та форма граничних орбіталей (рис. 1.4).

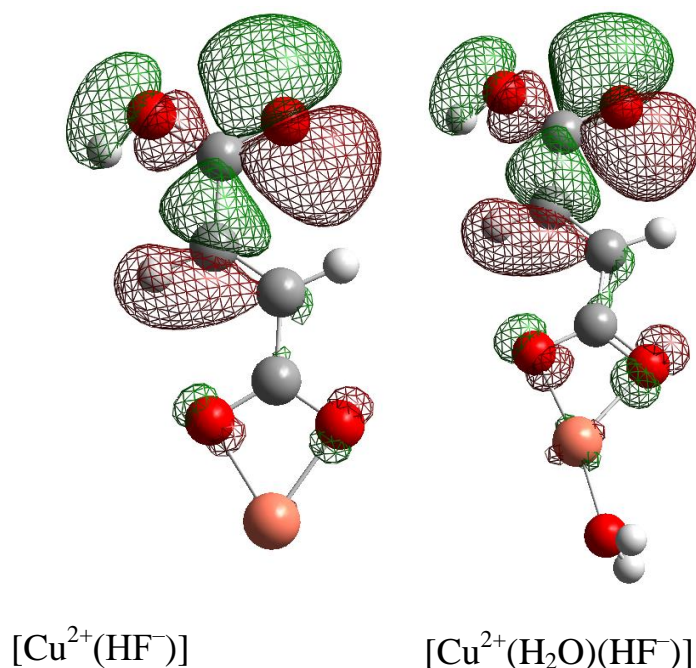


Рисунок 1.4 – Вищі зайняті орбіталі комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ з фумаровою кислотою, які утворюють два σ -зв'язки

Окремої уваги заслуговує робота [11], в якій була розглянута можливість застосування квантово-хімічних методів для визначення типу інтермедіату та механізму обміну лігандів в аквакомплексах 3d-металів через кореляцію відомих значень швидкості обміну молекул води у внутрішній координаційній сфері в аквакомплексах з розрахованими енергіями утворення відповідних інтермедіатів. Показано, що для більшості двохвалентних аквакомплексів реалізується дисоціативний механізм обміну молекул води, причому швидкість обміну лігандів зворотно пропорційна логарифму енергії утворення п'ятилігандного інтермедіату. Тільки для аквакомплексів Ti^{2+} можлива реалізація обох механізмів, асоціативного і дисоціативного. Для трьохзарядних аквакомплексів Титану, Ванадію, Мангану та Феруму реалізується асоціативний механізм, тоді як для відповідних сполук Хрому та Кобальту асоціативний механізм заборонений і обмін молекул води реалізується через складний для даних катіонів дисоціативний механізм. З рис. 1.5 видно, що

залежність між логарифмом константи швидкості лігандного обміну і енергетичного ефекту реакції (1.1) (на рис. 1.5 зображена як (5)) дійсно прямолінійна і має непогані характеристики ($a = 9,2 \pm 0,5$, $b = -0,088 \pm 0,007$, коефіцієнт кореляції 0,964), якщо вилучити з кореляційної серії ті іони, які різко випадають: Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} .

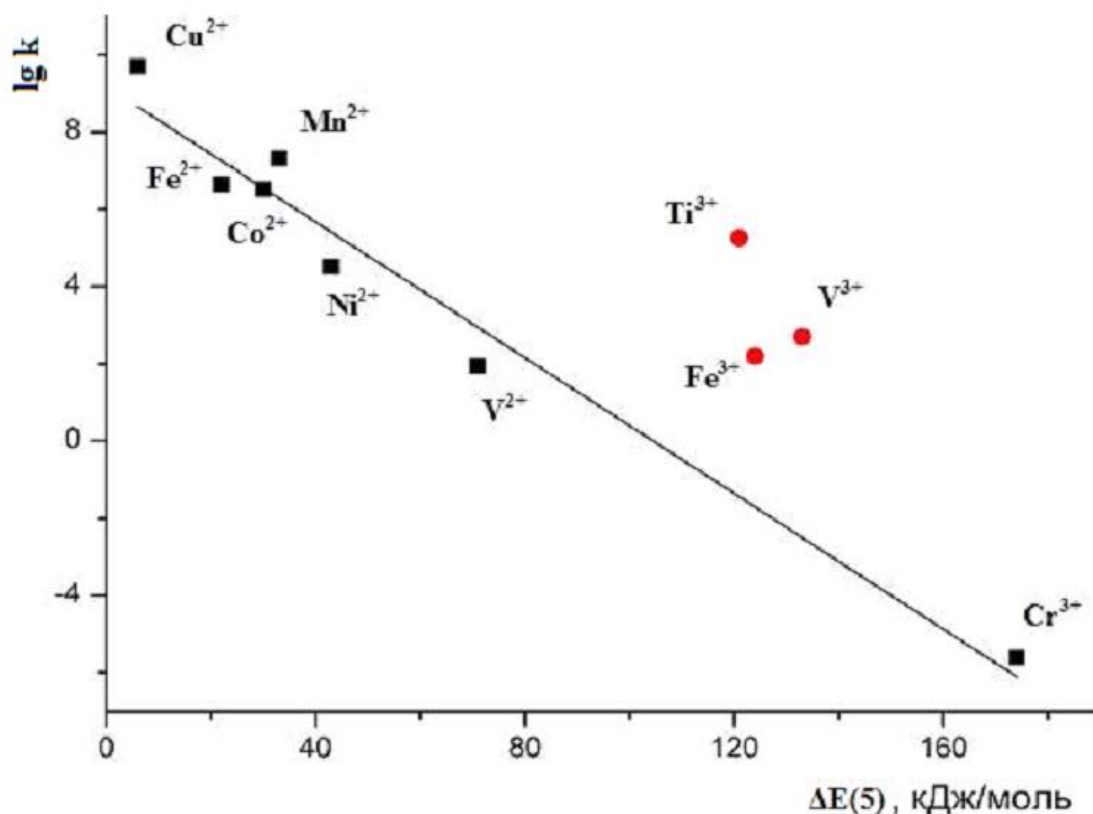
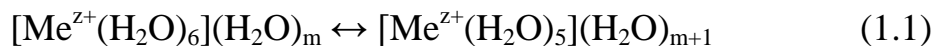


Рисунок 1.5 – Кореляційна залежність $\log k$ від $\Delta E(5)$ для аквакомплексів 3d-металів

Таким чином, з точки зору авторів використання отриманих $\log k$, ΔE – кореляційних залежностей дозволяє чітко ідентифікувати механізм лігандного обміну. Окрім цього можна також кількісно оцінити швидкість лігандного обміну і у інших аквакомплексів 3d-катіонів, для яких відомості про константи швидкості в літературі відсутні. Дослідження виконувалось шляхом комп'ютерного моделювання з використанням програми GAMESS [12]. Система $[\text{Me}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_m$ розраховувалась за допомогою необмеженого за спіном методом Хартрі-Фока (DFT з гібридним методом B3LYP). Центральний

атом металу описували базисом CRENBL ECP, атоми лігандів – базисом 6-311G. Вплив розчинника враховували за допомогою моделі поляризаційного континууму.

Існують також відомості про інші залежності квантово-хімічних параметрів від експериментальних параметрів. Успішною можна вважати спробу виявити емпіричну залежність між логарифмом константи дисоціації моногідроксидних комплексів металу (K_1) і так званою величиною іонного потенціалу, що дорівнює відношенню формального заряду центрального атома (Z_M) до між'ядерної відстані «метал-донорний атом ліганду» (d) [13]. Виявилося, що така залежність має в цілому лінійний характер, проте на її параметри сильно впливає природа катіонів. Проте в межах досить великої групи катіонів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Rh^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) стабільно працює рівняння (1.2) з параметрами $A = -19,8 \pm 1,0$ та $B = 11,0$.

$$\ln K_1 = A + B \cdot (Z_M/d) \quad (1.2)$$

Наприклад в роботі [14] на підставі аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків (з використанням програмного пакета GAMESS методом функціоналу щільності у версії B3LYP) комплексних сполук іонів Co^{2+} з H_2O , NH_3 , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Ac^- , CN^- , Ak^- загального виду $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{L}_n]^{2+nx}$ показано, що результат взаємодії їх структурних доданків синхронно відбивається на величинах ефективного заряду центрального атома ($Z^*\text{Co}$) та на величинах констант стійкості комплексів. Це спричиняє існування лінійних кореляційних залежностей $\lg K = A + B \cdot Z^*\text{Co}$, параметри яких визначаються природою донорних атомів лігандів. Знайдено константи A та B для Хлору ($-6,1$, $5,8$), Нітрогену ($125,4$; $-69,9$) та Оксигену ($30,2$; $-17,7$). Обчислено константи стійкості комплексів Co^{2+} з акрилат-іонами, відомості щодо яких у літературі відсутні: $\lg K_1 = 1,2$ та $\lg K_2 = 4,3$. Було показано, що лінійні ($\lg K_1$, $Z^*\text{Co}$)-залежності можуть реалізовуватися тільки для комплексів з однотипними по донорному атому лігандами. На прикладі хлоридних

комплексів кобальту показано лінійну ($\lg K_1, z^*Co$)-залежність (рис. 1.6). З параметрами рівняння (1.2): $A = -6,3$; $B = 5,8$.

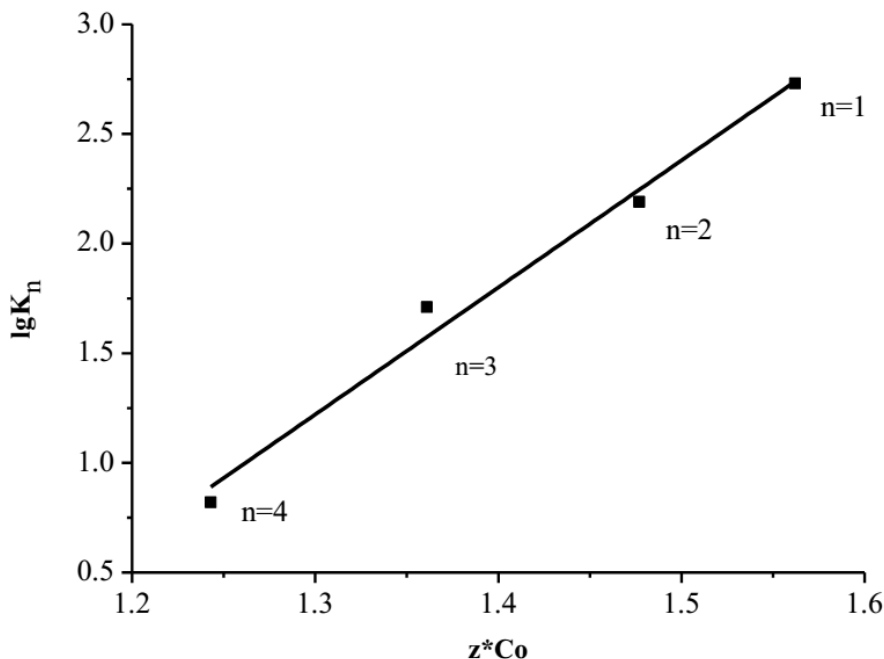


Рисунок 1.6 – ($\lg K_1, z^*Co$)-залежність для хлоридних $[Co(H_2O)_{6-n}Cl_n]^{2-n}$ комплексів

1.2 Синтез та структура змішаних галогеновмісних π -комплексів

Купруму

Існує достатньо великий масив наукової літератури щодо синтезу та структури π -комплексів купруму (I) з різноманітними органічними лігандами. Так в роботі [15] синтезували нові π -комплекси гетерометалічних та полівалентних купрум (I/II) хлоридів з алілпохідними 1,2,4-тріазолу. Були одержані гетеробіметалічні комплекси Cu(I) складу: $[Cu_2(L)_2Ag_2Cl_4]$, $[Cu_2(L)_2ZnCl_4] \cdot 2CH_3CN$, $[Cu_2(L)_2FeCl_4] \cdot 2CH_3CN$ та змішановалентний π -координаційний комплекс: $[Cu_2^I(L)_2Cu_2^{II}Cl_6]$ (де L – це 3-алілсульфаніл-4-аліл-5-феніл-4Н-1,2,4-тріазол). Структури отриманих комплексів можна розглядати як такі, що складаються з двох субодиниць: катіонний металоорганічний фрагмент, утворений іонами Cu (I), і аніонні неорганічні фрагменти. Аніонна частина, утворена другим катіоном металу, визначає розмірність кристалічної структури – або з'єднує два іони купруму (I) у мостиковому режимі в

металоорганічному фрагменті, що призводить до 0D-структури (у випадку $\text{Cu}^{\text{I}} - \text{Zn}^{\text{II}}$ та $\text{Cu}^{\text{I}} - \text{Fe}^{\text{II}}$), або зв'язує катіонні металоорганічні димери в 1D сходи ($\text{Cu}^{\text{I}} - \text{Ag}^{\text{I}}$ & $\text{Cu}^{\text{I}} - \text{Cu}^{\text{II}}$).

Структури отриманих комплексів можна розглядати як такі, що побудовані з двох підодиноць: катіонної органометалічної частини $\{\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L})_2\}^{2+}$, яка утворена двома η^2 - π -координованими іонами купруму(I) та двома парами атомів N циклів триазолу, і аніонного неорганічного фрагмента. У всіх комплексах другий катіон металу включений у вигляді аніон-галогенідних фрагментів, не порушуючи суттєво металоорганічне ядро. Для розгляду будови π -комплексів купруму (I) з лігандом L комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ із двома термінальними хлоридними іонами брали за основний будівельний блок (ОББ). Додавання двох одиниць CuCl до цього блоку призводить до утворення 0D комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClCuCl})_2]$ з двома лінійними субодиноцями ClCuCl (рис. 1.7). У разі приєднання двох одиниць CuCl_2 до ОББ, останні з'єднуються між собою за допомогою купруму (II) хлоридних містків у форму драбини 1D. Додавання двох одиниць AgCl до ОББ має подібний ефект. Включення одиниць ZnCl_2 або FeCl_2 до ОББ призводить до втрати центр симетрії ОББ, а тетраедричні $\{\text{MeCl}_4\}^{2-}$ аніони служать мостиком між іонами $\text{Cu}(\text{I})$ ОББ.

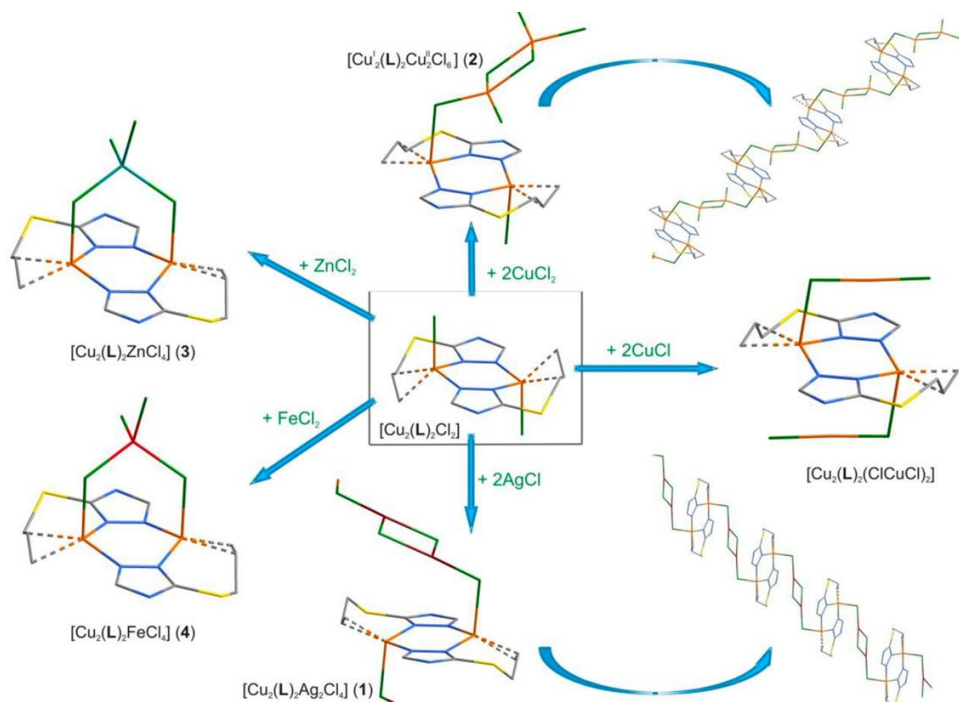


Рисунок 1.7 – Принципи побудови π -комплексів купруму (I) з лігандом L

В роботі [16] було синтезовано кристали π -комплексів купруму (I) з похідними N-алілпіперазину, такі як: $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ та $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}_3\text{H}_5]_{0.5}\text{CuCl}_2$. Рентгеноструктурне дослідження показало, що кристалічна структура сполуки $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ є вельми нетиповою через наявність центросиметричного неорганічного фрагмента Cu_4Cl_8 , що є новим для цього класу сполук (рис. 1.8). Цей фрагмент містить два кристалографічно незалежних атоми купруму (I). Обидва атоми мають тригонально-пірамідальне оточення. Структурними одиницями є димери $\{\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2)\}_2$, які поєднані міцними водневими зв'язками $(\text{N})\text{H}\cdots\text{Cl}$.

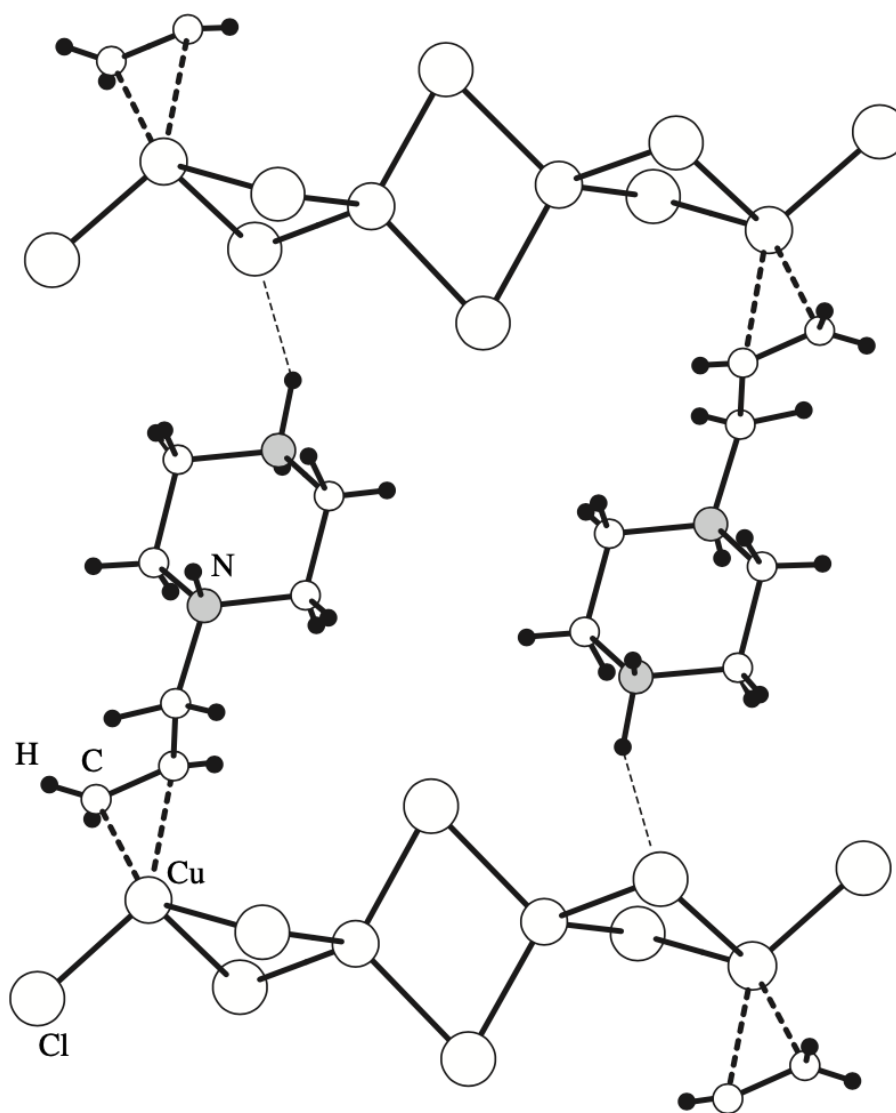


Рисунок 1.8 – Фрагмент структури $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$

Структура сполуки $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}_3\text{H}_5]_{0,5}\text{CuCl}_2$ (рис. 1.9) складається з центросиметричних димерних аніонів Cu_2Cl_4 , де атоми Купруму координують алілові групи різних центросиметричних органічних катіонів. Атом купруму(І) також має тригонально-біпірамідальне координаційне середовище та складається з трьох атомів Хлору та $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку. Ланцюги димер-ліганд сполучені водневим зв'язком $(\text{N})\text{H}\cdots\text{Cl}$.

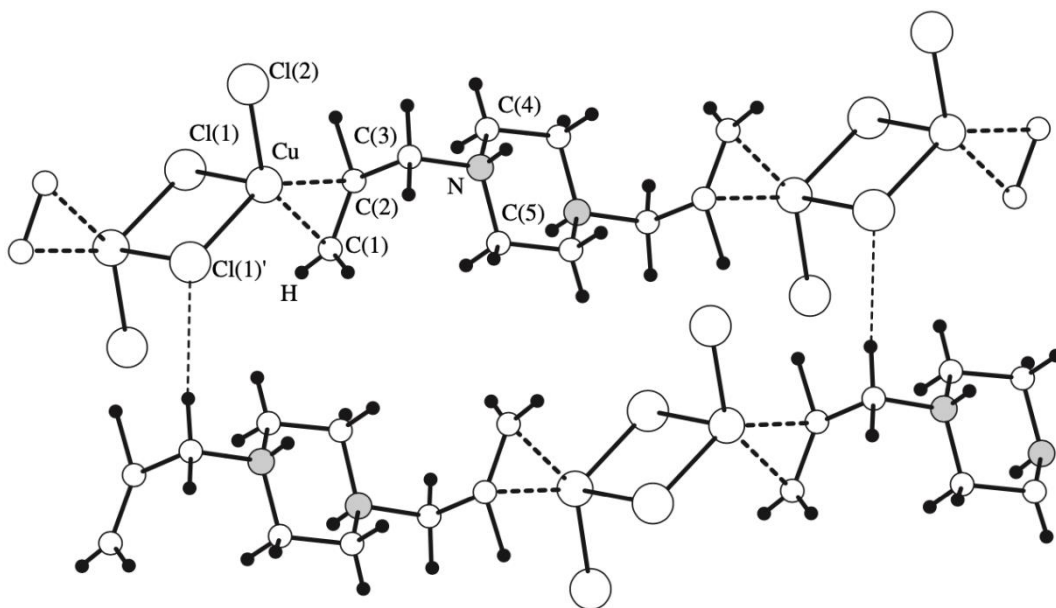


Рисунок 1.9 – Фрагмент структури $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}_3\text{H}_5]_{0,5}\text{CuCl}_2$

Існують також відомості про π -комплекси Cu^+ з $\text{C}\equiv\text{C}$ -фрагментом. В роботі [17] було отримано кристали двох цвіттеріонних π -комплексів купруму(І) з хлоридом і бромідом пропаргіламонію – $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ та $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2$. Структура $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ складається з дискретних фрагментів $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$, а структура $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2$ утворена полімерними ланцюгами $\{[\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2\}_n$, крім водневих зв'язків $\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ у $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ і $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2$, виражений вплив на формування структури в цих комплексах чинить також розширена система сильних водневих зв'язків, утворена атомами водню NH_3^+ -групи та атомами галогенів неорганічного аніону, також чинить виражений вплив на формування структури в цих комплексах. Комплекси відрізняються за ефективністю π -зв'язку; відстань Cu –(середина зв'язку $\text{C}\equiv\text{C}$) і довжина зв'язку

$\text{C}\equiv\text{C}$ становлять 1,923(9), 1,23(1) Å та 1,960(6), 1,192(8) Å для $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ та $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2$, відповідно. Частоти $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ і $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2$ становлять 157 і 137 cm^{-1} нижче відповідних значень для вільного ліганду. Зменшення значень $\nu(\text{C}_{\text{sp}}-\text{H})$ на 92–84 cm^{-1} свідчить про активацію зв'язку $\equiv\text{C}-\text{H}$.

Авторами [18] було отримано новий Cu(I) π -комплекс складу $[\text{Cu}_4(\text{dapt})_2\text{Cl}_4] \cdot 0,38\text{EtOH}$ (dapt – (2Z)-3-аліл-2-(аліліміно)-1,3-тіазолідин-4-он). π -Комплекс кристалізується у тригональній центросиметричній просторовій групі. Структура комплексу $[\text{Cu}_4(\text{dapt})_2\text{Cl}_4] \cdot 0,38\text{EtOH}$ побудована з димерних тетраядерних фрагментів $[\text{Cu}_4(\text{dapt})_2\text{Cl}_4]$ та молекул етанолу. Останні розташовані на осі потрійної інверсії і частково заповнюють пустоти в кристалічній структурі (рис. 1.10).

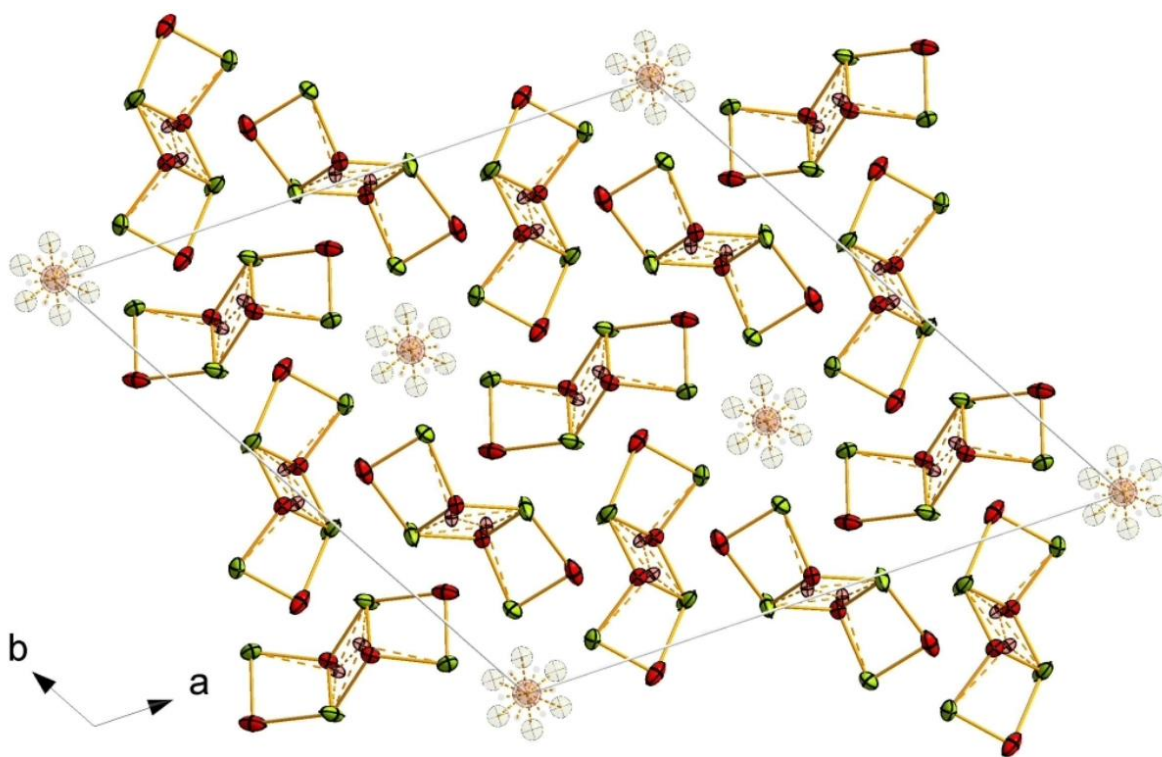


Рисунок 1.10 – Упаковка кристалів $[\text{Cu}_4(\text{dapt})_2\text{Cl}_4] \cdot 0,38\text{EtOH}$ у напрямку $[001]$ з зображеними (у напівпрозорому режимі) позиціями етанолу

Завдяки координації обох алільних груп до металічних центрів утворюється стійке ядро $\{\text{Cu}_4\text{Cl}_4\}$ у сполуці $[\text{Cu}_4(\text{dapt})_2\text{Cl}_4] \cdot 0,38\text{EtOH}$. Молекула dapt у структурі діє як тридентатний хелатуючий ліганд та виконує

функцію мостикового зв'язку, одночасно зв'язуючись з обома кристалографічно незалежними атомами Купруму. Внаслідок цього утворюються димерні тетрануклеарні фрагменти $[\text{Cu}_4(\text{dapt})_2\text{Cl}_4]$.

В роботі [19] виходячи з відповідних діаліл-похідних і галогенідів купруму (II) вперше були отримані та охарактеризовані два π -комплекси купруму (I): $[\text{Cu}_2(\text{dau})\text{Cl}_{1,58}\text{Br}_{0,42}]$ та $[\text{Cu}_2(\text{dapa})\text{Cl}_{1,74}\text{Br}_{0,26}]$ (де dau і dapa – 1,3-діалілсечовина та 1,3-діалілпарабанат, відповідно). 1,3-Діалілсечовина в структурі π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{dau})\text{Cl}_{1,58}\text{Br}_{0,42}]$ виступає лігандом, що має як σ -, так і π -координаційні властивості. Атом Cu1 в $[\text{Cu}_2(\text{dau})\text{Cl}_{1,58}\text{Br}_{0,42}]$ приймає тригональне пірамідальне координаційне оточення, що складається зі зв'язку C7=C8 алільної групи та атома O1 тієї ж молекули dau і двох іонів галогену (Hal1 і Hal2) нескінченного полімерного ланцюга галогеніду купруму (I). Іон Cu2 в $[\text{Cu}_2(\text{dau})\text{Cl}_{1,58}\text{Br}_{0,42}]$ має планарне тригональне координаційне оточення, утворене зв'язком C10=C11 іншої алільної групи dau та двома іонами галогену з сусіднього нескінченного ланцюга (рис. 1.11).

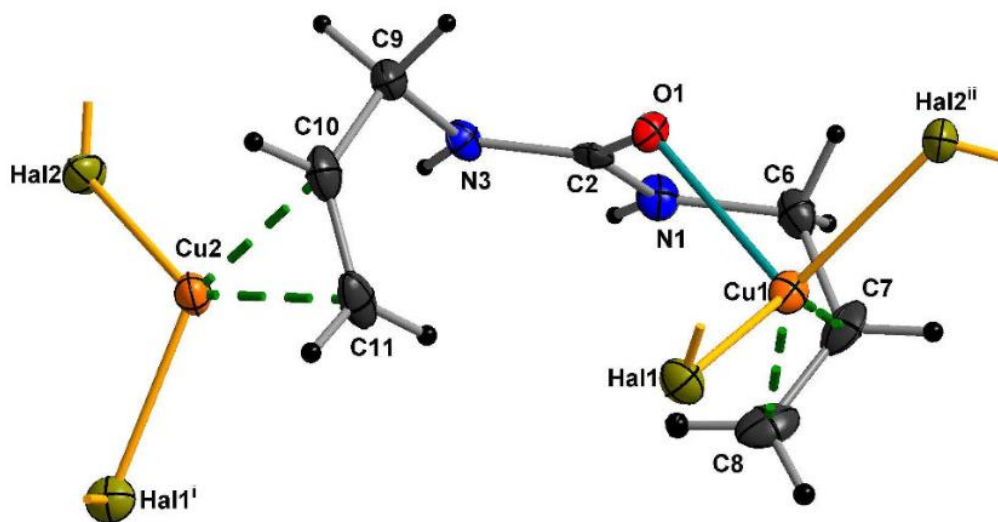


Рисунок 1.11 – Схема нумерації в структурі сполуки $[\text{Cu}_2(\text{dau})\text{Cl}_{1,58}\text{Br}_{0,42}]$

1,3-Діалілпарабанат є виключно π -координованим у структурі сполуки $[\text{Cu}_2(\text{dapa})\text{Cl}_{1,74}\text{Br}_{0,26}]$. Іон Cu1 утворює тригональне пірамідальне оточення, яке складається з іонів Hal1, Hal1ⁱ та Hal1ⁱⁱ драбиноподібного полімерного ланцюга

купрум галогеніду та C7=C8-зв'язку алільної групи (рис. 1.12). На відміну від Cu1, іон Cu2 знаходиться в тригональному оточенні, що складається з іонів Hal2 і Hal2ⁱⁱⁱ та зв'язку C10=C11 іншої алільної групи тієї ж молекули дара. Однак σ -координація не спостерігається для жодного атома Оксигену в дара порівняно з атомом Оксигену в дау, що узгоджується з більш жорсткою основністю за Льюїсом.

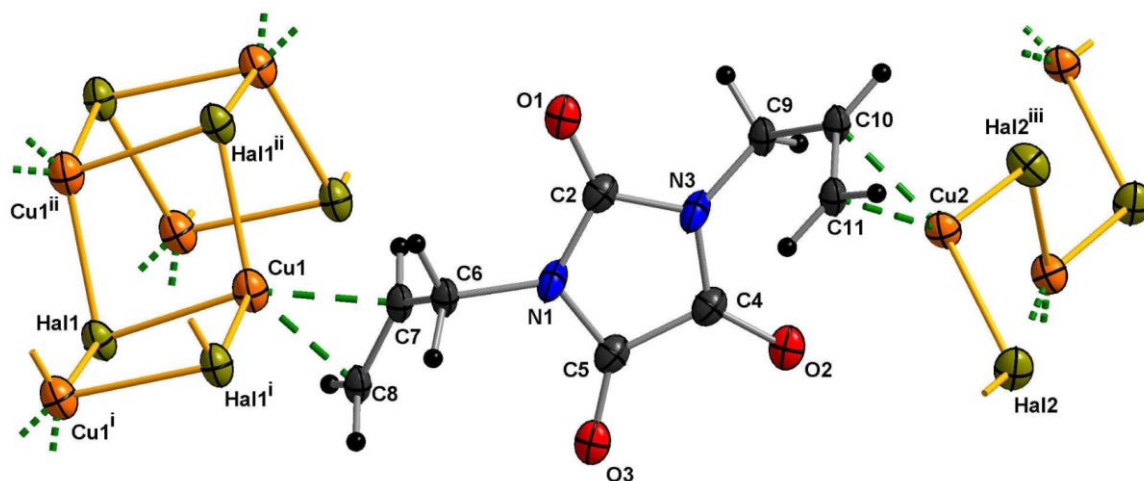


Рисунок 1.12 – Схема нумерації в структурі сполуки $[\text{Cu}_2(\text{dara})\text{Cl}_{1.74}\text{Br}_{0.26}]$

Обидві сполуки побудовані з паралельних полімерних ланцюгів купрум галогеніду одного типу в $[\text{Cu}_2(\text{dau})\text{Cl}_{1.58}\text{Br}_{0.42}]$ і двох типів в $[\text{Cu}_2(\text{dara})\text{Cl}_{1.74}\text{Br}_{0.26}]$, зшитих молекулами органічного ліганду з утворенням 3D-полімерного об'єму в $[\text{Cu}_2(\text{dau})\text{Cl}_{1.58}\text{Br}_{0.42}]$ і 2D-шаруватої структури в $[\text{Cu}_2(\text{dara})\text{Cl}_{1.74}\text{Br}_{0.26}]$. Структура $[\text{Cu}_2(\text{dara})\text{Cl}_{1.74}\text{Br}_{0.26}]$ заслуговує на увагу завдяки поєднанню двох різних типів ланцюгів, які раніше спостерігалися лише окремо в координаційних сполуках купрум (I) галогеніду [20].

Так, в роботі [21] було досліджено отримання та молекулярні структури двох чотириядерних π -комплексів з кубановими Cu_4C_4 -ядрами, між ендодисиклопентадієном і купрум (I) хлоридом. Два чотириядерних комплекси $[\text{Cu}_4\text{C}_4(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_4]$ (тетрагональної та орторомбічної будови), містять Cu_4Cl_4 ядра, між купрум(I) хлоридом та ендодисиклопентадієном. Ендодисиклопентадієн координується до купрум (I) через подвійний зв'язок у норборненовому кільці в обох комплексах, де атом купруму (I) демонструє викривлену тетраедричну (тригонально-пірамідну) координаційну геометрію. Відстані Cu–C коливаються

від 2,011–2,092 Å для комплексу з тетрагональною будовою та від 2,051–2,077 Å в комплексі орторомбічної будови. Останній можна описати як асоціацію двох димерів $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_2$, зі зв'язками $\text{Cu}-\text{Cl}$ 2,284–2,323 Å, які утримуються разом довгими взаємодіями $\text{Cu}-\text{Cl}$ 2,827 і 2,852 Å. Кубанове ядро тетрагонального комплексу також спотворене, із зв'язками $\text{Cu}-\text{Cl}$ в діапазон 2,274–3,015 Å, але спотворення таке, що грань куба не складається лише з коротких зв'язків $\text{Cu}-\text{Cl}$.

В статті [22] показано, що такі сполуки як бензотриазол, фенільні похідні тетразолу, піразол і 2-метил-5-меркапто-1,3,4-тіадіазол в розчинах NaCl , та 5-хлорбензотриазол, 3,5-діаміно-1,2,4-триазол і 4-метилімідазол в розчинах HCl , здатні адсорбовуватись на мідній поверхні та захищати її від корозії.

В роботі [23] було синтезовано перший моноядерний моноклінний π -комплекс купрум (I) хлориду з однозаміщеним алкіном $[(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NH}_2(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})\text{CuCl}_2]$ в системі $\text{CuCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NH}_2^+(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})\text{Cl}$ (де $\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ – 4-етиніл-4-гідрокси-2,2,6,6-тетраметилпіперікатіон дубнію). Будова комплексу містить дві кристалографічно незалежні цвіттер-іонні формули $[(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NH}_2(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})\text{CuCl}_2]$, які є результатом π -координації потенційного π -бідентатного $\text{C}\equiv\text{C}$ -зв'язку органічного катіону на один атом Cu^+ неорганічного аніону CuCl_2^- . Поряд із слабкими міжмолекулярними водневими зв'язками $\equiv\text{CH}\cdots\text{Cl}$ та внутрішньомолекулярні контакти $\text{OH}\cdots\text{Cl}$, структура стабілізується спрямованою іонною взаємодією через силу зв'язків $\text{NH}\cdots\text{Cl}$.

Слід зазначити, що наведені структури галогенідних (і не тільки) π -комплексів купруму (I) з ненасиченими фрагментами різноманітних органічних речовин не є вичерпним. Існують і інші відомі π -комплекси купруму(I): з 2-аміно-5-алілтїо-1,3,4-тіадіазолом [24, 25], 3-(діаліламіно)пропан нітрилом [26], 5-(алілтїо)-1-(3,5-диметилфеніл)-1H-тетразолом [27], 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом [28], біс(алілкарбамотїоїл)діазанедїїдом [29], N-аліл-5-аміно-1-феніл-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксамїдом [30], N,N'-діаліл-N,N,N',N'-тетраметилетилендіамїном [31].

Також існує багато структур, у яких Cu(I) зв'язаний з етиленом, але це зазвичай чутливі до повітря металоорганічні сполуки, які мають молекулярну природу, де олефіновий ліганд пов'язаний із центром Cu(I) лише π -зв'язком [32–35].

Щодо синтезу хлоридних π -комплексів купруму (I) з малеїною кислотою слід зазначити, що відповідні відомості в літературі майже відсутні. Автори роботи [36] отримали жовтий кристалічний комплекс кислого малеїнату купруму (I), який має склад – $\text{CuHM} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який було синтезовано взаємодією розчину H_2M нейтралізованого NaOH, з CuCl. Атоми Купруму, розташовані в площинах дзеркального відображення, які з'єднані в потрійні шари містковими аніонами HM^- , які координують атом Купруму подвійним C=C-зв'язком. При цьому показано, що у водному розчині утворюються також хлоридні π -комплекси $[(\text{H}_2\text{M})\text{CuCl}]$, $[(\text{H}_2\text{M})\text{Cu}]^+$, $[(\text{HM})\text{CuCl}]^-$, але вони існують лише в водному середовищі. А у твердому стані виділяється комплекс $[(\text{HM})\text{Cu}]$, у вигляді кристалогідрату з двома молекулами води.

1.3 Електрохімічний синтез та дослідження π -комплексів Купруму

Одним із перспективних напрямків синтезу π -комплексів купруму (I) є електрохімічний синтез з використанням змінного струму, який на базі Львівського національного університету імені Івана Франка успішно використовувався для отримання великої кількості кристалічних π -комплексів купруму (I).

В статті [37] методом зміно-струмового синтезу було отримано кристали π -комплексу $2\text{CuCl} \cdot \text{DATrS}$ (DATrS = діалітрисульфід). Структура містить нескінченні клубки $(\text{CuCl})_n$, які об'єднані в тривимірну структуру бімостовим тетрадентатним лігандом. Тригонально-пірамідне оточення атома Cu складається з двох атомів Cl, олефінова група $\text{C}=\text{C}$ і атом S (в апікальному положенні) різних молекул DATrS .

В статті [38] досліджувались кристали π -комплексів купруму (I) з похідними N-алілпіперазину, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ та $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}_3\text{H}_5]_{0,5}\text{CuCl}_2$, які були отримані електрохімічним шляхом. Рентгеноструктурне дослідження показало, що сполуки $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ і $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}_3\text{H}_5]_{0,5}\text{CuCl}_2$ кристалізуються в моноклінну систему. Структура $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ складається з димерів $\{\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2)\}_2$, з'єднаних досить міцним водневими $(\text{N})\text{H} \cdots \text{Cl}$ зв'язками (2,35(4) Å). Структура $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}_3\text{H}_5]_{0,5}\text{CuCl}_2$ складається з центросиметричних димерних аніонів $\text{Cu}_2\text{Cl}_2^{2-}$, у яких атоми Купруму координують алільні групи різних центросиметричних органічних катіонів.

Авторами статті [39] був розроблений електрохімічний синтез кристалів π -комплексів $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CuCl}$ та $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CuBr}$. Симетрія $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CuCl}$ є ромбічна для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CuCl}$ складу, $R = 0,0635$. (2-Алілтіо)бензімідазольний фрагмент діє в обох розглянутих структурах як бідентатний ліганд, хелатуючи атом Купруму його групою $\text{C}=\text{C}$ та атомом Нітрогену. Внаслідок стеричних перешкод атом Сульфуру не бере участі в координації металу. Самозбірка квазіплощини $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CuX}$ призводить до утворення шару в $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CuCl}$. Середовище атома Купруму в $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CuCl}$ включає,

окрім атома Нітрогену та групи C=C, ще й атом Хлору в екваторіальній площині та сильно віддалений ще один у апікальному положенні. У $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CuBr}$ дві подібні купрумкоординаційні поліедри приєднані до димерів $(\text{Cu} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S})_2\text{Br}_2$, які зв'язані вздовж осей завдяки сильному водневому зв'язку N-H...F. Одна з координаційних сфер купруму (I) містить невпорядкований C=C-зв'язок.

В дослідженні [40] було отримано π -комплекс купрум (I) складу $[\text{CuCl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\}]$. Електрохімічний синтез проводився протягом 24 год у розчині етанолу, з прекурсором $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 1-алілбензотріазолом, в якості органічного ліганду, з отриманням проміжного продукту $[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Cl}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\}_4]$ зеленого кольору, який через декілька днів перетворювався на червоні кристали $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\}_3]$. Кристали $[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Cl}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\}_4]$ триклинні, а кристали $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\}_3]$ моноклінні. В обох сполуках кожне бензотріазольне ядро координується двома атомами Купруму з використанням двох атомів Нітрогену. Ізольовані фрагменти Cu_3Cl_6 в $[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Cl}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\}_4]$ конденсуються вздовж напрямку [001] на нескінченні ланцюги $[\text{CuCl}_2]_n$ у $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\}_3]$. Зрештою, червоні кристали $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\}_3]$ з часом перетворюються на безбарвний π -комплекс купруму(I), складу $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$.

В роботі [41] методом змінно-струмового електрохімічного синтезу одержано та рентгеноструктурно досліджено два нові π -комплекси $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ та $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$ (де Almethia ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$) – 2-алілтіо-5-метил-1,3,4-тіадіазол). В обох структурах наявні по два кристалографічно незалежні атоми металу. У комплексі $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$, ліганд Almethia сприяє реалізації «східчастого кубану» Cu_4Cl_4 . У структурі $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$ лише молекули Almethia пов'язані з атомами Купруму і утворюють катіонні фрагменти $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3]^{2+}$, поєднані з аніонами ClO_4^- – виключно електростатичними взаємодіями.

В статті [42] отримано комплекси малеїнової кислоти з Кобальтом, Нікелем і Купрумом, які мали полімерні октаедричні структури.

Автори статті [43] електрохімічним методом отримали кристали π -комплексу купруму(I) з 1-алілпіридиній хлоридом $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ (рис. 1.13). Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ кристалізується моноклінно. У структурі $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ тригонально-пірамідне оточення π -координованого атома купруму (I), який утворений подовженням до $\text{C}=\text{C}$ -зв'язком алільної групи та трьома атомами Хлору.

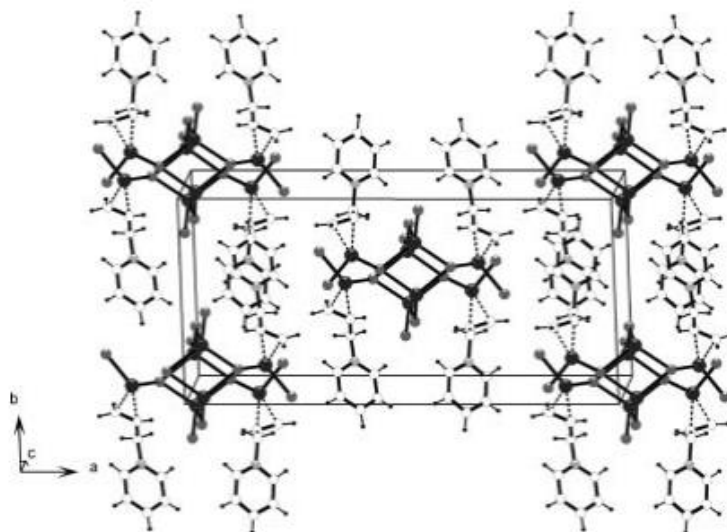


Рисунок 1.13 – Кристалічна структура $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$

Інші два атоми Купруму є тетраедричними і оточені лише атомами Хлору. Координаційні багатогранники об'єднуються в первісний нескінченний $(\text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-})_n$ фрагмент (рис. 1.14). Структурне порівняння $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ та нещодавно досліджених π -комплексів купрум (I) хлориду з 3-аміно-, 2-аміно-, 4-аміно-1-алілпіридинію хлоридами відповідних $[\text{LCu}_2\text{Cl}_3]$, $[\text{L}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ і $[\text{LCuCl}_2]$ дозволили виявити тенденцію зміни ускладнення неорганічного фрагмента, яке залежить від pK_a (базового) значення відповідного початкового гетероциклу.

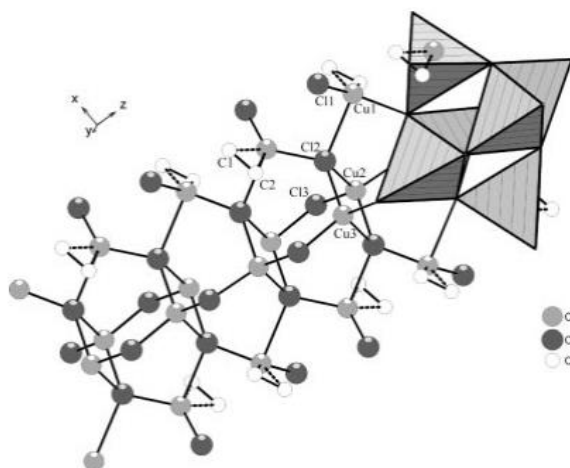


Рисунок 1.14 – Схематичний вид неорганічного фрагменту $(\text{Cu}_4\text{Cl}_6)^{2-}$ в структурі $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$

В роботі [44] було досліджено два способи синтезу комплексів іонів Cu^+ з малеїною кислотою (H_2M) – хімічний, шляхом відновлення міді із розчину купрум сульфату з добавкою H_2M та електрохімічний, що здійснювався шляхом анодної іонізації міді в розчинах H_2M . Електрохімічний синтез розчинів відбувався під час пропускання через розчин певної кількості електрики. Ця операція проводилась з використанням платинового катоду та мідного аноду при струмі густині струму 2 mA/cm^2 протягом 10 – 60 хвилин. В процесі електролізу забарвлення аноліту поступово змінювалось від блакитного до світло зеленого. На рис. 1.15 наведені спектри поглинання базового (1,0 М H_2SO_4 + 0,1 М CuSO_4) та фонового (1,0 М H_2SO_4) розчину з добавкою малеїнової кислоти під час його анодної обробки.

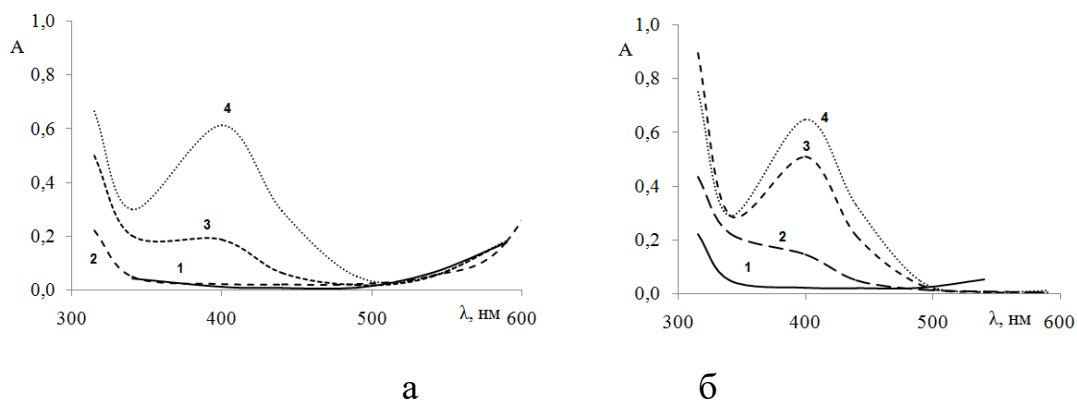


Рисунок 1.15 – Спектри поглинання: а – базового розчину + 0,1 М H_2M ; б – фонового розчину + 0,1 М H_2M з різним часом проведення електролізу, хвилин:
1 – 0, 2 – 10, 3 – 30, 4 – 60

Було показано, що в зоні 400 нм спостерігається пік оптичної густини, що може вказувати на те, що в обох розчинах під час електролізу утворюється однакова сполука. Так, в базовому розчині значна кількість H_2M зв'язана у σ -комплекс з Cu^{2+} -іонами і тому при малій кількості вільних лігандів до процесу (1.3) долучається і процес (1.4):



У фоновому розчині вся H_2M доступна для взаємодії і тому вся кількість електрики витрачається на утворення комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$.

1.4 Постановка задачі дослідження

Аналізуючи результати літературних джерел можна зробити висновок, що стабільні π -комплекси Cu^+ одночасно утворюють як π - так і σ -зв'язки. В літературі існує великий масив досліджень про геометричну структуру (з параметрами кристалічної ґратки) галогенідних π -комплексів Cu^+ з різними функціональнозаміщеними алкенами та алкінами, але в той же час залишається недостатньо досліджені особливості зв'язування хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з малеїною та фумаровою кислотами. Аналіз літературних джерел дозволив виявити певну кореляцію між розрахунковими квантово-хімічними параметрами та експериментальними даними для комплексів перехідних металів з органічними лігандами. Власне, існують літературні відомості про лінійну залежність між константами дисоціації моногідроксидних комплексів металів до розрахункового параметру іонного потенціалу або ефективного заряду центрального атома. Це дозволяє визначити константи дисоціації для відповідних комплексів в рамках подібних систем. Але при цьому є недостатньо вивчена залежність між константами дисоціації та величиною ефективного заряду для ацидоаквакомплексів іонів Cu^{2+} з одноосновними та двоосновними карбоновими кислотами. В літературі існують дані про особливості $d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування іонів Cu^+ з $(\text{C}=\text{C})$ -фрагментом малеїнової та фумарової кислот, але при цьому відсутні відомості про особливості зв'язування, геометричну та електронну будову хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ .

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА РОЗРАХУНКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Квантово-хімічне моделювання

Квантово-хімічне моделювання є сучасною галуззю науки, що поєднує методи квантової механіки та хімії для вивчення властивостей та поведінки молекул, атомів і хімічних реакцій. Це важлива галузь для розуміння і прогнозування хімічних властивостей речовин на атомному та молекулярному рівнях. Квантово-хімічне моделювання має кілька важливих переваг, які роблять його невід'ємною частиною сучасної науки та досліджень. Серед переваг цього методу можна виділити наступні:

- розуміння електронної та геометричної структури: квантово-хімічні методи дозволяють точно розраховувати електронну структуру та геометричне положення атомів та молекул, що є важливим для розуміння їх властивостей та взаємодій.
- прогнозування хімічних реакцій: методи квантово-хімічного моделювання дозволяють з заданою точністю розраховувати енергетичні бар'єри та механізми хімічних реакцій, що допомагає в прогнозуванні та раціональному проектуванні нових хімічних процесів та реакцій.
- дослідження молекулярних параметрів: квантово-хімічне моделювання дозволяє визначити різноманітні молекулярні параметри, такі як дипольні моменти, енергетичні рівні, спектри поглинання та розсіювання світла, повну енергію системи з різноманітними термодинамічними поправками, ефективні заряди, енергії зв'язування, потенціал іонізації, енергетичні параметри молекулярних орбіталей та багато інших.
- ефективність в роботі з масивними молекулярними системами: квантово-хімічні методи можуть бути застосовані для вивчення великих та

складних молекулярних систем, включаючи біомолекули та полімери, дозволяючи отримувати важливі відомості про їхню структуру та властивості.

➤ економія ресурсів: у порівнянні з експериментальними дослідженнями, квантово-хімічне моделювання може бути менш витратним у відношенні до часу та ресурсів, а також дозволяє вивчати процеси, які можуть бути важко або неможливо зафіксувати експериментально.

Квантово-хімічне моделювання, яке проводилось, умовно можна поділити на два етапи. На першому етапі моделювання в програмі ChemCraft 1.8 [45] будувалась початкова геометрична будова лігандів (молекул та аніонів органічних кислот, аніонів Хлору та молекул води). Потім обрані методи розрахунку (наведені нижче в цьому розділі) задавалися у вигляді текстового файлу формату *.gjf (додаток А). За аналізом проведених літературних даних можна зробити висновок, що квантово-хімічне моделювання органометалевих комплексів купруму проводять з використанням різноманітного програмного забезпечення, але при цьому найбільш популярним програмним пакетом для досліджуваних систем є Gaussian, тому вона була обрана для проведення квантово-хімічних розрахунків в даній роботі. В програмі Gaussian 09 [46] проводилась оптимізація геометричної будови лігандів за заданими методами розрахунку (додаток Б). Потім таким же чином проводилась побудова комплексів з використанням вже оптимізованих лігандів, і в подальшому і самих комплексів. Також окрім методу розрахунків та початкової геометрії для окремих лігандів та комплексів, задавалися такі параметри як заряд та мультиплетність системи M (2.1):

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

де S – сума спінів всіх електронів в системі.

Після оптимізації для кожної розрахованої системи визначався розподіл ефективного заряду за Малікеном, електронна енергія, а також проводився розрахунок коливального спектру із визначенням різних термодинамічних

характеристик, таких як, енергія нульових коливань, ентальпія, ентропія та вільна енергія Гібса.

Другий етап моделювання включав в себе підготовку нового вихідного файлу з оптимізованою геометричною будовою системи. На цьому етапі, в режимі Single Point Geometry проводились розрахунки граничних молекулярних орбіталей, QAIM-аналіз, UV-Vis-спектроскопія, в окремих випадках проводився розрахунок розподілу ефективного заряду за теорією натуральних орбіталей (NBO) [47].

Топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(r)$ проводили методом QTAIM [48–50] за допомогою програми AIM2000 [51]. Базисні набори для різних атомів у системах розрізнялися. Як було показано в огляді літератури, для опису атомів Купруму в комплексних та кластерних системах, останнім часом набув популярності повноелектронний базисний набір Wachters+f [52]. Тому в даній роботі для багатеелектронного атома Купруму використовували саме цей базисний набір. Для атомів Карбону, Оксигену, Гідрогену та Хлору використовували базисний набір 6-311G(d, p) [53, 54].

Розрахунки проводили за допомогою DFT-методу з використанням гібридного функціоналу B3LYP [55]. Водне середовище враховували за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [56–58]. Для деяких комплексів в якості порівняння також використовували універсальна модель сольватації (SMD) [59]. Енергії внутрішньомолекулярних контактів розраховувалися за формулою Еспінози [60]: $E_b = 0,5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія між'ядерної взаємодії (Хартрі), $v(r)$ – густина потенційної енергії у відповідній критичній точці. Розрахунок повної електронної енергії проводили з урахуванням енергії нульових коливань [61, 62]. Енергетичний ефект реакції (ΔE_r) розраховувався як різниця електронних енергій систем (E), що беруть участь у реакції. Значення енергетичного ефекту реакції перераховували за формулою 1 Хартрі (H) = 2625,5 кДж/моль. Цей коефіцієнт перерахунку використовували і для E_b . Для можливості порівнювати об'єкти між собою

підтримувалася однакова кількість атомів у системі, що можливе тільки для кластерів з одним конкретним органічним лігандом.

Розрахунки видимого-ультрафіолетового спектру (UV-Vis) у проводились з використанням напівемпіричного параметризованого методу PM6 [63, 64], який добре описує такі спектри для органічних комплексів купруму [65, 66]. Візуалізація та інтерпретація розрахованих UV-Vis-спектрів виконувалась в програмному середовищі GaussView 5.0 [67].

2.2 Експериментальні дослідження

2.2.1 Електрохімічні методики

Для проведення електрохімічних вимірювань застосовано потенціостат ПІ-50-1 з програматором ПР-8 та термостатованою трьохелектродною коміркою. В якості робочого використано мідний (марка М0) торцевий електрод з площею поверхні $0,16 \text{ см}^2$. Допоміжним електродом була платинова пластина ($S = 4,0 \text{ см}^2$), а електродом порівняння слугував хлоридсрібний напівелемент, з'єднаний з коміркою через заповнений фоновим розчином капіляр Луггіна. Всі потенціали наведені відносно цього електрода порівняння.

Підготовка поверхні робочого електрода полягала у його механічному поліруванні та знежирюванні содою з подальшим ретельним промиванням дистильованою водою. Підтримування заданих значень температури з точністю $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ забезпечувалось за допомогою ультратермостату UTU-2. Швидкість розгортки потенціалу під час поляризаційних вимірювань була 1 мВ/с . Дослідження проведені у фоновому ($1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$), та робочому ($1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$, $0,1 \text{ М H}_2\text{M}$) розчинах, величини рН яких встановлювались в межах $2,0 \pm 0,1$ додаванням необхідної кількості розчину NaOH та контролювались іоніометром ЕВ-74. Перемішування розчинів під час електрохімічних вимірювань не застосовувалось. Для визначення найбільш прийняттого режиму електрохімічного синтезу комплексу були випробувані як потенціостатичні так і гальваностатичні умови електролізу.

Електрохімічний синтез комплексу йонів Cu^+ з малеїною кислотою проводили в скляній комірці з розділеними електродними просторами, Використовувався платиновий катод площею 4 см^2 і мідний анод площею 10 см^2 Об'єм аноліту складав 30 мл. В гальваностатичних умовах електролізу густина анодного струму складала 2 мА/см^2 , об'ємна густина струму – $0,67 \text{ А/л}$. Спектри поглинання для розчинів анолітів після електрохімічної обробки проводили за допомогою спектрофотометра СФ-46 в інтервалі від 280 – 680 нм. Використовувались кварцові кювети з довжиною оптичного шляху 1 см. Також для проведення швидких попередніх досліджень використовувався колориметр фотоелектронний концентраційний КФК-2 зі спектральним діапазоном 315–750 нм та кювети товщиною 3 см.

2.2.2 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, малеїнова кислота марки ч.д.а. Розчини для проведення вольтамперометричних досліджень готували на бідистильованій воді. У роботі для всіх речовин були прийняті умовні позначення: молекулярна (недисоційована) малеїнова кислота – H_2M (рис. 2.1).

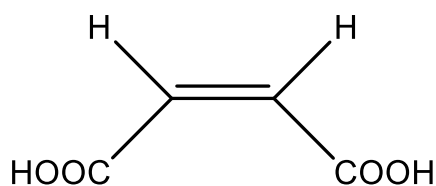


Рисунок 2.1 – Молекулярна малеїнова кислота $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ або H_2M

Та її депротоновані форми, аніони – HM^- (рис. 2.2), M^{2-} (рис. 2.3).

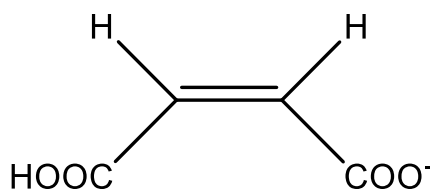


Рисунок 2.2 – Однозарядний іон малеїнової кислоти $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-$ або HM^-

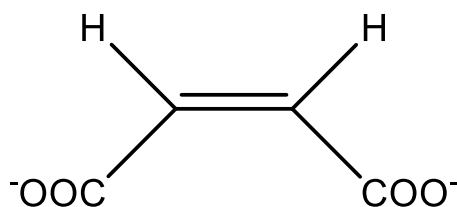


Рисунок 2.3 – Двозарядний іон малеїнової кислоти $C_4H_2O_4^{2-}$ або M^{2-}

Для фумарової кислоти, відповідно – H_2F , HF^- , F^{2-} . Для акрилової кислоти – HA , A^- . В роботі також присутні ліганди як з однозарядними аніонами двоосновних кислот (HM^- , F^- , HSc^- , $HMal^-$), так і з аніонами одноосновних кислот (Ac^- , Pr^- , But^- , For^-), де HSc^- , $HMal^-$, Ac^- , Pr^- , But^- , For^- – кислотні залишки бурштинової, маленової, ацетатної, пропіонової, бутанової та форміатної кислот. 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 ХЛОРИДНИХ АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ

3.1 Аквахлорокомплекси Купруму

Першим етапом роботи було моделювання аквахлорокомплексів Cu^{2+} , Cu^+ та Cu^0 , оскільки вони були початковими системами в процесі моделювання σ -ацидоаквакомплексів Cu^{2+} з різними карбоновими кислотами та π -ацидоаквахлорокомплексами Cu^+ та Cu^0 , з малеїною або фумаровою кислотою.

Було встановлено [68], що для комплексів Cu^{2+} одночасно з хлорид-аніоном максимально можуть утримуватись до чотирьох молекул води у внутрішній координаційній сфері. В той же час у комплексах Cu^+ з хлорид-аніоном утримується лише одна молекула води, а у комплексі атомарного купруму $[\text{Cu}^0\text{Cl}]^-$ молекули води у внутрішній координаційній сфері не утримуються взагалі, і переходять у зовнішню координаційну сферу. В табл. 3.1 показані абсолютні енергії аквахлорокомплексів Cu^{2+} у складі кластерів $[\text{Cu}^z(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cl}^-)]^{z-1}(\text{H}_2\text{O})_m$, де $m = 4 - n$.

Таблиця 3.1 – Абсолютні енергії кластерів $[\text{Cu}^z(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cl}^-)]^{z-1}(\text{H}_2\text{O})_m$ та енергії зв'язування (Cu–Cl)-зв'язку

Кластер	Е, Н	$E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$, кДж/моль
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl}^-)]^+$	-2406,375	-108,38
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}^-)]^+(\text{H}_2\text{O})$	-2406,358	-114,62
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)]^+(\text{H}_2\text{O})_2$	-2406,324	-122,07
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]^+(\text{H}_2\text{O})_3$	-2406,283	-130,67
$[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)]^+(\text{H}_2\text{O})_4$	-2406,223	-179,85
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_3$	-2406,532	-152,71
$[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_4$	-2406,488	-148,68
$[\text{Cu}^0(\text{Cl})]^- (\text{H}_2\text{O})_4$	-2406,601	-100,63

Послідовне приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери комплексу $[\text{Cu}^z(\text{Cl}^-)]$ відбувається з поступовим зменшенням енергетичного ефекту. Приєднання першої молекули води супроводжується найбільшим енергетичним ефектом і для комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]^+$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]^+$ становить $-157,88$ та $-116,24$ кДж/моль, відповідно. Слід зазначити, що приєднання п'ятої та другої молекули води до внутрішньої координаційної сфери хлоридних комплексів Cu^{2+} призводить до переходу хлорид-аніону у зовнішню координаційну сферу. Було показано, що енергії зв'язування $(\text{Cu}^{2+}-\text{Cl})$ -зв'язку майже рівномірно зменшується зі збільшенням кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері. Встановлено, що (Cu^0-Cl) -зв'язок теоретично може утворюватись, але є майже вдвічі слабшим ніж $(\text{Cu}^{2+}-\text{Cl})$ -зв'язок. Залежність електронної енергії кластерів $[\text{Cu}^z(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cl})]^{z-1}(\text{H}_2\text{O})_m$ від кількості води у внутрішній координаційній сфері добре описується поліномом другого ступеня $y = 0,006 \cdot x^2 - 0,002 \cdot x - 2406$, з коефіцієнтом детермінації близько одиниці $R^2 = 0,999$. Для найстабільніших комплексів, а саме $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl}^-)]^+$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$ були розраховані граничні орбіталі (на рис. 3.1 показні ВЗМО). Тобто, не зважаючи на вельми слабку розчинність купрум(І) хлориду, може утримуватись одна молекула води у внутрішній координаційній сфері.

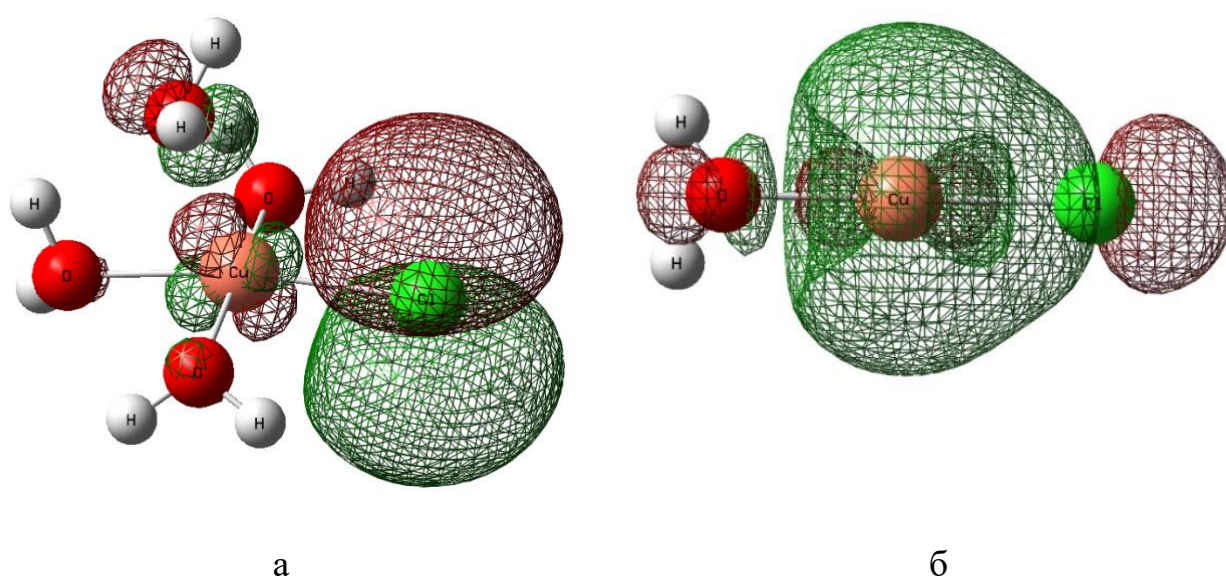


Рисунок 3.1 – Графічне зображення ВЗМО для: а – $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl}^-)]^+$,
б – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$

Показано, що комплекс $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$, як результат розчинення купруму(I) хлориду у присутності Cl^- аніонів у водному розчині має лінійну будову з міжатомними відстанями $\text{Cu}-\text{Cl}$ 2,165 Å та енергіями зв'язування 143,5 кДж/моль [69]. Для комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_3]^{2-}$ характерні дещо менші значення міжатомних відстаней $\text{Cu}-\text{Cl}$. Два зв'язки $\text{Cu}-\text{Cl}$ мають значення міжатомних відстаней по 2,322 Å ($E_b = -94,0$ кДж/моль), а третій зв'язок $\text{Cu}-\text{Cl}$ є дещо довшим ($r_b = 2,331$ Å; $E_b = -91,8$ кДж/моль). Відповідно два валентні кути $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ мають значення 119° , а третій – 121° . Було показано, що ефективний заряд центрального атома у $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$ ($Z_{\text{eff}} = 0,455$) на 0,076 має більше значення ніж у $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_3]^{2-}$ ($Z_{\text{eff}} = 0,377$). Ефективний заряд на атомах Хлору у $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$ складають по $-0,727$ кожний. А у комплексі $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_3]^{2-}$ для одного $-0,795$, і для двох інших атомів Хлору $-0,791$.

В результаті розрахунку граничних молекулярних орбіталей (рис. 3.2) було встановлено значення їх енергії: ВЗМО $-0,23475$ та $-0,18701$ еВ; НВМО $-0,00692$ та $0,00716$ еВ, відповідно для $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$ та $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_3]^{2-}$.

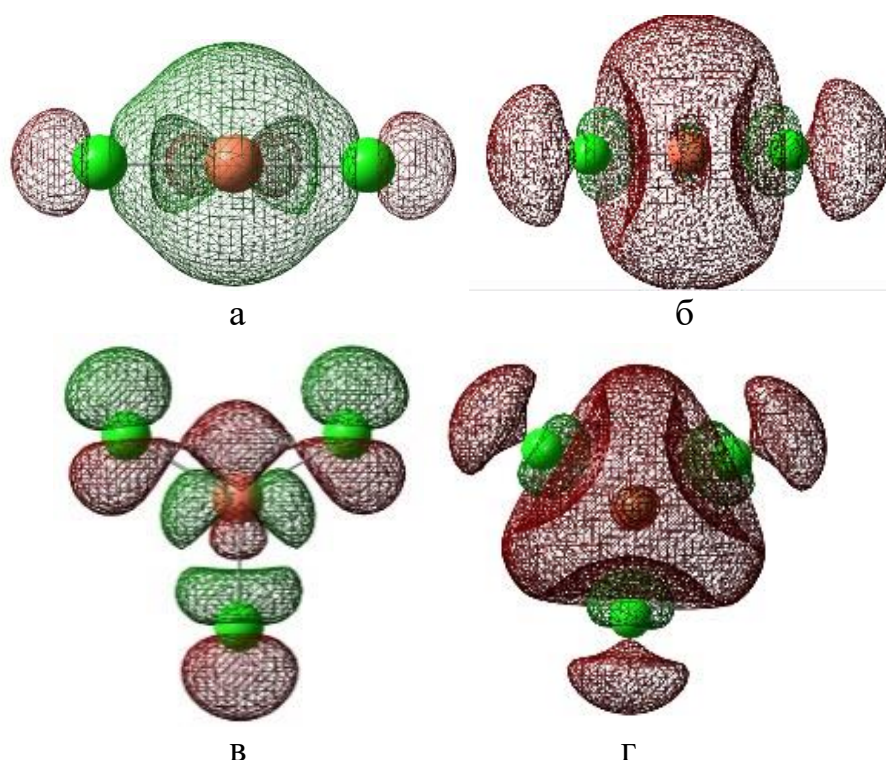


Рисунок 3.2 – Молекулярні орбіталі $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$ та $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_3]^{2-}$: а, в – ВЗМО, б, г – НВМО

За розрахованими [70] енергетичними ефектами утворення аніонних комплексів $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$ та $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_3]^{2-}$, видно, що більш енергетично вигідно утворюються комплекси $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$ при додаванні NaCl у нерозчинні водні осад CuCl за реакцією (3.1):



Результати квантово-хімічного моделювання також показали [71], що у водному розчині може утворюватись перехідний (нестійкий) гідратований комплекс $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$ з однією молекулою води у внутрішній координаційній сфері. Перехідний стан комплексу на поверхні потенційної енергії (ППЕ) підтверджувався наявністю однієї негативної частоти коливань розрахункового інфрачервоного спектру. Це означає, що така структура потенційно може приймати участь в різноманітних хімічних реакціях, за участі різних органічних сполук.

Значення ефективних зарядів для центрального атома у комплексі $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$ склало 0,442, що на 0,013 менше ніж значення ефективного заряду Купруму у аніонному комплексі $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$. Для атомів Хлору по $-0,750$ і для молекул води сумарно склало 0,059.

Була оптимізована та показана геометрична будова перехідного комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$. На рис. 3.3 продемонстровано розташування валентних кутів та міжатомних відстаней. Наприклад, для останнього геометричного параметру значення для фрагментів $\text{Cu}-\text{Cl}$ та $\text{Cu}-\text{OH}_2$ складає 2,213 та 2,396 Å, відповідно. А значення валентних кутів для $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{OH}_2$ та $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ складає 99° та 162° , відповідно.

Для перехідного комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$ були розраховані граничні молекулярні орбіталі, для яких значення енергій ВЗМО (рис. 3.4, а) та НВМО (рис. 3.4, б). склали $-0,20700$ еВ та $-0,00432$ еВ. Значення енергетичної щільності між цими орбіталями склало 0,20268 еВ. Абсолютна електронегативність склала (χ) 0,10566 еВ.

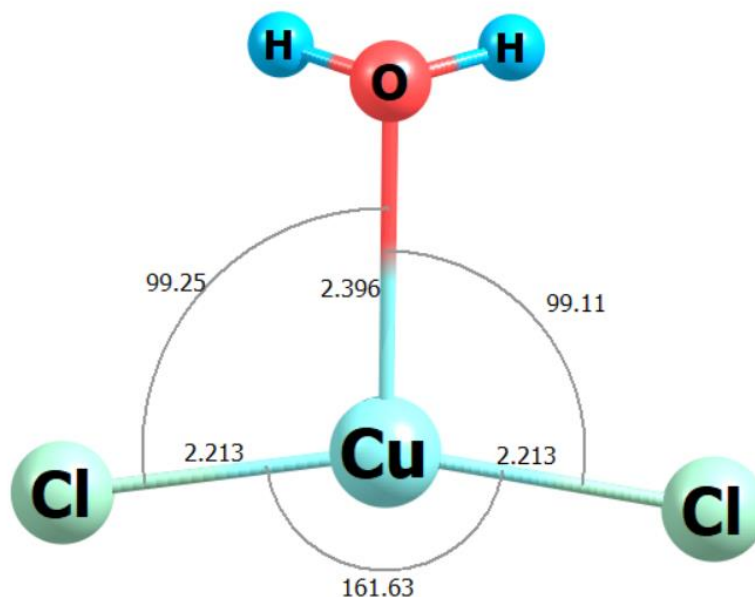


Рисунок 3.3 – Геометрична будова $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$

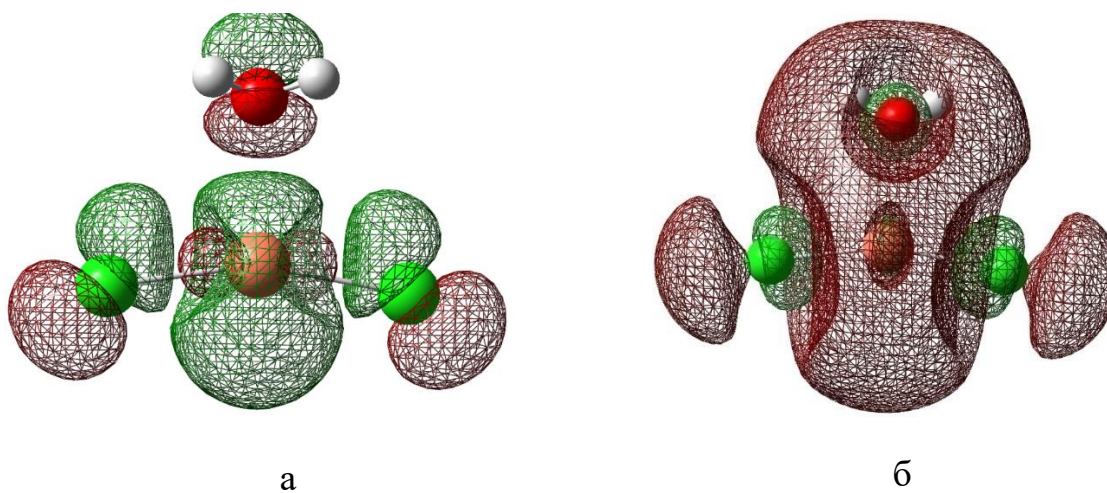


Рисунок 3.4 – Граничні молекулярні орбіталі $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$: а – ВЗМО, б – НВМО

На рис. 3.5 зображено поверхню $\rho(r)$ у площині $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$, на якій видно критичні точки електронної густини (3;-1) (дрібні точки зеленого кольору), які відповідають за наявність хімічного зв'язку між атомами в системі. Енергії

зв'язування для фрагментів Cu–OH₂ та Cu–Cl склали –50,83 та –125,25 кДж/моль, відповідно.

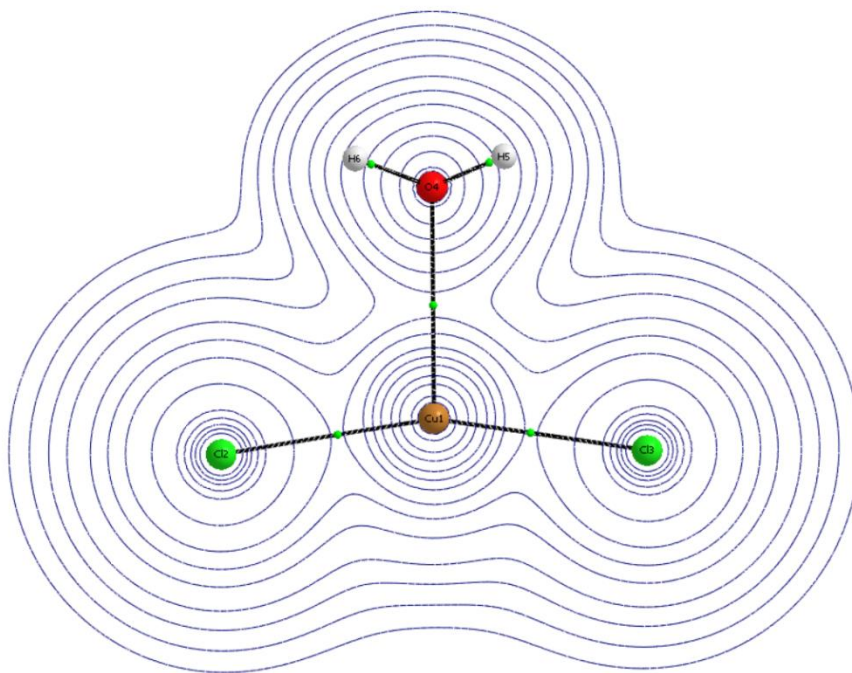


Рисунок 3.5 – Поверхня електронної густини (молекулярний граф) комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$ у площині Cl–Cu–Cl

Як було показано в розділі 1, відома велика кількість робіт де хлоридні π -комплекси купруму(I) з органічними лігандами утворюють димерні структури зв'язані через містковий атом Хлору [19, 20, 21]. Щоб з'ясувати яким чином утворюються подібні структури у вигляді π -комплексів були проведені розрахунки кластерів $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$.

Було показано [72], що для всіх кластерів $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$, де $n = 0, 2, 4$ у площині Cu–Cl–Cu–Cl на поверхні електронної густини утворюється два цикли з двома мінімумами електронної густини (на рис. 3.6, дрібні червоні точки). У димері максимально може утримуватись у внутрішній координаційній сфері до 4 молекул води (по 2-ві на кожний атом Купруму). В процесі приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl})_2]$ енергія зв'язування для Cu–Cu-зв'язку зменшується в межах 13–17 кДж/моль. Середнє значення Cu–Cl-зв'язків рівномірно зменшується в процесі приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери. Середній ефективний заряд на атомах

Купруму також зменшується майже лінійно ($R^2 = 0,9726$). Найбільше середнє значення енергії зв'язування Cu–H₂O спостерігається для кластеру $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}^-_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, і становить $-128,35$ кДж/моль (табл. 3.2).

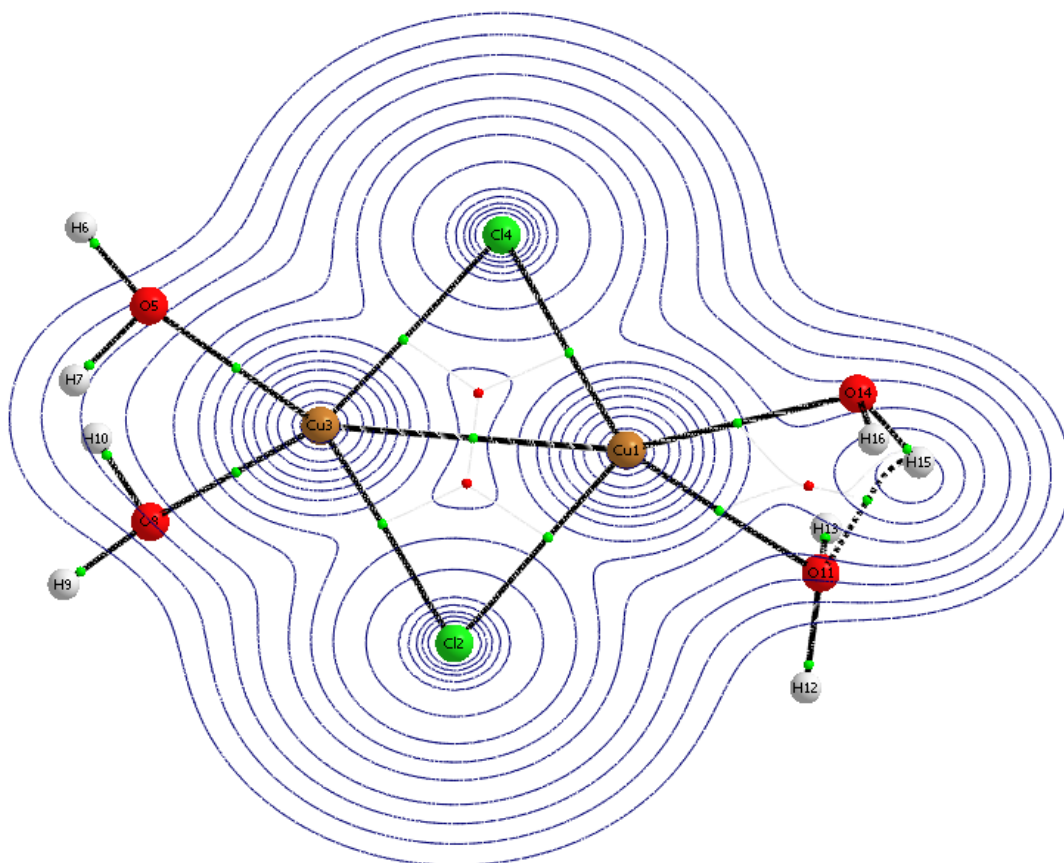


Рисунок 3.6 – Поверхня електронної густини у площині Cu–Cl–Cu–Cl для $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Таблиця 3.2 – Енергії зв'язування (в кДж/моль) $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$

Кластери	$-E_b(\text{Cu}-\text{Cu})$	$-E_b^-(\text{Cu}-\text{Cl})$	$-E_b^-(\text{Cu}-\text{H}_2\text{O})$	$z^-(\text{Cu})$
$[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2]$	68,43	97,33	—	0,668
$[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	51,01	87,21	128,35	0,552
$[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	55,07	77,51	79,10	0,489

Встановлено [73], що для аквакластерів $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2]$, $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, значення енергії зв'язку Cu–Cl змінюється в діапазонах від 77 до 97 кДж/моль. Це вочевидь пов'язано з різною будовою (Cu_2Cl_2) -фрагменту для аквакластерів $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$. Було ідентифіковано наявність слабкого $(\text{Cu}^+-$

Cu^+)-зв'язку у кластерах типу $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ (рис. 3.6) та безводних кластерах $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl}^-)_2]$ (рис. 3.7).

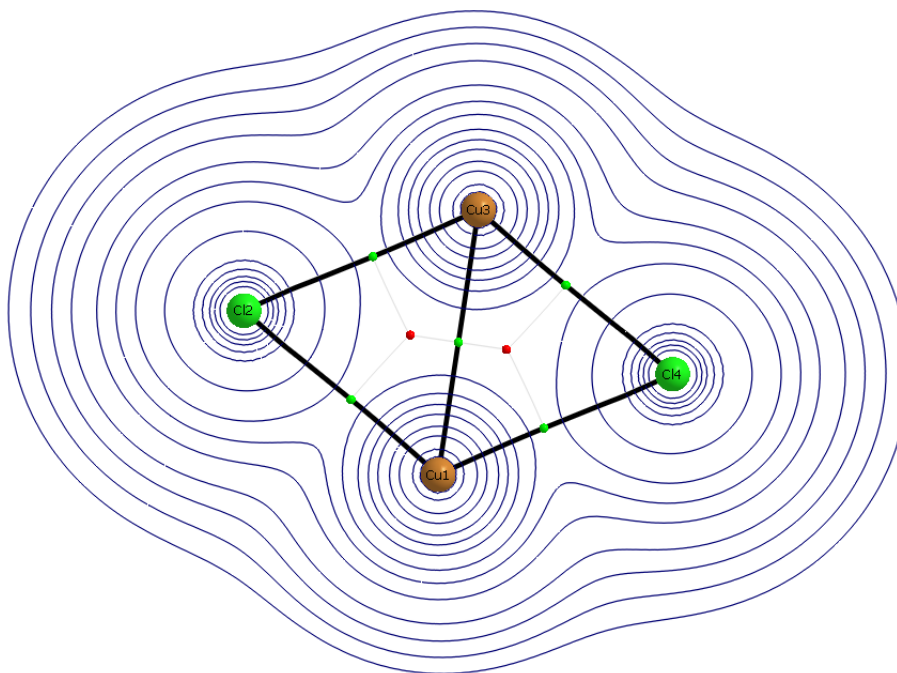


Рисунок 3.7 – Поверхня потенціалу електронної густини $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl}^-)_2]$

Це додатково підтверджує наявність мінімуму електронної густини у вигляді критичної точки (3;+1). (на рис. 3.7 позначена червоним).

На прикладі $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ було показано [74], що розподіл ефективного заряду за Вейнхольдом (NBO) (рис. 3.8, а) є більш асиметричним ніж за Малікеном (Malic) (рис. 3.8, б) для атомів Купруму. Тобто, $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{Malic}}$ між двома атомами Купруму у $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ становить 0,002, а $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{NBO}} = 0,015$. При цьому спостерігається зворотня залежність для атомів Оксигену в молекулах води в.к.с кластерів $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Для молекул води (які координовані з одним атомом Купруму) $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{Malic}}$ складає 0,011, з протилежного боку для молекул води $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{Malic}} = 0,001$. А за теорією NBO ($E_{\text{eff}}^{\text{NBO}}$) ці значення становлять 0,004 та 0, відповідно. Якщо порівнювати E_{eff} між однаковими атомами за Малікеном та за Вайнхольдом (тобто $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{Malic} - \text{NBO}} = | E_{\text{eff}}^{\text{Malic}}(\text{X}) - E_{\text{eff}}^{\text{NBO}}(\text{X}) |$, де X – атом який порівнюється) то можна дійти до логічного висновку, що абсолютні значення $E_{\text{eff}}^{\text{NBO}}$ є дещо більші ніж для $E_{\text{eff}}^{\text{Malic}}$. Наприклад, середнє значення ($\Delta E_{\text{eff}}^{\text{Malic} - \text{NBO}}$) для атомів Купруму в середньому становить 0,130; для атомів Хлору 0,034; а для атомів Оксигену в чотирьох молекулах води – 0,441.

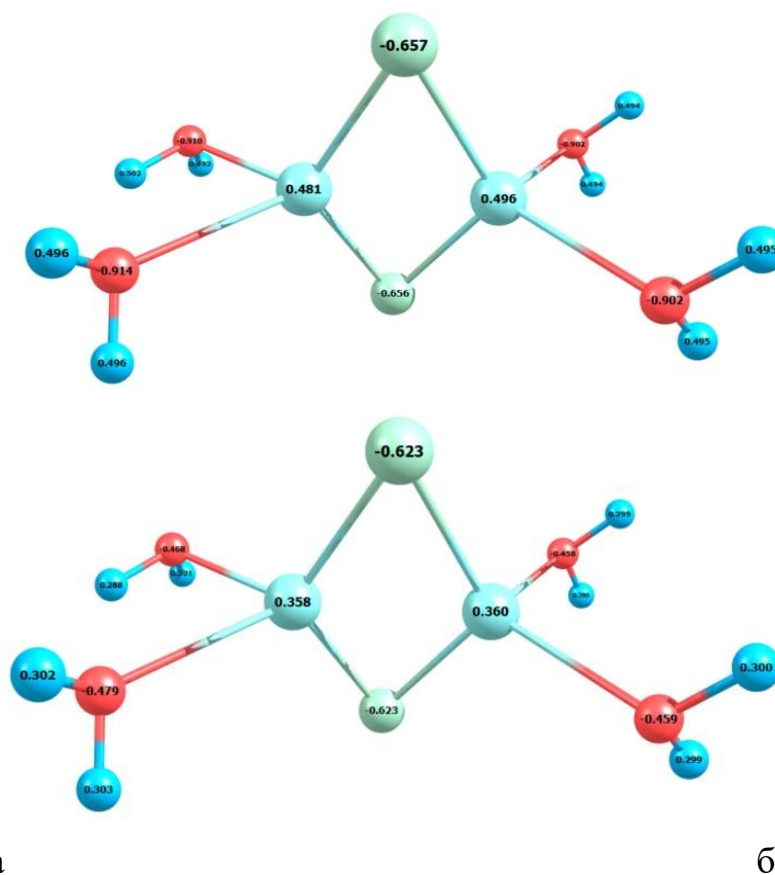


Рисунок 3.8 – Ефективні заряди за Вейнхольдом (а) та за Малікеном (б)

За розрахунками граничних орбіталей було показано, розташування ВЗМО (рис. 3.9, а) та НВМО (рис. 3.9, б). Атоми Купруму утворюють спільну ВЗМО один з одним. З двома молекулами води атоми Купруму утворюють одну молекулярну орбіталь. Велика частина електронної густини на ВЗМО зосереджена на атомах Хлору. На рис. 3.9, б, видно, що НВМО розташовується вздовж осі атомів Купруму. Для $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ енергія ВЗМО склала $-0,1728$ eV, на НВМО становить $-0,02757$ eV, а значення $\Delta E_{\text{gap}} = -0,1653$ eV.

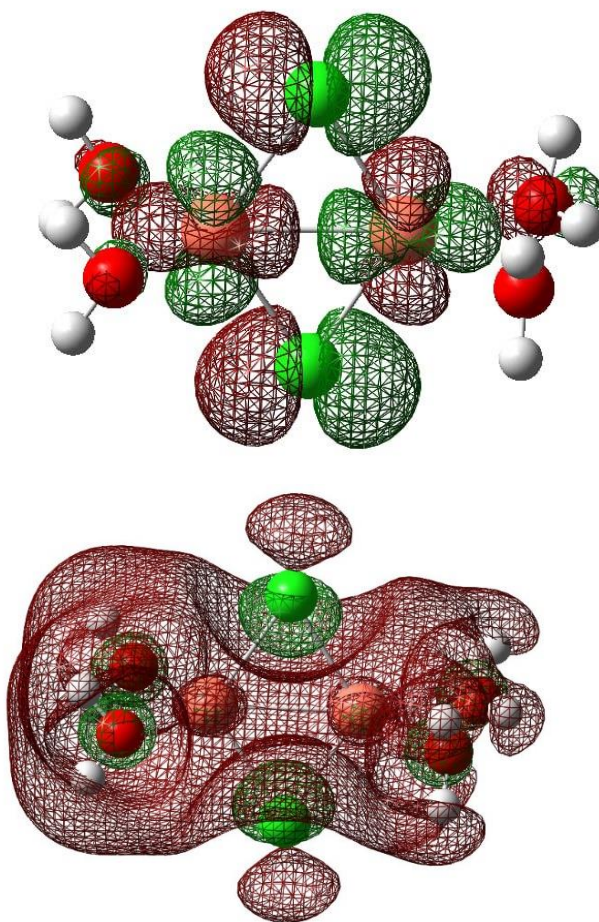


Рисунок 3.9 – Молекулярні орбіталі $[\text{Cu}^{2+}_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: а – ВЗМО, б – НВМО

3.2 Аквахлорокомплекси Cu^{2+} з різними карбоновими кислотами

Як було показано в розділі 1, іони Cu^{2+} з органічними кислотами у водному розчині в присутності хлорид-аніонів утворюють σ -ацидоаквахлорокомплекси. Для цих комплексів Cu^{2+} визначені константи стійкості та встановлена кристалічна будова у твердій фазі, але уявлення про їх геометричну та електронну будову у водному розчині потребує відповідних уточнень.

Було встановлено, що у хлоридних малеїнатних, фумаратних та акрилатних комплексах у внутрішній координаційній сфері Cu^{2+} максимально може утримуватись до чотирьох молекул води [75]. А для комплексів Cu^{2+} з маленовою, бурштиною, ацетатною, форміатною, пропіоною та масляною (бутановою) кислотою максимально може утримуватись до трьох молекул води. Показано, що існування комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{mHM}^-)(\text{Cl}^-)]$ (рис. 3.10) на 52,52 кДж/моль більш енергетично вигідніше ніж $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{biHM}^-)(\text{Cl}^-)]$. Тобто в присутності аніонів HM^- утворення бідентатного комплексу є енергетично не вигідним (3.4), про що свідчать відповідні реакції комплексоутворення:

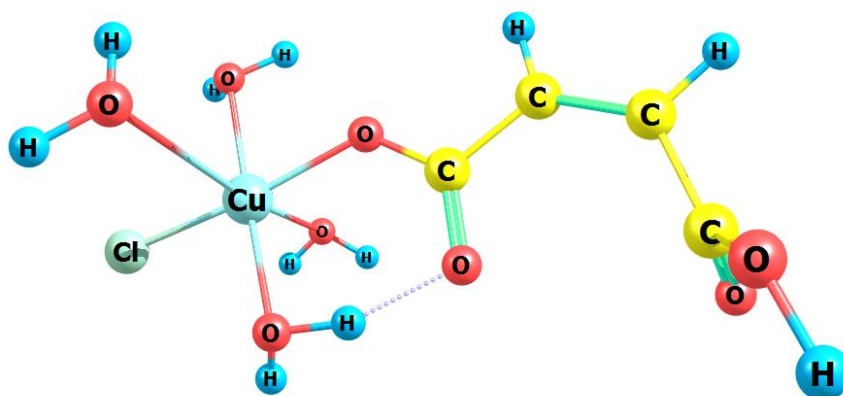


Рисунок 3.10 – Комплекс $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{mHM}^-)(\text{Cl}^-)]$

При порівнянні хлоридних комплексів Cu^{2+} з M^{2-} спостерігалось рівновірогідне утворення комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{mM}^{2-})(\text{Cl}^-)]^-$ (3.5) та

$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{biM}^{2-})(\text{Cl}^-)]^-$ (3.6) (рис. 3.11, а та рис. 3.11, б). Це підтверджується тим, що різниця енергій систем складає 0,016 кДж/моль, а це відповідає значенням енергій коливального руху молекул. У водному розчині такі комплекси можуть утворюватись за наступними реакціями.

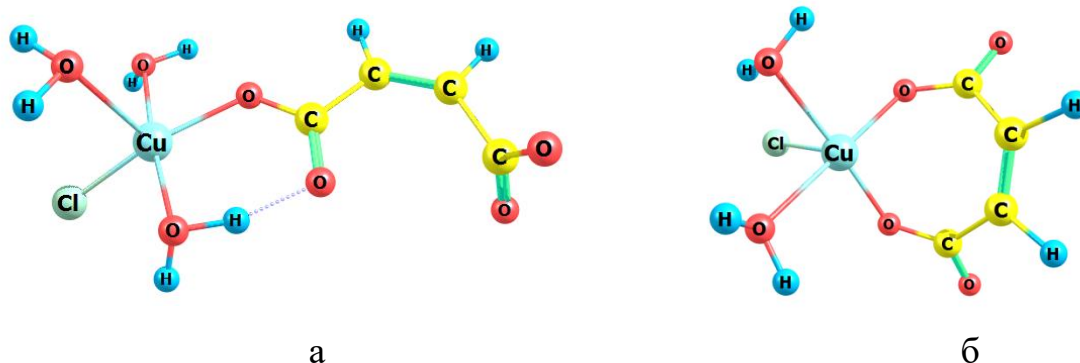
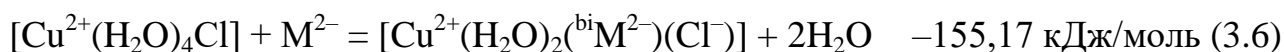
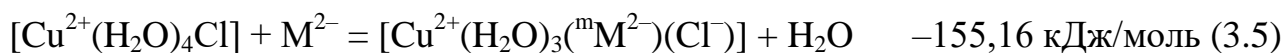


Рисунок 3.11 – Комплекси: а – $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{mM}^{2-})(\text{Cl}^-)]^-$;

б – $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{biM}^{2-})(\text{Cl}^-)]^-$

Таким чином можна стверджувати, що у водному розчині купрум(II) хлориду в присутності малеїнової кислоти вірогідно можуть утворюватись комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{mHM}^-)(\text{Cl}^-)]$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{mM}^{2-})(\text{Cl}^-)]^-$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{biM}^{2-})(\text{Cl}^-)]^-$. З'ясовано, що в комплексах з монолігандною координацією малеїнової кислоти енергія зв'язування $(\text{Cu}^{2+}-\text{Cl})$ -зв'язків склали близькі значення $-92,92$ та $-96,08$ кДж/моль для mHM^- та mM^{2-} , відповідно. Але для комплексів з бідендатно координованою малеїновою кислотою ця енергія склала $-41,99$ кДж/моль. Були розраховані енергії зв'язування для $(\text{Cu}^{2+}-\text{OOC})$ -зв'язків. Для комплексів з монодентатною координацією ліганду $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{mHM}^-)(\text{Cl}^-)]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{mM}^{2-})(\text{Cl}^-)]^-$ енергії зв'язування $(\text{Cu}^{2+}-\text{OOC})$ -зв'язку склали $-149,84$ та $-158,35$ кДж/моль, відповідно. Також були розраховані енергії зв'язування двох $(\text{Cu}^{2+}-\text{OOC})$ -зв'язків для комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{biM}^{2-})(\text{Cl}^-)]^-$, які є суттєво вищими ніж у відповідних комплексів з

монодентатною координацією ліганду, для першого зв'язку $E_B(\text{Cu}^{2+}-\text{OOC})_1 = -189,23$ та для другого зв'язку $(\text{Cu}^{2+}-\text{OOC})_2 = -179,58$ кДж/моль.

Для виявлення та оцінки особливостей впливу хлорид-аніонів на електронну структуру σ -ацидоаквакомплексів Cu^{2+} попередньо моделювались та аналізували кластери загального складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{(4-n)}$ [76].

Їх комплект був доповнений кластером $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}^-)$ для визначення енергетичних параметрів реакції приєднання окремо молекул H_2O та аніонів Cl^- до іону Cu^{2+} . Різницею кластерних систем № 6 та № 4 (табл. 3.3) є реакція приєднання Cl^- до моноаквакомплексу Cu^{2+} (3.7).



Різниця систем № 5 та № 4 – реакція приєднання молекули H_2O до монохлоридного комплексу Cu^{2+} (3.8).



Зіставлення отриманих енергетичних ефектів свідчить про значно більшу електронодонорність аніонів Cl^- в порівнянні з молекулою води. Це проявляється й у ступені зменшення ефективного заряду центрального атома під дією ліганду. Величина $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ у присутності аніону Cl^- дорівнює 1,045 (кластер № 5), а у присутності молекули H_2O 1,571 (кластер № 6).

Гістограма (рис. 3.13) демонструє характер покрокової зміни енергетичного ефекту реакції приєднання молекул води до хлорокомплексу Cu^{2+} . Зменшення ΔE_r , що спостерігається, закономірно корелює зі зміною $Z^*(\text{Cu}^{2+})$, $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ и $E_b(\text{Cu}-\text{OH}_2)$ (табл. 3.3).

Якщо розглядати ступінь зміни ефективного заряду центрального атома як показника електронодонорності ліганду, то стає очевидним, що за цим параметром аніони органічних кислот у складі монолігандних комплексів є безумовними лідерами (табл. 3.4а). Однак, при появі у внутрішній координаційній сфері молекул води за рахунок утворення міцного водневого зв'язку між карбоксильною групою та протоном НОН формується стійкий шестичленний цикл, який присутній у всіх видах ацидоаквакомплексах Cu^{2+} (рис. 3.13).

Таблиця 3.3 – Результати квантово-хімічного моделювання кластерів

$[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{(4-n)}$, $[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{(4-n)}$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$, а

також допоміжних систем

№	Кластери	E , Хартрі	$Z^*(\text{Cu}^{2+})$	E_b , кДж/моль		
				(Cu–Cl)	(Cu–OH ₂)	(Cu–L)
1	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl}^-)]$	–2406,3749	0,762	–108,38	–113,11	—
2	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	–2406,3583	0,791	–114,62	–140,89	—
3	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_2$	–2406,3240	0,870	–122,07	–176,95	—
4	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_3$	–2406,2829	0,885	–172,55	–199,63	—
5	$[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_4$	–2406,2227	1,045	–179,85	—	—
6	$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}^-)$	–2406,1548	1,571	—	–240,81	—
7	$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2673,1355	0,793	—	–115,58	–176,82
8	$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_4]$	–2673,1508	0,622	–92,75	–80,22	–153,08
9	$[\text{Cu}^{2+}(\text{A}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2673,1407	0,677	–93,18	–101,65	–162,34
10	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2861,7458	0,785	—	–115,46	–175,29
11	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_4]$	–2861,7609	0,633	–92,92	–81,01	–149,84
12	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2861,7543	0,672	–97,64	–108,60	–151,46
13	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2861,7458	0,804	—	–117,30	–171,26
14	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_4]$	–2861,7694	0,633	–93,22	–81,08	–150,09
15	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HF}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2861,7564	0,672	–99,09	–106,92	–149,38
16	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HSc}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2862,9621	0,792	—	–116,47	–172,55
17	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HSc}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2862,9647	0,728	–57,17	–140,19	–170,04
18	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HMalon}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2823,6614	0,794	—	–117,16	–173,12
19	$[\text{Cu}^{2+}(\text{HMalon}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2823,6642	0,728	–57,30	–124,70	–168,05
20	$[\text{Cu}^{2+}(\text{Ac}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2635,0514	0,795	—	–115,65	–175,80
21	$[\text{Cu}^{2+}(\text{Ac}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2635,0534	0,721	–54,78	–125,23	–168,34
22	$[\text{Cu}^{2+}(\text{Pr}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2674,3479	0,787	—	–116,38	–175,80
23	$[\text{Cu}^{2+}(\text{Pr}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2674,3493	0,727	–56,87	–124,88	–168,28
24	$[\text{Cu}^{2+}(\text{For}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2595,7425	0,799	—	–115,67	–171,69
25	$[\text{Cu}^{2+}(\text{For}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2595,7454	0,728	–56,72	–124,82	–164,88
26	$[\text{Cu}^{2+}(\text{But}^-)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}^-)$	–2713,6434	0,788	—	–103,32	–176,99
27	$[\text{Cu}^{2+}(\text{But}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$	–2713,6449	0,724	–56,30	–124,81	–168,93

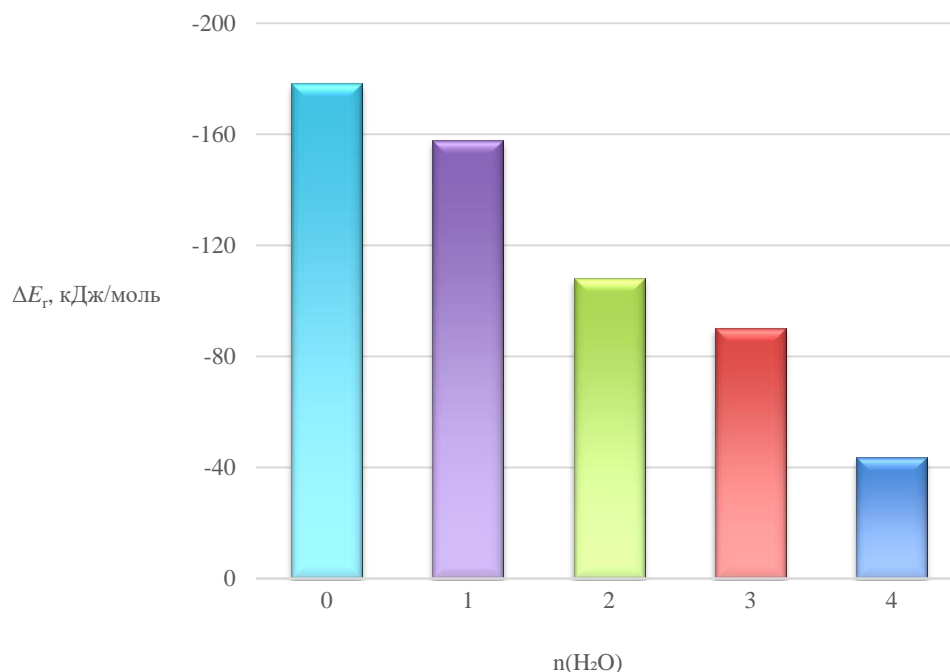


Рисунок 3.12 – Гістограма покрокової зміни енергетичного ефекту приєднання молекул води до хлорокомплексів Cu^{2+}

Тому при аналізі полілігандних структур необхідно брати до уваги не індивідуальні параметри аніонів органічних кислот, а виходити з того, що вони впливають на центральний атом у парі з молекулою води. З табл. 3.4б видно, що бідентатні фрагменти $-\text{COO}^- \cdots \text{HOH}$ по електронодорності поступаються хлорид-іонами в парі з H_2O . Тут $\Delta Z^*(\text{Cu}^{2+})$ для ацидоаквакомплексів на 6–7 % менше від відповідної величини для хлороаквакомплексів Cu^{2+} .

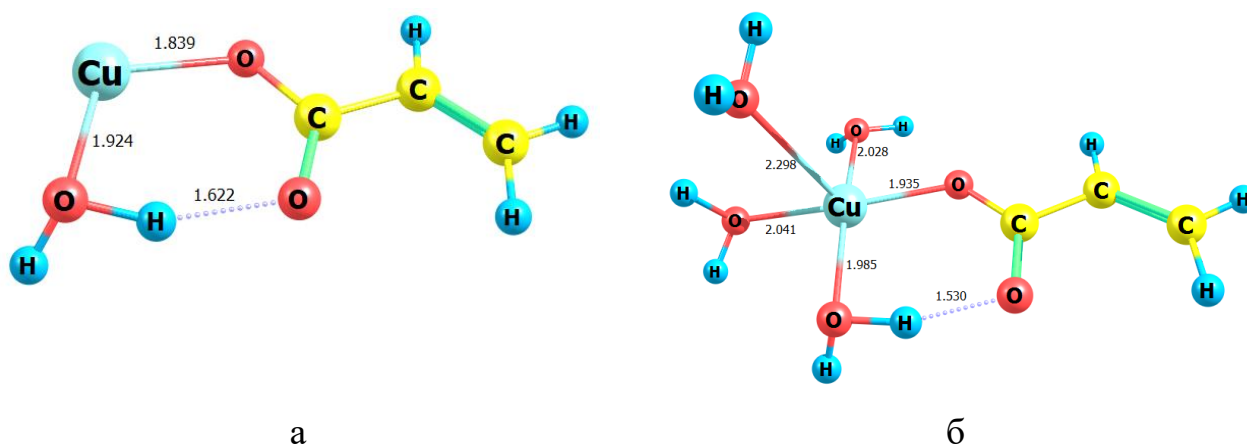


Рисунок 3.13 – Структура комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{A}^-)]$ (а) і $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{A}^-)]$ (б)

У багатолігандних комплексах ($n > 3$) через електронне насичення центрального атома вплив електронодонорсті лігандів значною мірою нівелюється. Так, при переході від ацидокомплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})]$ (кластери 7, 10, 13, 16, 18, 20, 22, 24, 26 табл. 3.3) до хлорокомплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl}^-)]$ (кластер 1 табл. 3.3) величина $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ зменшується в середньому на 0,03 е, тобто відхилення $\Delta Z^*(\text{Cu}^{2+})$ тут становить всього $-1,5\%$ (табл. 3.4в).

Таблиця 3.4 – Ступінь зміни ефективного заряду іонів Cu^{2+} у характерних представниках комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$ (а), $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$ (б) і $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})]$ (в)

(а)

L	H ₂ O	Cl ⁻	Pr ⁻	A ⁻	HM ⁻	HSc ⁻
$\Delta Z^*(\text{Cu}^{2+}), \%$	-21,45	-47,75	-52,05	-51,90	-52,00	-51,0

(б)

L	Cl ⁻	Pr ⁻	A ⁻	HM ⁻	HSc ⁻
$\Delta Z^*(\text{Cu}^{2+}), \%$	-55,75	-49,15	-49,00	-49,25	-48,90

(в)

L	Cl ⁻	Pr ⁻	A ⁻	HM ⁻	HSc ⁻
$\Delta Z^*(\text{Cu}^{2+}) \%$	-61,90	-60,65	-60,35	-60,40	-60,75

Вкрай малі флуктуації $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ вказують на незначний вплив природи досліджуваного ряду кислот на електронодонорність $-\text{COO}^-$ -груп, задіяних в утворенні зв'язків $\text{Cu}-\text{L}$ в пенталігандних моноацидоаквакомплексах Cu^{2+} . Проте, навіть дуже малі зміни $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ у присутності аніонів органічних кислот, може бути джерелом корисної інформації. У роботі [14] на прикладі широкого ряду монозаміщених аквакомплексів Co^{2+} було показано, що інтенсивність взаємодії лігандів з іонами металу комплексоутворювача синхронно відображається на величинах ефективного заряду центрального атома та констант стійкості комплексів (K). Виявлені кореляційні залежності між pK та $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ дозволяють визначати значення K на підставі теоретичних розрахунків $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ у межах гомологічного ряду лігандів.

На рис. 3.14 видно, що досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві кореляційні серії: одна – це комплекси Cu^{2+} з однозарядними аніонами двоосновних кислот (HM^- , F^- , HSc^- , HMal^-), інша – це відповідні комплекси з аніонами одноосновних кислот (Ac^- , Pr^- , But^- , For^-). Наявність тут двох кореляційних серій при незмінності природи донорного атома у лігандів ймовірно обумовлено утворенням другої $-\text{COOH}$ групою двоосновних аніонів водневих зв'язків з внутрішньосферними молекулами води. Внаслідок такої взаємодії відбувається відтягування з центрального атома електронної густини, і, відповідно, – збільшення $Z^*(\text{Cu}^{2+})$.

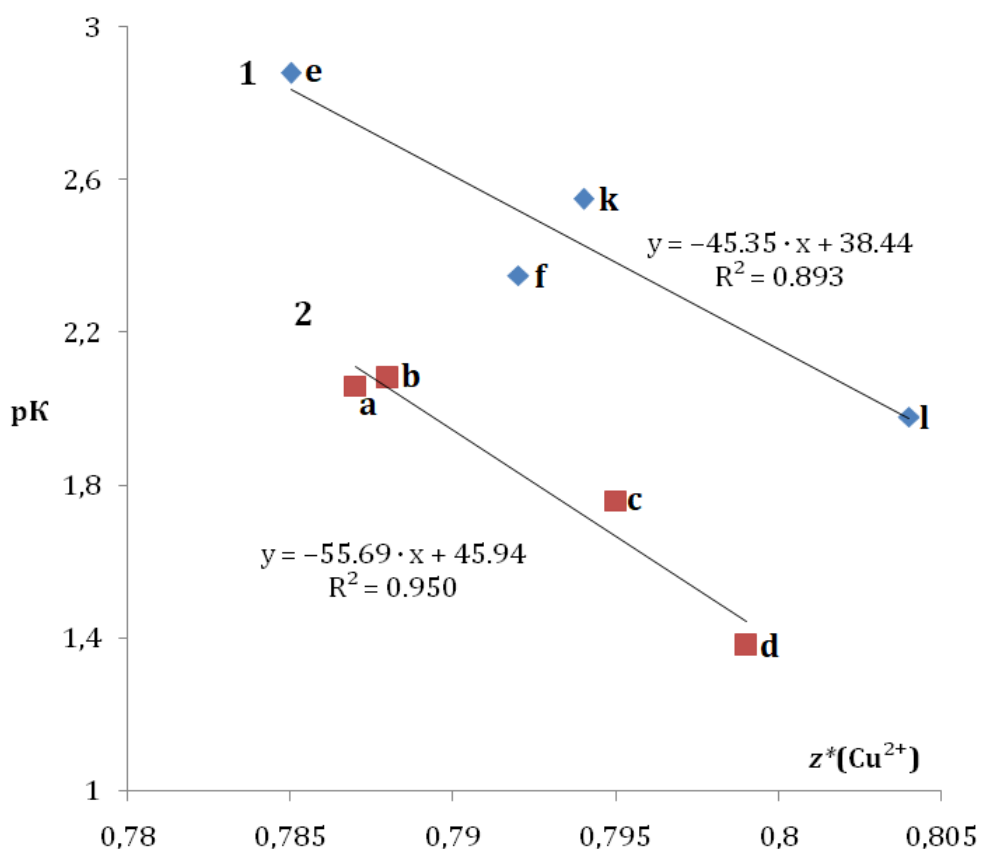


Рисунок 3.14 – pK , $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ – залежність для досліджуваних лігандів.

Значення констант стійкості монолігандних комплексів Cu^{2+} взято з таких джерел:

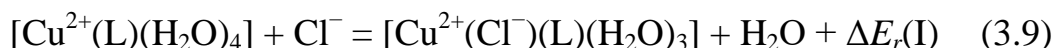
a – Pr^- [77], b – But^- [77], c – Ac^- [78], d – For^- [78], e – HM^- [79], f – HSc^- [80], k – HMal^- [81], l – HF^- [82]

Скориставшись параметрами кореляційної залежності ($pK = -55,69 \cdot Z^*(Cu^{2+}) + 45,94$) для одноосновних аніонів (крива 2 рис. 3.14), було визначено константу стійкості акрилатних комплексів Cu^{2+} : $K = 0,01667$ ($pK = -55,69 \cdot 0,793 + 45,94 = 1,778$), відомості про яку відсутні. У літературі [83, 84] є кількісна інформація лише про комплекси Cu^{2+} з поліакрилатами. Схильність до полімеризації акрилової кислоти перешкоджає експериментальним визначенням.

Ситуація з впливом лігандів на $Z^*(Cu^{2+})$ стає принципово іншою у змішаних ацидохлорокомплексах $[Cu^{2+}(L)(Cl^-)(H_2O)_3]$. У цих комплексах $Z^*(Cu^{2+})$ у присутності аніонів насичених кислот практично не змінюється і має один рівень: $0,725 \pm 0,4 \%$, а в присутності аніонів ненасичених кислот – інший: $0,674 \pm 0,4 \%$.

Диференціація за ознакою «аніони насиченої кислоти – аніони ненасиченої кислоти» проявляється тут і змінах величин енергій зв'язування $E_b(Cu-Cl)$ та $E_b(Cu-L)$. Так, значення $E_b(Cu-Cl)$ у комплексах з аніонами насичених кислот становить $55 \pm 2 \%$ кДж/моль, стаючи майже двічі більше ($95 \pm 2 \%$ кДж/моль) у присутності аніонів ненасичених кислот. Введення хлорид іонів в ацидоаквакомплекси Cu^{2+} незначно впливає на енергію зв'язку $Cu-L$ у разі аніонів насичених кислот ($\Delta E_b(Cu-L)$ знаходиться в інтервалі 2–8 кДж/моль), помітно зменшуючи $E_b(Cu-L)$ у разі аніонів ненасичених кислот: у акрилатних – на 14,48 кДж/моль, фумаратних – на 21,88 кДж/моль, у малеїнатних – на 23,83 кДж/моль (табл. 3.5).

Характерно, що енергетичний ефект реакції заміщення молекули води на аніон Cl^- має вигляд (3.9).



дуже незначний для комплексів з аніонами насичених кислот, складаючи одиниці кДж/моль, тоді як у присутності аніонів ненасичених кислот $E_r(I)$ (3.9) вимірюється десятками кДж/моль (табл. 3.5). Ще більш енергетично вигідною для цього типу аніонів є реакція приєднання хлорид-іонів до ацидоаквакомплексів Cu^{2+} :



Таблиця 3.5 – Вплив природи аніонів органічних кислот на енергетику реакції утворення ацидохлороаквакомплексів Cu^{2+} та зв'язків $\text{Cu}^{2+}\text{--L}$

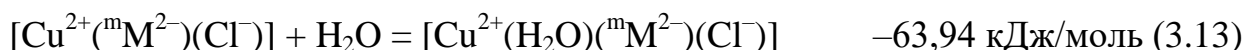
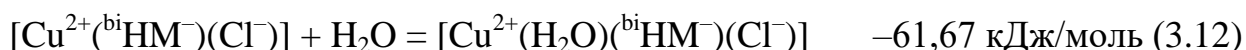
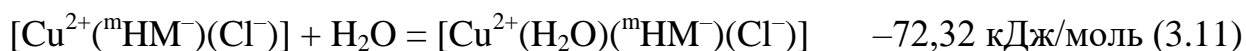
Аніони ненасичених кислот						
L	A ⁻		HM ⁻		HF ⁻	
ΔE _r (I), кДж/моль	-13,75		-22,32		-27,86	
ΔE _r (II), кДж/моль	-40,37		-39,68		-62,00	
ΔE _b (Cu ²⁺ -L), кДж/моль	14,48		23,83		21,8	
Аніони насичених кислот						
L	Ac ⁻	Pr ⁻	But ⁻	For ⁻	HSc ⁻	HMal ⁻
ΔE _r (I), кДж/моль	-5,25	-4,02	-3,58	-7,69	-6,93	-7,51
ΔE _b (Cu ²⁺ -L), кДж/моль	7,46	7,52	8,06	6,81	2,51	5,07

Звідси випливає, що у водних розчинах, через відсутність енергетичної переваги, утворення змішаних ацидохлорокомплексів Cu^{2+} , що містять аніони насичених кислот, є малоімовірним. Тут, при одночасному впливі аніонів хлору та органічних кислот на однорідні аквакомплекси Cu^{2+} , вигідніше утворюватися індивідуальним монозаміщеним комплексам $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$. І навпаки, – комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$ з аніонами ненасичених кислот будуть домінуючою формою.

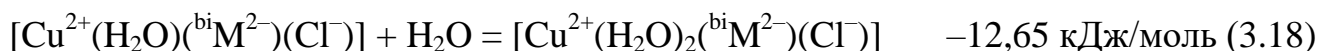
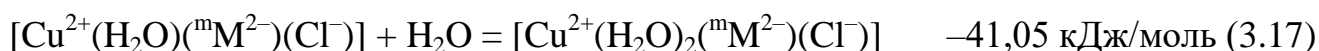
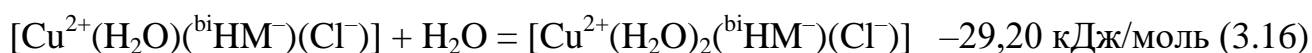
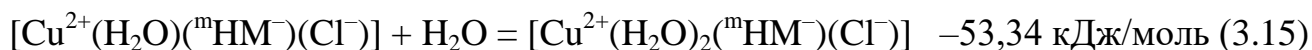
Для малеїнатних σ -ацидоаквакомплексів Cu^{2+} моделювались реакції приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери змішаних хлоридних комплексів Cu^{2+} з малеїновою кислотою в різних депротонованих формах та координацією ліганду [85]. Таким чином приєднання першої молекули води з найбільшим енергетичним ефектом спостерігається для комплексу з монодентатним лігандом HM^- реакція (3.11).

Приєднання першої молекули води до $[\text{Cu}^{2+}(\text{biHM}^-)(\text{Cl}^-)]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{mM}^{2-})(\text{Cl}^-)]$ протікає з досить близькими енергетичними ефектами, реакції (3.12) та (3.13) відповідно. А для комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{biM}^{2-})(\text{Cl}^-)]$ має найменше значення -42,05

кДж/моль, за реакцією (3.14), це вочевидь пов'язано з тим, що в цьому комплексі на іонах Cu^{2+} зосереджена найбільша кількість негативного заряду.



Приєднання другої молекули води (3.15) до відповідних комплексів протікає з меншим енергетичним ефектом ніж у першому випадку (3.11).



Але при цьому спостерігається подібна тенденція, де найбільший енергетичний ефект має комплекс з монодентатною координацією ліганду mHM^- – 53,34 кДж/моль за реакцією (3.15), а найменший енергетичний ефект – 12,65 кДж/моль з лігандами biM^{2-} (реакція (3.18)). Також видно, що приєднання другої молекули води до комплексів у яких малеїнова кислота з монолігандною координацією супроводжується більшим значенням енергетичного ефекту ніж до комплексів з бідентатною координацією ліганду. Приєднання послідовних молекул води протікає з поступовим зменшенням енергетичного ефекту.

3.3 π -Ацидоаквахлорокомплекси іонів Cu^+ з акриловою, малеїною та фумаровою кислотами

Результати розрахунків електронної енергії та розподілу заряду на центральному атомі і лігандах для π -комплексів іонів Cu^+ з ненасиченими карбоновими кислотами представлені в табл. 3.6 і табл. 3.7.

Оскільки в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$, $[\text{Cu}^+(\text{HF}^-)(\text{Cl}^-)]$ і $[\text{Cu}^+(\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)]$ π -зв'язок не утворювався [86, 87] в рамках обраної методики, тому вони не

розглядались. При цьому при використанні сольватаційного методу SMD π -комплекси $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)]$ вдалось оптимізувати [88].

Таблиця 3.6 – Величини загальної електронної енергії комплексів (E_e) та енергій зв'язування іонів Cu^+ з аніонами хлору ($E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$) і вінільним фрагментом органічної кислоти ($E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C})$)

№	π -комплекси	$-E_e$, Н	$-E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$, кДж/моль	$-E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C})$, кДж/моль
1	$[\text{Cu}^+(\pi\text{HA})(\text{Cl}^-)]$	2520,84247	149,32	128,35
2	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HA})(\text{Cl}^-)]$	2520,85896	114,30	130,28
3	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{HA})(\text{Cl}^-)]$	2520,86836	108,81	124,63
4	$[\text{Cu}^+(\pi\text{A}^-)(\text{Cl}^-)]$	2520,39609	127,37	93,25
5	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{A}^-)(\text{Cl}^-)]$	2520,40817	120,98	108,72
6	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{A}^-)(\text{Cl}^-)]$	2520,42386	104,64	115,68
7	$[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_2$	2709,44355	150,34	130,40
8	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	2709,45533	126,22	113,20
9	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$	2709,47857	98,91	123,56
10	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	2709,01955	121,08	107,10
11	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$	2709,03591	96,75	115,97
12	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	2708,56787	116,51	108,80
13	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)]$	2708,57603	87,33	118,62
14	$[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_2$	2709,44323	152,78	130,32
15	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	2709,46504	114,70	131,49
16	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)]$	2709,47547	106,21	124,90
17	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HF}^-)(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	2709,01933	97,37	110,90
18	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{HF}^-)(\text{Cl}^-)]$	2709,03510	95,92	121,50
19	$[\text{Cu}^+(\pi\text{F}^{2-})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_2$	2708,54915	139,55	126,96
20	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{F}^{2-})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	2708,56986	109,66	120,87
21	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{F}^{2-})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	2708,57439	90,54	119,89

Як і можна було очікувати, основні закономірності взаємодії у внутрішній координаційній сфері типових π -лігандів (молекули та аніони ненасичених органічних кислот) і σ -лігандів (H_2O , Cl^-), виявлені та описані в [89] для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$, тут зберігаються. Однак в характері сумісної дії H_2O і Cl^- є певні особливості.

За відсутності молекул H_2O у внутрішній координаційній сфері комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ величини $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ і $E_b(\text{Cu}-\text{C})$ практично не залежать від природи органічної кислоти. Так, в акрилатних, малеїнатних і фумаратних комплексах $E_b(\text{Cu}-\text{C})$ набуває значень $-128,35$ кДж/моль, $-130,40$ кДж/моль, $-130,32$ кДж/моль, а $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ відповідно $-149,32$ кДж/моль, $-150,00$ кДж/моль, $-152,78$ кДж/моль (табл. 3.6).

Це, вочевидь, обумовлено відсутністю помітного впливу їх структурних елементів на $(d\pi-p\pi)$ -взаємодію ненасиченого $(-\text{C}=\text{C}-)$ -фрагмента органічного ліганда з Cu^+ іоном.

Слід зазначити, що збільшення кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері комплексів з фумаровою, малеїною та акриловою кислотами призводить до зменшення енергії зв'язування $E_b(\text{Cu}^+-\text{Cl}^-)$. Також показано, що хлорид-іони у складі π -аквакомплексів Cu^+ досліджуваних кислот послаблюють енергії зв'язування молекул води у внутрішній координаційній сфері [90].

На стабільність розподілу електронної густини вказує і те, що ефективний заряд органічних лігандів в безводних ацидохлорокомплексах Cu^+ при переході від одноосновної кислоти до двоосновної майже не змінюється: $Z^*(\text{HA}) = 0,265$ е, $Z^*(\text{H}_2\text{M}) = 0,238$ е (табл. 3.7).

Після введення до ацидохлорокомплексів Cu^+ молекули води спостерігається очікуване зменшення енергії зв'язку $\text{Cu}-\text{Cl}$, обумовлене взаємним антагоністичним характером дії σ -лігандів, якими є Cl^- і H_2O . В акрилатних комплексах $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ зменшується до $-114,30$ кДж/моль, в малеїнатних до $-126,22$ кДж/моль, в фумаратних до $-114,70$ кДж/моль.

Таблиця 3.7 – Величини ефективного заряду структурних елементів комплексів: іонів Cu^+ ($Z^*(\text{Cu}^+)$), аніонів хлору ($Z^*(\text{Cl}^-)$), молекул води ($Z^*(\text{H}_2\text{O})$), органічних лігандів ($Z^*(\text{L})$)

№	π -комплекси	$Z^*(\text{Cu}^+)$	$Z^*(\text{Cl}^-)$	$Z^*(\text{H}_2\text{O})$	$Z^*(\text{L})$
1	$[\text{Cu}^+(\pi\text{HA})(\text{Cl}^-)]$	0,284	-0,550	—	0,265
2	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HA})(\text{Cl}^-)]$	0,393	-0,650	0,164	0,093
3	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{HA})(\text{Cl}^-)]$	0,348	-0,681	0,239	0,094
4	$[\text{Cu}^+(\pi\text{A}^-)(\text{Cl}^-)]$	0,248	-0,660	—	-0,587
5	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{A}^-)(\text{Cl}^-)]$	0,286	-0,685	0,059	-0,661
6	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{A}^-)(\text{Cl}^-)]$	0,288	-0,719	0,142	-0,710
7	$[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_2$	0,308	-0,546	—	0,238
8	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	0,409	-0,649	0,116	0,125
9	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$	0,381	-0,647	0,257	0,010
10	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	0,321	-0,685	0,061	-0,698
11	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$	0,352	-0,726	0,194	-0,820
12	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	0,244	-0,707	0,010	-1,549
13	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)]$	0,276	-0,764	0,137	-1,648
14	$[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_2$	0,345	-0,574	—	0,229
15	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	0,442	-0,613	0,172	-0,001
16	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)]$	0,444	-0,663	0,256	-0,037
17	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HF}^-)(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	0,380	-0,738	0,150	-0,792
18	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{HF}^-)(\text{Cl}^-)]$	0,379	-0,723	0,203	-0,859
19	$[\text{Cu}^+(\pi\text{F}^{2-})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})_2$	0,186	-0,610	—	-1,576
20	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{F}^{2-})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	0,281	-0,698	0,060	-1,643
21	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{F}^{2-})(\text{Cl}^-)](\text{H}_2\text{O})$	0,309	-0,752	0,172	-1,729

Деяке відхилення в малеїнатних комплексах від середнього рівня обумовлене утворенням тут внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку між протоном H_2O і карбоксильним киснем (рис. 3.15, структура а). В акрилатних і фумаратних моноаквахлорокомплексах Cu^+ такий зв'язок не утворюється

(рис. 3.15, структури б, в), тому в них електронодонорність води проявляється у максимальному ступені.

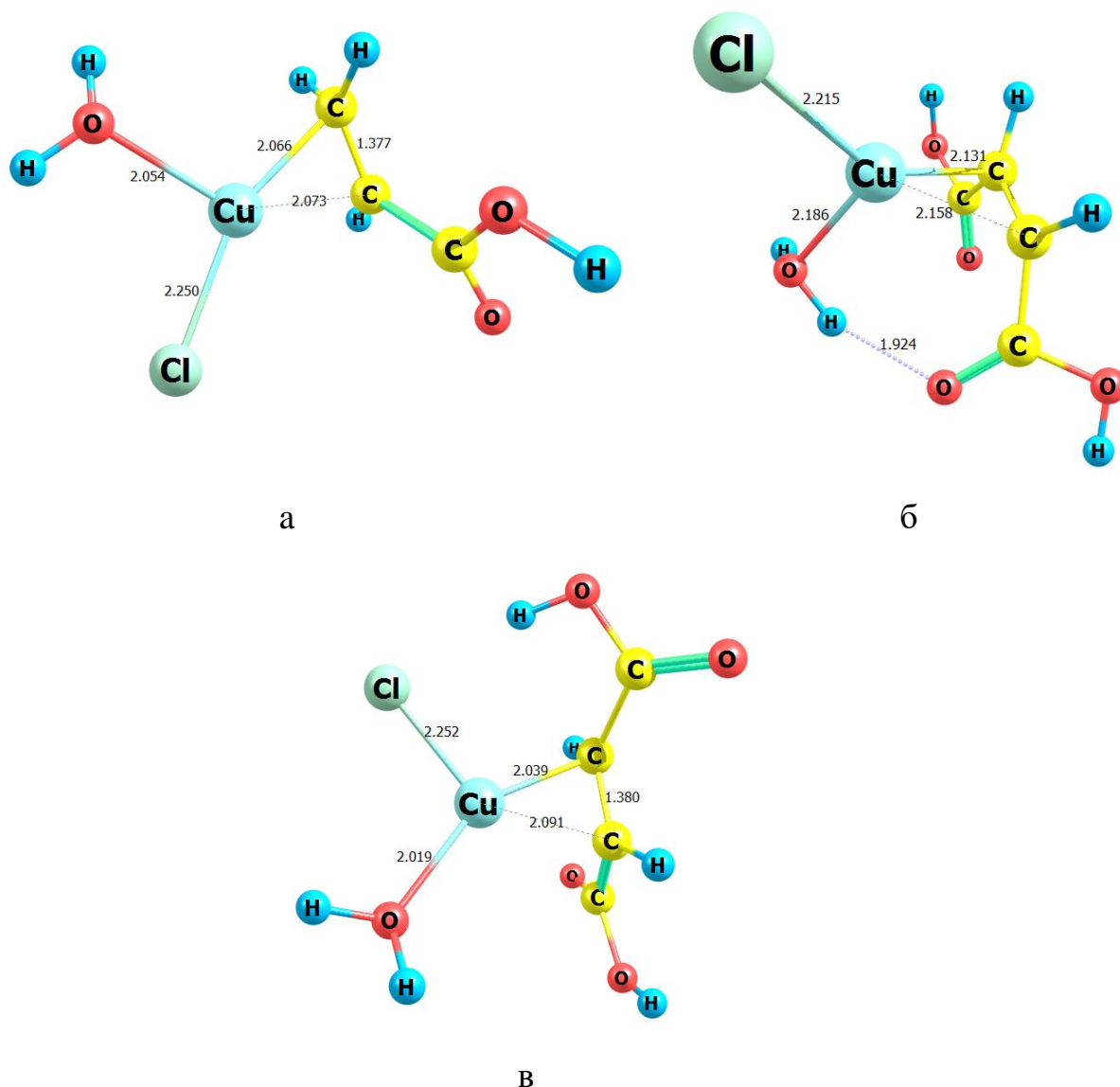


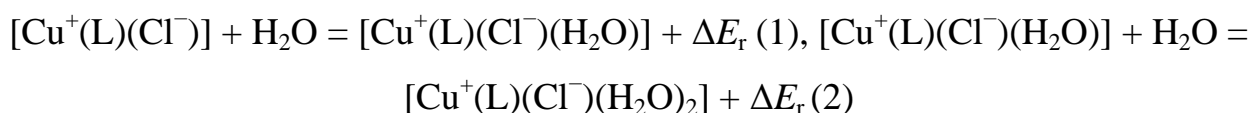
Рисунок 3.15 – Геометрична будова комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HA})(\text{Cl}^-)]$ (а), $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$ (б), та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)]$ (в)

Слід відмітити, що процес приєднання молекул води до комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ в усіх випадках являється енергетично вигідним (табл. 3.8). Величина ΔE_r залежить від природи органічної кислоти, її форми існування (молекули, аніони), кількості молекул води. Тому коливається в широкому інтервалі значень: від 10 до 60 кДж/моль. Енергетичний ефект приєднання першої молекули H_2O змінюється дещо менше – на 30 – 60 кДж/моль.

Також видно, що у разі заміни молекулярної форми ліганду на депротоновану, кількість молекул води у складі аквакомплексу може збільшуватись. На прикладі акрилової кислоти показано, що комплекс $[\text{Cu}^+(\pi\text{A})(\text{Cl})]^-$ на відміну від комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HA})(\text{Cl})]$ може приєднувати до двох молекул води [91].

Раніше в роботі [4] вказувалось на синергічний вплив молекул води на енергію π -зв'язування в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$.

Таблиця 3.8 – Енергетичний ефект приєднання молекул води



L	HA	A ⁻	H ₂ M	HM ⁻	M ²⁻	H ₂ F	HF ⁻	F ²⁻
$\Delta E_r(1)$, кДж/моль	43,28	31,72	30,94	—	—	57,26	—	54,37
$\Delta E_r(2)$, кДж/моль	24,69	41,20	61,02	42,94	21,42	27,39	41,40	11,91

Цей ефект спостерігається і при переході від ацидокомплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})]$ з органічними ненасиченими кислотами до ацидохлорокомплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$. Під дією аніонів хлору $E_b(\text{Cu}-\text{C})$ в акрилатних комплексах зростає з $-121,02$ кДж/моль до $-128,35$ кДж/моль, в малеїнатних з $-95,53$ кДж/моль до $-130,40$ кДж/моль, в фумаратних з $-119,03$ кДж/моль до $-130,32$ кДж/моль. Тому очікувалось, що при сумісній дії схожих σ -лігандів (Cl^- та H_2O) буде спостерігатись подальше помітне зростання $E_b(\text{Cu}-\text{C})$. Однак отримані результати (табл. 3.6) цього не підтвердили. Перехід від $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ до $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ у випадку акрилатних і фумаратних комплексів мало змінив $E_b(\text{Cu}-\text{C})$: з $-128,35$ кДж/моль до $-130,28$ кДж/моль (акрилатні комплекси) і з $-130,32$ кДж/моль до $-131,49$ кДж/моль (фумаратні комплекси). А в малеїнатних комплексах $E_b(\text{Cu}-\text{C})$ навіть помітно зменшилась: з $-130,40$ кДж/моль до $-113,20$ кДж/моль, вірогідно, завдяки появі внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку, про який згадувалось вище.

Перехід від молекулярної форми органічних кислот у складі комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ до їх однозарядних аніонів зменшує $E_b(\text{Cu}-\text{C})$ і $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$. Найбільшою є різниця енергій зв'язування Cu^+ з атомом Карбону ($-\text{C}=\text{C}-$)-фрагмента при заміні молекул HA і H_2F на A^- і HF^- : 21,56 кДж/моль і 20,59 кДж/моль відповідно. У випадку малеїнат-іонів $E_b(\text{Cu}-\text{C}) = 6,10$ кДж/моль.

Аніони HF^- лідирують і у впливі на енергію зв'язування Cu^+ з аніонами хлору. Тут $\Delta E_b(\text{Cu}-\text{Cl}) = 17,33$ кДж/моль. Суттєво менші значення $\Delta E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ мають A^- і HM^- : -6,38 кДж/моль і 5,14 кДж/моль.

Окремої уваги заслуговує аналіз розподілу електронної густини між структурними елементами комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$. В табл. 3.7 представлені результати розрахунку ефективного заряду центрального атома ($Z^*(\text{Cu}^+)$) та лігандів ($Z^*(\text{L})$, $Z^*(\text{Cl}^-)$, $Z^*(\text{H}_2\text{O})$).

Як видно з цієї таблиці, входження молекули води у внутрішню координаційну сферу π -комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ призводить до характерних змін величин Z^* . Ефективний заряд аніонів хлору стає більш негативним, а іонів Cu^+ – більш позитивним. Це є результатом взаємного послаблення електронодonorності Cl^- і H_2O .

Дія другої молекули води більш складна. У деяких випадках (акрилатні комплекси) зберігається загальна направленість, зменшується лише інтенсивність впливу. В інших – $Z^*(\text{Cu})$ або не змінюється (фумаратні комплекси), або навіть зменшується (малеїнатні комплекси). Розгляд змін Z^* інших лігандів вказує на визначальний вплив на них структури комплексів, насамперед, – внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків.

Щоб оцінити результат конкуруючої дії аніонів хлору та молекул води на центральний атом, у якості діагностичного параметра було обрано зміну ефективного заряду іонів Cu^+ в π -комплексах з різною комбінацією σ -лігандів при сталому π -ліганді ($\Delta Z^*(\text{Cu})$). Ці відомості представлені у табл. 3.9.

З табл. 3.9 видно, що більша електронодonorність аніонів хлору порівняно з молекулами води проявляється у суттєво більшому зменшенні $Z^*(\text{Cu})$ в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ відносно $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$. А в змішаних комплексах

$[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ величина $\Delta Z^*(\text{Cu})$ знаходиться приблизно посередині між $\Delta Z^*(\text{Cu})$ в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ і $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$, тобто є компромісною, що є проявом антагонізму в дії Cl^- і H_2O .

Таблиця 3.9 – Зміна ефективного заряду іонів Cu^+ при введенні до комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})]$ аніонів Cl^- і молекул води ($\Delta Z^*(\text{Cu})$)

Лігандне оточення Cu^+	НА, H_2O	НА, Cl^-	НА, Cl^- , H_2O	H_2M , H_2O	H_2M , Cl^-	H_2M , Cl^- , H_2O	H_2F , H_2O	H_2F , Cl^-	H_2F , Cl^- , H_2O
$\Delta Z^*(\text{Cu})$	-0,253	-0,409	-0,300	-0,200	-0,365	-0,264	-0,236	-0,410	-0,312

Якщо прийняти, що при сталому характері π -зв'язків в акрилатних, малеїнатних та фумаратних комплексах електронодонорність Cl^- і H_2O змінюється однаково, то можна скласти відповідні три рівняння

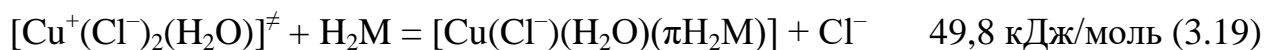
$$Z^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}] = xZ^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{H}_2\text{O}] + yZ^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{Cl}^-]$$

для трьох L: НА, H_2M і H_2F . Тут: x – частка від електронодонорності молекул води в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$, яка реалізується в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$; y – частка від електронодонорності аніонів хлору в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$, яка реалізується в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$; $Z^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}]$ – ефективний заряд іонів Cu^+ в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$; $Z^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{H}_2\text{O}]$ – ефективний заряд іонів Cu^+ в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$; $Z^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{Cl}^-]$ – ефективний заряд іонів Cu^+ в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$.

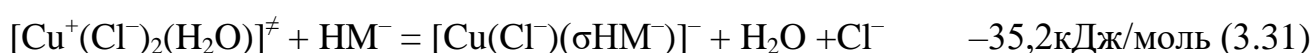
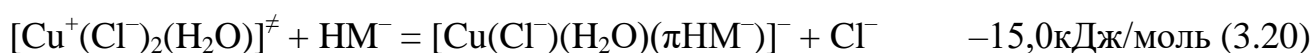
Рішенням вказаної системи рівнянь з використанням даних табл. 3.9 були знайдені величини $x = 0,14$ і $y = 0,65$, які вказують на те, що в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ аніони хлору зменшили електронодонорність H_2O на $86\% = (1 - 0,14) \cdot 100$, а молекули H_2O зменшили електронодонорність Cl^- на $35\% = (1 - 0,65) \cdot 100$. Таким чином, видно, що слабкий ліганд (H_2O) інтенсивніше пригнічується сильним (Cl^-), ніж сам може подіяти на нього.

3.4 Малейнатні π -комплекс Cu^+ складу $[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)_2(\text{L})]$

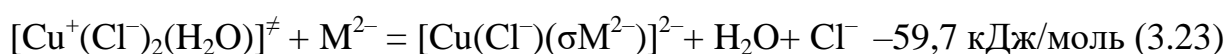
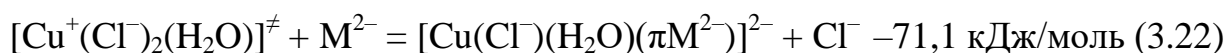
Як зазначалось у пункті 3.1, у присутності Cl^- -іонів купруму(I) хлорид може утворювати у водному розчині нестійкий перехідний комплекс $[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$ [71], який в свою чергу може взаємодіяти з малейнат-аніонами. За реакцією (3.19) видно, що молекулярна форма малейнової кислоти не взаємодіє з комплексом $[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$.



Таким чином, комплексоутворення у сильнокислому середовищі з малейною кислотою є енергетично не вигідним. З HM^- -аніоном комплекс $[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$ може взаємодіяти з утворенням $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HM}^-)]^-$ (3.20), але такий процес має невеликий енергетичний ефект, що говорить про низьку вірогідність його утворення. Більш енергетично вигідним процесом при взаємодії $[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$ та HM^- -аніону ніж процес (3.20) є реакція з утворенням дегідратованого σ -комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\sigma\text{HM})]^-$, для якого молекула води у внутрішній координаційній сфері не утримується і переходить у зовнішню координаційну сферу, за реакцією (3.21).

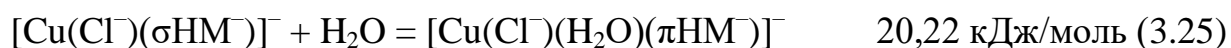
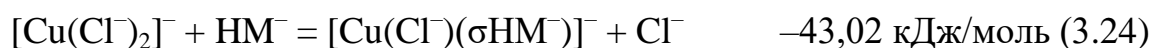


Приєднання повністю депротонованої форми малейнової кислоти (M^{2-} -аніону) до перехідного комплексу $[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$ протікає з більшим енергетичним ефектом в порівнянні з H_2M та HM^- -аніоном. В цього випадку можливе утворення двох різних комплексів за π - та σ -координацією. Утворення бідентатного σ -комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\sigma\text{M}^{2-})]^{2-}$ протікає (3.23) одночасно з відщепленням однієї молекули води із внутрішньої координаційної сфери комплексу. Енергетичний ефект такого процесу складає $-59,7$ кДж/моль. Більш енергетично вигідно протікає реакція з утворенням π -комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{M})]^{2-}$, яка є на $11,4$ кДж/моль більш енергетично вигідніша, ніж реакція (3.23).



Крім того, розрахунки коливального спектру показали відсутність негативних коливальних частот, що говорить про стабільність такої сполуки (мінімум на ППЕ) у водному розчині.

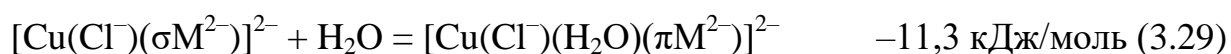
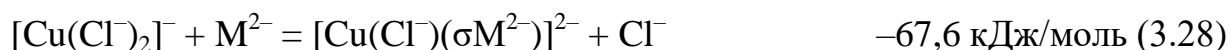
Також розглядалися вірогідні реакції комплексоутворення за участі вихідного комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$. Так було встановлено [70], що приєднання депротонованої за першим ступенем молекули малеїнової кислоти до комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$ протікає з утворенням σ -комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\sigma\text{HM}^-)]^-$ за реакцією (3.24) (як зазначалося у пункту 3.2 цей π -комплекс може існувати лише у складі однієї молекули води $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)(\pi\text{HM}^-)]$). Розглядалась можливість трансформації σ -координації у π -координацію з приєднанням однієї молекули води до внутрішньої координаційної сфери, але як видно за реакцією (3.25), що такий процес енергетично не вигідний та не протікає.



Приєднання молекулярної форми малеїнової кислоти до комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)_2]^-$ не протікає ні з утворенням π -комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\pi\text{H}_2\text{M})]$ (3.26), ні з утворенням σ -комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\sigma\text{H}_2\text{M})]$ (3.27).

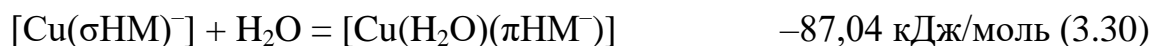


Взаємодія $[\text{CuCl}_2]^-$ з повністю депротованою формою малеїнової кислоти можливе лише з утворенням σ -комплексу $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\sigma\text{M}^{2-})]^{2-}$ (3.28). Подальше його перетворення у π -комплекс $[\text{Cu}(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{M}^{2-})]^{2-}$ (3.29) також є можливим, але через невисоке значення енергетичного ефекту таку реакцію можна розглядати як незначний побічний процес.



Було встановлено, що атом Хлору у внутрішній координаційній сфері призводить до закріплення σ -координації з лігандом малеїнової кислоти та іоном Cu^+ . Тобто у складі хлоридних ацидоаквакомплексів трансформація σ -координації у π -координацію (дл-рл-зв'язування) протікає більш ускладнено, оскільки

порівнюючи реакції (3.25) та (3.30) видно, що остання протікає з набагато вищим енергетичним ефектом.



3.5 Малейнатні π -комплекси Cu^+ складу $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{L})]$

Представляло інтерес дослідити структуру димерних комплексів вигляду $[\text{L}-\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2-\text{L}]$, оскільки існують відомості [18], що такі димери можуть існувати у водному розчині і при переході у тверду фазу такі комплекси зв'язуються один з одним у довгі ланцюги.

Було встановлено [92] що у комплексі $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ (рис. 3.16) утворюються два рівноцінні водневі зв'язки між атомом Хлору та атомом Гідрогену карбоксильних груп малейнової кислоти з між'ядерними відстанями 2,350 Å. Атоми Купруму з атомами хлору утворюють цикл, між'ядерні відстані яких, мають значення 2,321 та 2,324 Å (рис. 3.16). Валентні кути Cu-Cl для $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ становлять 98°.

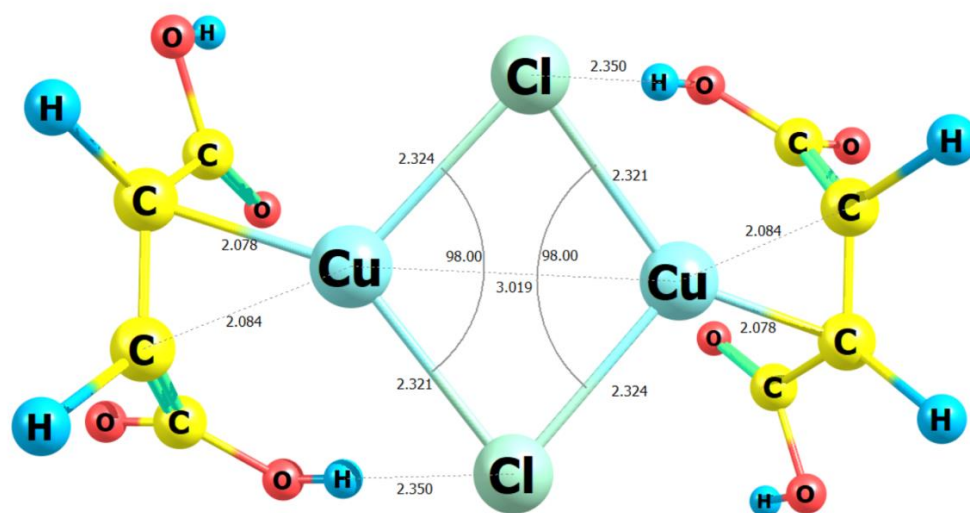


Рисунок 3.16 – Геометрична будова нейтрального комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$

Комплекси з депротонованими формами малеїнової кислоти мають дещо іншу структуру (рис. 3.17). В таких сполуках одночасно утворюються як σ - (Cu^+-OOC) так і π -зв'язок (Cu^+-C). Було встановлено, що для комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2]$ (рис. 3.17, а) значення валентного кута $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ складає $99,21^\circ$, що майже не відрізняється від $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$. А ось для комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$ (рис. 3.17, б) становить $95,59^\circ$. Тобто для останнього комплексу між'ядерна відстань Cu^+-Cu^+ становить $3,283 \text{ \AA}$, тобто вочевидь Cu^+-Cu^+ -зв'язку тут не утворюється, що підтверджує QAIM-аналіз наших досліджень. У ряду сполук $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$ змінюються між'ядерні відстані π -зв'язку (Cu^+-C) і складають $2,078$; $2,120$ та $2,119 \text{ \AA}$, відповідно. Тобто для депротонованих форм лігандів значення між'ядерних відстаней майже однакові. Також слід зазначити, що для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ значення між'ядерних відстаней σ -зв'язків (Cu^+-OOC)-фрагменту є дещо менше ($2,182 \text{ \AA}$) ніж для комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$ ($2,205 \text{ \AA}$). Таким чином аніон HM^- сильніше зв'язується з комплексом $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2]$ ніж аніон M^{2-} з $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$.

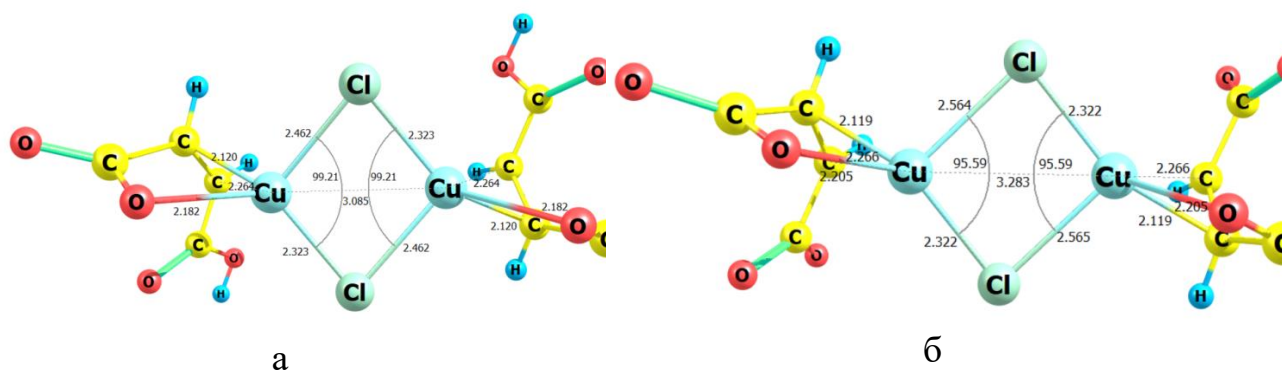
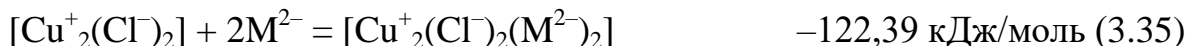
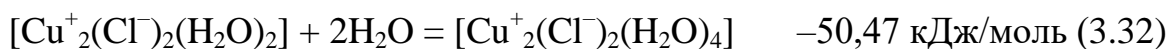
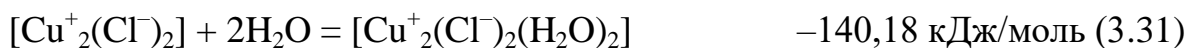


Рисунок 3.17 – Геометрична будова депротонованих комплексів:

а – $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2]$, б – $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$

Розрахунки реакцій приєднання молекул води та різних депротонованих форм малеїнової кислоти до комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2]$ показали, що приєднання двох молекул води (3.31) протікає на $17,8 \text{ кДж/моль}$ більш енергетично вигідніше ніж приєднання двох молекул малеїнової кислоти в молекулярній формі (3.33). Але

приєднання депротонованих форм малеїнової кислоти до $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2]$ протікає зі значно більшим енергетичним ефектом і становить значення $-230,0$ (3.34) та $-247,9$ (3.35) кДж/моль для $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2]$ та $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$, відповідно.



Також було показано, як змінюється значення ефективного заряду у досліджуваних комплексах. З табл. 3.10 видно, що у ряду $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$ ефективний заряд на обох атомах Купруму кожного комплексу однаковий і співпадає зі збільшенням ступеня дисоціації кислоти. У цьому ж ряду ефективний заряд на атомах Хлору приймає більш негативні значення. Така ж сама тенденція спостерігається і для лігандів малеїнової кислоти, але спадає більш стрибкоподібно, через відмінність ступеня дисоціації.

Таблиця 3.10 – Значення ефективних зарядів для комплексів $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{L})_2]$

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

На відміну від $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2]$ у $(\text{Cu}_2(\text{Cl}^-)_2)$ -фрагменті $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{L})_2]$ відсутні Cu^+-Cu^+ зв'язки (рис. 3.18) [73]. Цей факт опосередковано говорить про те, що дπ-π-зв'язування молекул малеїнової кислоти в різних депротонованих формах з іонами Cu^+ гальмує димеризацію іонів Cu^+ і створює більш сприятливі умови для утворення комплексів купруму (I).

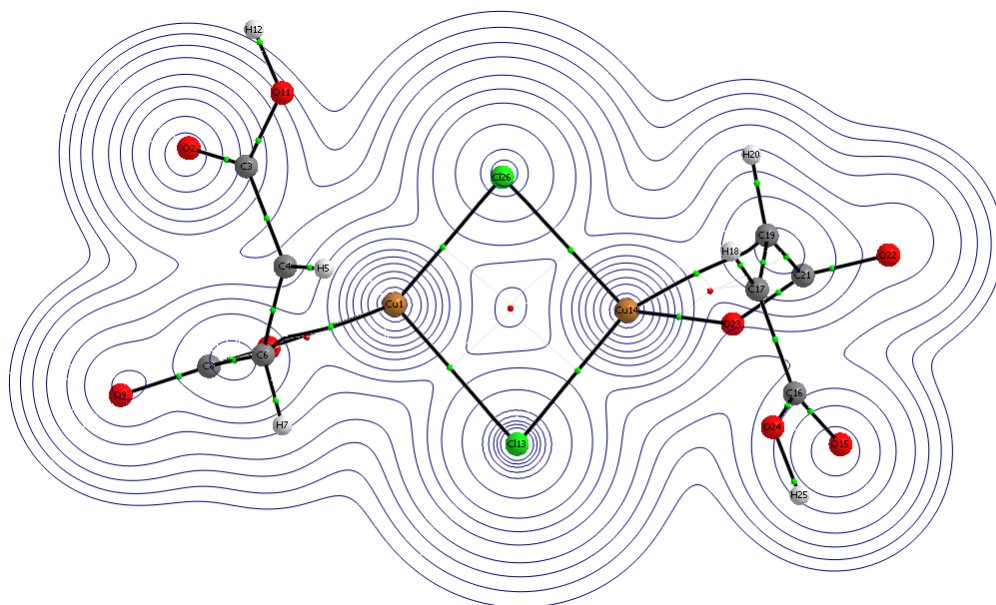


Рисунок 3.18 – Поверхня потенціалу електронної густини $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{NM}^-)_2]$

Порівнюючи енергії зв'язування Cu^+ з $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом кислоти за табл. 3.11 видно, що середнє значення енергії зв'язування (Cu^+-C) -зв'язку для кластеру з молекулярною формою малеїнової кислоти є на 36 кДж/моль вищою, ніж для кластерів з депротонованою формою малеїнової кислоти. При цьому різниця середнього значення енергії зв'язування (Cu^+-C) -зв'язку між $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{NM}^-)_2]$ та $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{M}^{2-})_2]$ становить лише 1 кДж/моль, що є в рамках теплового руху молекул. Крім того, слід відмітити, що в залежності від ступеня депротонації кислоти, залежить внесок $\text{d}\pi\text{-r}\pi$ -зв'язування в загальну енергію зв'язування іону Cu^+ з малеїновою кислотою. Через те, що в депротонованих формах кислоти з'являються σ -зв'язки. Для $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{H}_2\text{M})_2]$ цей внесок складає 100 %, оскільки H_2M не утворює σ -зв'язків (Cu^+ з ^-OOC) з іонами Cu^+ , для $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{NM}^-)_2]$ та $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{M}^{2-})_2]$ внесок складає 47 % та 45 %, відповідно. За табл. 3.11 також видно, зменшення ефективного заряду центрального атома в залежності від ступеня дисоціації малеїнової кислоти у внутрішній сфері комплексу. При цьому порівнюючи $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{H}_2\text{M})_2]$ та $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{NM}^-)_2]$ спостерігається стрибкоподібне зменшення заряду.

Таблиця 3.11 – Середні значення енергій зв'язування та ефективного заряду центрального іону для кластерів $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{L})_2]$

Кластери	$E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$	$E_b(\text{Cu}-\text{C})$	$Z_{\text{eff}}(\text{Cu})$
	кДж/моль		
$[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{H}_2\text{M})_2]$	−94,84	−129,4	0,632
$[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{HM}^-)_2]$	−94,02	−93,71	0,532
$[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\pi\text{M}^{2-})_2]$	−94,20	−92,69	0,506

Було з'ясовано [93], що у кластері $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$ обидві молекули малеїнової кислоти утворюють одночасно по два зв'язки з кожним атомом Карбону ($\text{C}=\text{C}$)-фрагменту із енергією зв'язування –129,4 кДж/моль. При цьому утворюючи цикл з трьох атом $\text{C}^1-\text{C}^2-\text{Cu}$. Наявність якого підтверджується відповідною критично точкою (3;+1) зі значенням потенціалу електронної густини (–0,10356 Н) для обох молекул малеїнової кислоти. Між'ядерні відстані ($\text{Cu}-\text{C}$) мають дуже близькі значення (рис. 3.19) $r(\text{Cu}^+-\text{C}^1) = 2,078 \text{ \AA}$ та $r(\text{Cu}^+-\text{C}^2) = 2,084 \text{ \AA}$ і співпадають для обох молекул малеїнової кислоти.

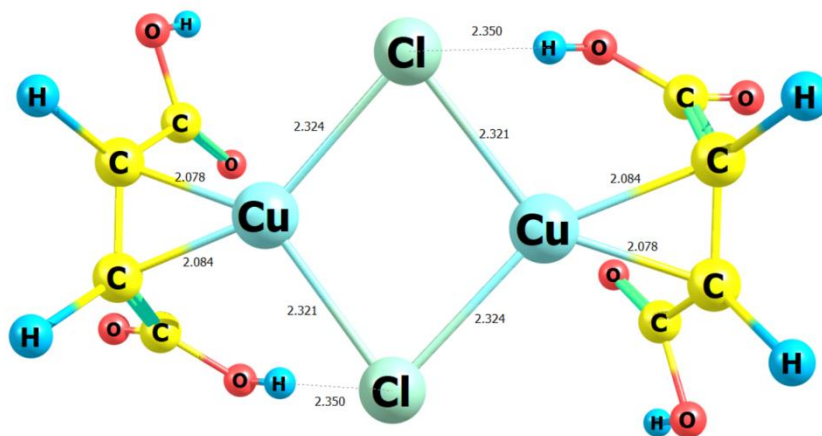


Рисунок 3.19 – Оптимізована структура кластеру $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$

Валентний кут $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ складає 98° . Енергія зв'язування для $\text{Cu}-\text{Cl}$ -фрагментів в середньому складає –94 кДж/моль з між'ядерними відстанями 2,324 та 2,321 Å. Кластер $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$ має два водневі зв'язки між атомом Хлору $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2]$ -фрагменту та атомом Гідрогену карбоксильної групи кислоти з однаковим значенням між'ядерних відстаней (2,350 Å) та значенням енергії зв'язування 12,7 кДж/моль. Таким чином з точки зору розподілу електронної

густини кластер $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$ утворює стійку систему пов'язаних циклів (рис. 3.20).

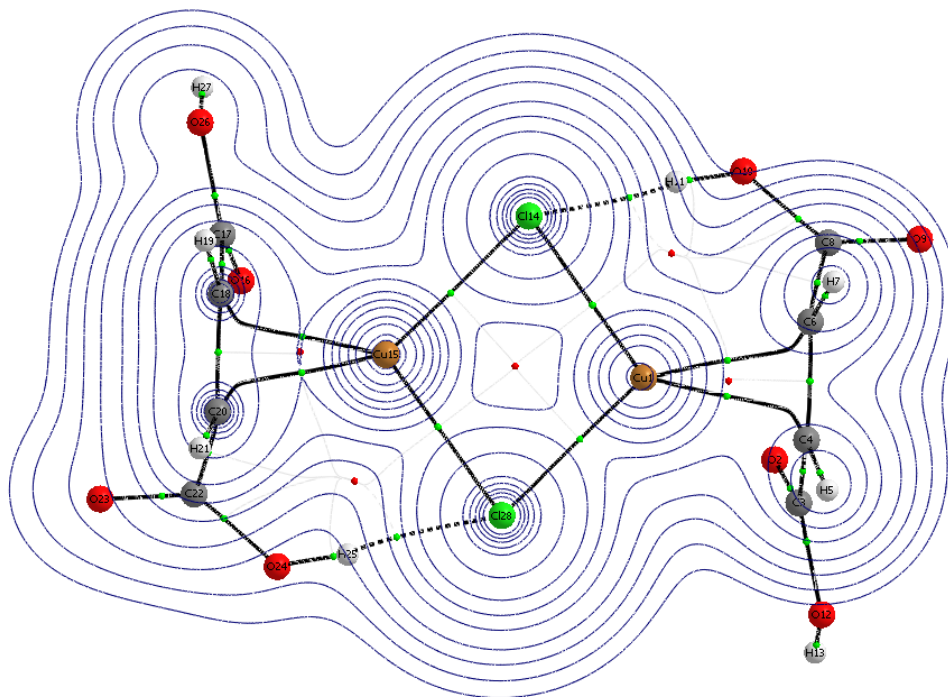


Рисунок 3.20 – Молекулярний граф кластеру $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$

Два потрійні цикли Cu–C–C (рис. 3.21, а), тетраедричний цикл Cu–Cl–Cu–Cl (рис. 3.21, б) з мінімумом електронної густини у центрі (–0,01551 Н), а також двома великими циклами Cu–C–C–O–H...Cl з мінімумом електронної густини (–0,0665 Н).

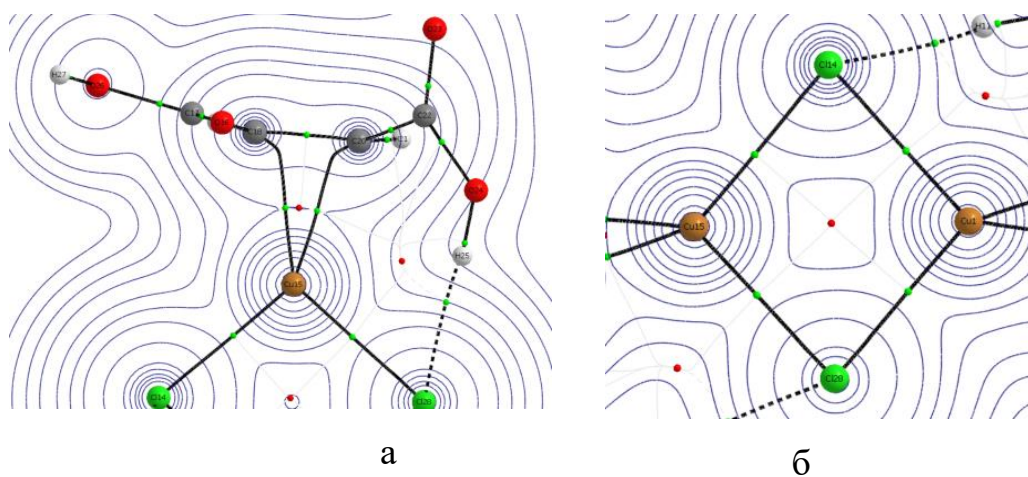


Рисунок 3.21 – Поверхня електронної густини для фрагментів: а – Cu–C–C, б – Cu–Cl–Cu–Cl

На відміну від кластеру $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2]$ у кластері $[\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$ $(\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2)$ -фрагмент має незначний, але помітний нахил (рис. 3.22). Значення торсіонного кута для такого фрагменту складає $10,34^\circ$.

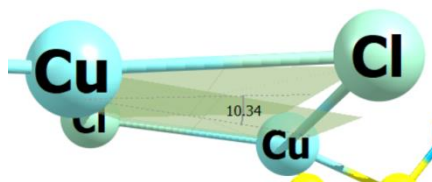


Рисунок 3.22 – Торсіонний кут $(\text{Cu}^+_2(\text{Cl}^-)_2)$ -фрагменту

Також показано, що значення ефективних зарядів для обох атомів Купруму співпадають і становлять 0,632. Аналогічно і для атомів Хлору $-0,527$. Всі інше припадає на атоми органічних лігандів і становить $-0,210$.

Для всіх комплексів вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) більшою мірою розподіляється на $(\text{Cu}_2(\text{Cl}^-)_2)$ -фрагменті та частково на молекулах малеїнової кислоти (рис. 3.23) [94]. А нижча вакантна молекулярна орбіталь (НВМО) навпаки, розподіляється майже повністю на молекулах органічного ліганду (рис. 3.24) за рахунок утворення слабких водневих зв'язків атомом Гідрогену карбоксильної групи та атомом Хлору $(\text{Cu}_2(\text{Cl}^-)_2)$ -фрагменту. Суттєво відрізняється від інших досліджуваних комплексів форма ВЗМО у комплексі $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$. Це може бути зумовлено тим, що молекула $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ є нейтральною, а $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HM})_2]$ та $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$ є аніонними комплексами. Для досліджуваних комплексів були розраховані енергії ВЗМО та НСМО (табл. 3.12).

Таблиця 3.12 – Енергії ВЗМО, НСМО та E_{gap}

Комплекс	$E(\text{ВЗМО}), \text{ а.о.}$	$E(\text{НВМО}), \text{ а.о.}$	$E_{\text{gap}}, \text{ а.о.}$
$[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$	$-0,27814$	$-0,09828$	$-0,17986$
$[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2]$	$-0,21405$	$-0,06027$	$-0,21378$
$[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$	$-0,18967$	$-0,01327$	$-0,17647$

З результатів, наведених в табл. 3.12 видно, що стабільність комплексів спадає в ряду $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2] \rightarrow$

$[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$. Таким чином, з точки зору електронної будови МО комплекс $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2]$ є найбільш стабільним серед досліджуваних комплексів у водному розчині.

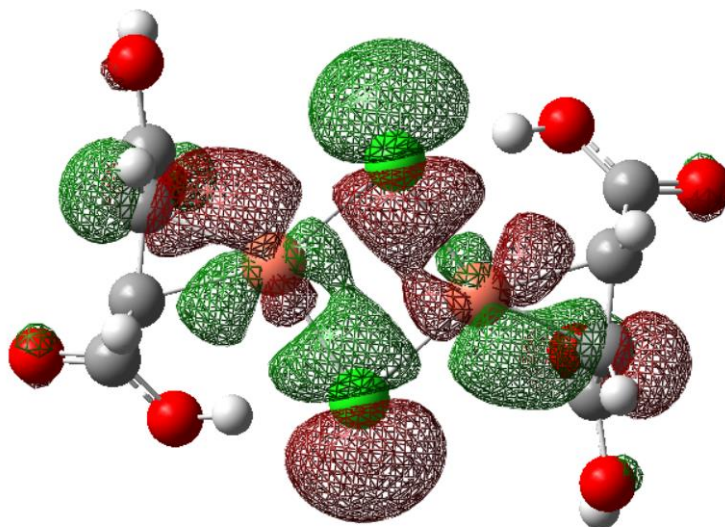


Рисунок 3.23 – ВЗМО комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$

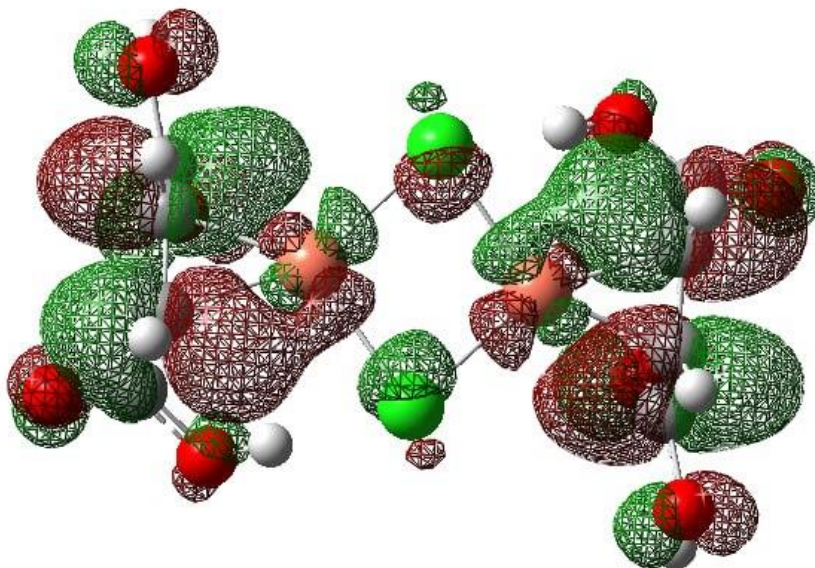


Рисунок 3.24 – НВМО комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{M})_2]$

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МАЛЕЇНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu^+

Комплексні сполуки Купруму завдяки своїй різноплановій біоактивності знайшли широке практичне застосування у якості протисудомних, протизапальних, протигрибкових та антибактеріальних препаратів [95–105]. Також перспективною сферою використання координаційних сполук міді є виробництво літій-іонних батарей [106], та створення надпровідників матеріалів, які працюють при кімнатній температурі [107].

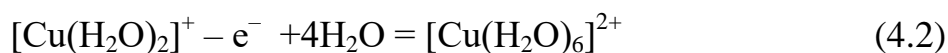
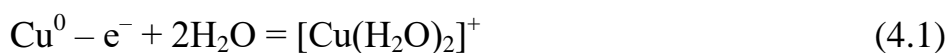
Серед них окрему групу складають комплекси Cu^+ [108–110], особливо, π -комплекси Cu^+ [111]. Синтез таких комплексів здійснюють різними методами – або препаративно, з використанням у якості прекурсора сполук Cu^+ [29] чи Cu^{2+} [113], або електрохімічно, застосовуючи змінний [28, 114, 115] чи постійний струм [44] і міді, як прекурсора.

Співставлення технічних характеристик перелічених методів вказує на значні переваги електрохімічного варіанту з точки зору продуктивності та селективності процесу. Варіювання площею мідного анода дозволяє в широкому діапазоні регулювати швидкість утворення цільового продукту, а варіювання величиною потенціала дозволяє впливати на природу самого продукту.

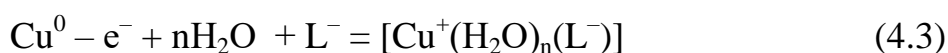
Зі зрозумілих причин, дослідження процесу іонізації атомів міді і відпрацювання режиму електролізу в робочому розчині потребує застосування якісного та кількісного аналізу продукту, що утворюється. Ми зважили за доцільне використати спектрофотометричний метод, поліпшивши його інформативність квантово–хімічним моделюванням можливих молекулярних структур та відповідних для них спектрів поглинання електромагнітного випромінювання.

У якості об'єкта синтезу було обрано групу малеїнатних комплексів Cu^+ , здатних інтенсивно пригнічувати життєдіяльність мікроорганізмів [111].

Електроокиснення міді в цілому є стадійним процесом:

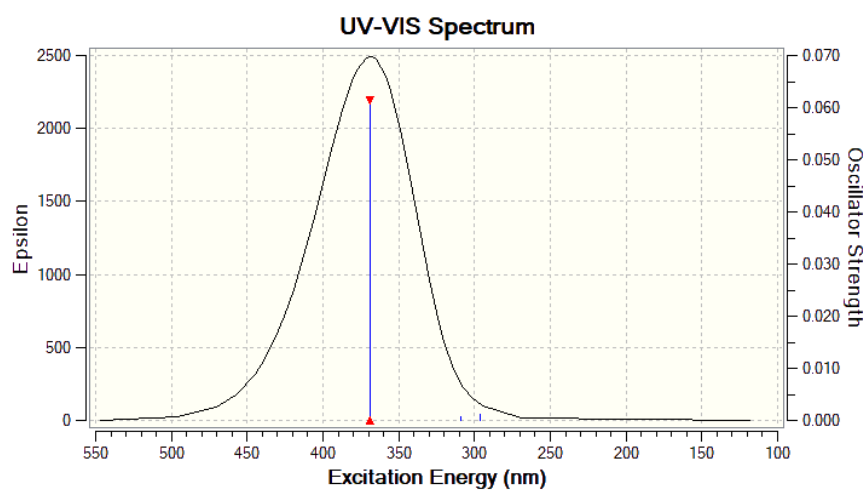


Однак, за відсутності у розчині інших, крім молекул води, лігандів, термодинамічні характеристики цих стадій збігаються і вони реалізуються одночасно. Тому, навіть при невеликому відхиленні потенціалу електрода від рівноважного, мідь окиснюється до Cu^{2+} -іонів. При введенні ж у розчин органічних лігандів (зокрема малеїнової кислоти), які утворюють з Cu^+ міцні та електронеактивні за потенціалу іонізації міді комплекси, стає можливою реалізація тільки стадії (4.1) у вигляді реакції

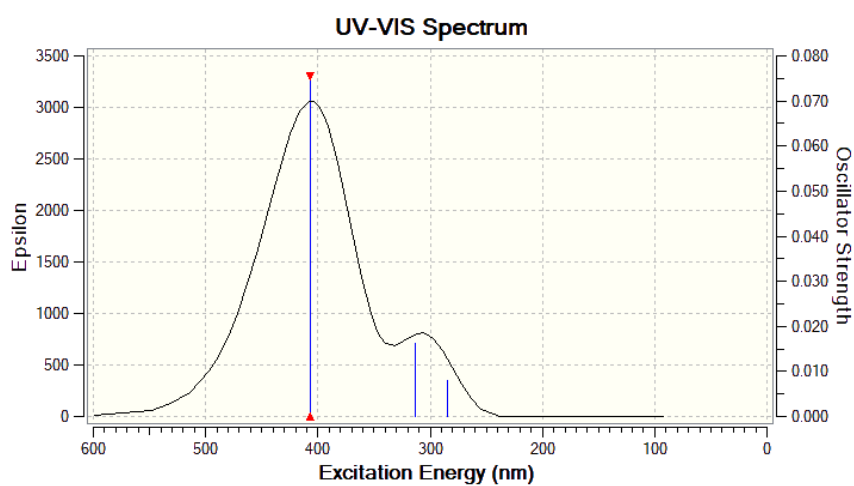


За даними квантово-хімічних розрахунків, наведених у розділі 3, іони Cu^+ у водному середовищі здатні утворювати 8 малеїнатних комплексів: 3 з молекулярною формою малеїнової кислоти $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{M})]^+$ ($n = 1, 2, 3$), 3 з однозарядним аніоном $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$ ($n = 1, 2, 3$), 2 з двозарядним аніоном $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{M}^{2-})]^-$ ($n = 2, 3$). Тому, перед проведенням електрохімічного дослідження реакції (4.3), була відпрацьована методика спектрофотометричного визначення малеїнатних π -комплексів Cu^+ .

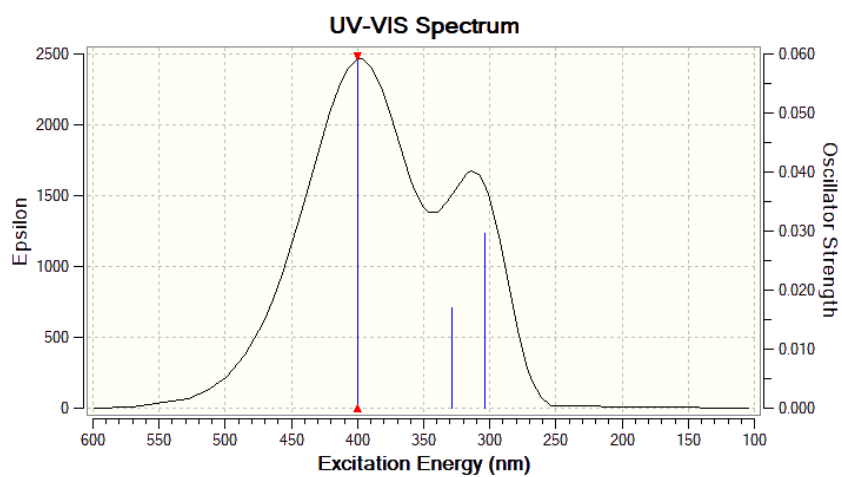
Спочатку був проведений розрахунок та аналіз теоретичних спектрів поглинання. А потім для порівняння проводились експериментальні спектрофотометричні дослідження. На рис. 4.1 представлені розраховані теоретичні спектри поглинання світла, які відповідають можливим продуктам анодної іонізації міді у водному розчині малеїнової кислоти. Виявилось, що комплексні сполуки Cu^+ з молекулярною формою кислоти мають лише одну частоту поглинання (рис. 4.1, а), пов'язану з π -зв'язком. Інші зв'язки в діапазоні $\lambda = 100 - 600$ нм не проявляються.



a



б



в

Рисунок 4.1 – Теоретичні спектри поглинання : а – $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$,
 б – $[\text{Cu}^+(\pi\text{HM}^-)]$, в – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{HM}^-)]$

Однак, при зменшенні кислотності розчину співвідношення концентрацій H_2M і HM^- зміщується в бік останніх так, що при $\text{pH} = 2$ більше 90 % молекул малеїнової кислоти представлені аніонами HM^- [116]. Тим самим створюються умови для формування в таких розчинах переважно комплексів Cu^+ з HM^- , теоретичний спектр яких вже має три частоти поглинання світла: одну в області 400 нм і дві в області 300 нм (рис. 4.1, б). Останні відповідають електронним переходам по σ -зв'язку іонізованої карбоксильної групи з Cu^+ -іоном.

Введення до внутрішньої координаційної сфери молекул води по різному впливає на значення цих частот. Згідно наведеного в роботі [4] теоретичного аналізу взаємодії σ - та π -лігандів, в означеному типі комплексів молекули води антагоністично діють на власні σ -зв'язки, але синергетично – на π -зв'язок. Саме така картина і спостерігається в комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$.

Як видно з табл. 4.1, де наведено довжини хвиль поглинання для комплексів з $n = 1, 2, 3$, за рахунок зростання енергії π -зв'язку зі збільшенням числа n лінія поглинання в області $\lambda = 400$ нм закономірно зміщується в бік менших λ . І навпаки, зменшення енергії σ -зв'язку зі збільшенням числа n призводить до збільшення λ в області 300 нм.

Для ідентифікації комплексів була використана різниця величин λ поглинання квантів електромагнітного випромінювання π - та σ -зв'язками іонів Cu^+ . Адже абсолютні значення теоретичних та експериментальних довжин хвиль не можуть ідеально співпадати за наявності неминучої системної похибки квантово-хімічних розрахунків. Тоді як при використанні $\Delta\lambda$ системна похибка ліквідується.

Виявилось, що значення $\Delta\lambda$ дуже чітко прив'язане до кількості σ -лігандів у внутрішній координаційній сфері π -комплексів (табл. 4.1). Причому, між собою вони відрізняються на десятки нм, що виводить їх далеко за межі похибки експериментальних спектрофотометричних вимірювань. Це сприяє достовірності ідентифікації π -комплексів за величиною $\Delta\lambda$.

Таблиця 4.1 – Теоретичні значення довжин хвиль (нм) поглинання світла комплексами $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$ по π -зв'язку (λ_1) та σ -зв'язку (λ_2, λ_3)

n	1	2	3
λ_1	412	400	380
λ_2	316	329	334
λ_3	294	304	317
$\Delta\lambda_{1-3}$	118	96	63

На першому етапі експериментальних робіт була застосована методика електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu^+ . Під час проведення електрохімічної обробки розчину $1,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M}$ малеїнової кислоти в анодному просторі комірки поблизу мідного електроду спостерігається поява жовтого забарвлення, інтенсивність якого зростає пропорційно часу електролізу (рис. 4.2). Це дало можливість проводити спектрофотометричні дослідження у ближньому ультрафіолетовому діапазоні вимірювань.



а



б



в



г

Рисунок 4.2 – Зміна кольору аноліту під час електролізу робочого розчину $1,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{M}$ з часом, хвилин: а – 0, б – 10, в – 30, г – 60

Для швидкої оцінки оптичної активності отримуваних в процесі електролізу розчинів, спектри поглинання попередньо визначались за допомогою колориметру фотоелектричного концентраційного КФК-2, який призначений для вимірювань в окремих ділянках діапазону довжин хвиль 315 – 980 нм. На рис. 4.3 наведено спектри поглинання отриманого в процесі електролізу аноліту.

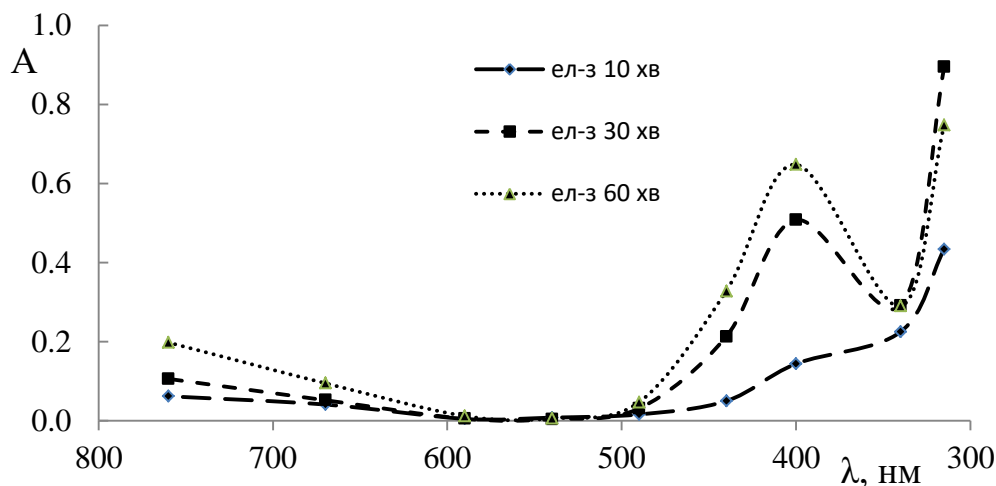


Рисунок 4.3 – Спектр поглинання аноліту 1,0 М Na_2SO_4 + 0,1 М H_2M після різного часу проведення електролізу з мідним анодом

Як видно, в області спектру близько 400 нм мають місце характерні максимуми у спектрі поглинання оптичної, які на розрахованих теоретичних спектрах поглинання відповідали комплексним сполукам Cu^+ з малеїною кислотою.

Для отримання більш детальних спектральних даних було застосовано спектрофотометр СФ-46. На рис. 4.4 наведений експериментальний спектр поглинання, виміряний в робочому розчині з $\text{pH} = 2$ після 30 хвилин анодного розчинення в ньому міді за об'ємної густини струму 0,67 А/л. Як бачимо, загальний вигляд цієї залежності повністю відповідає формі теоретичних кривих рис. 4.1 для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM})]$.

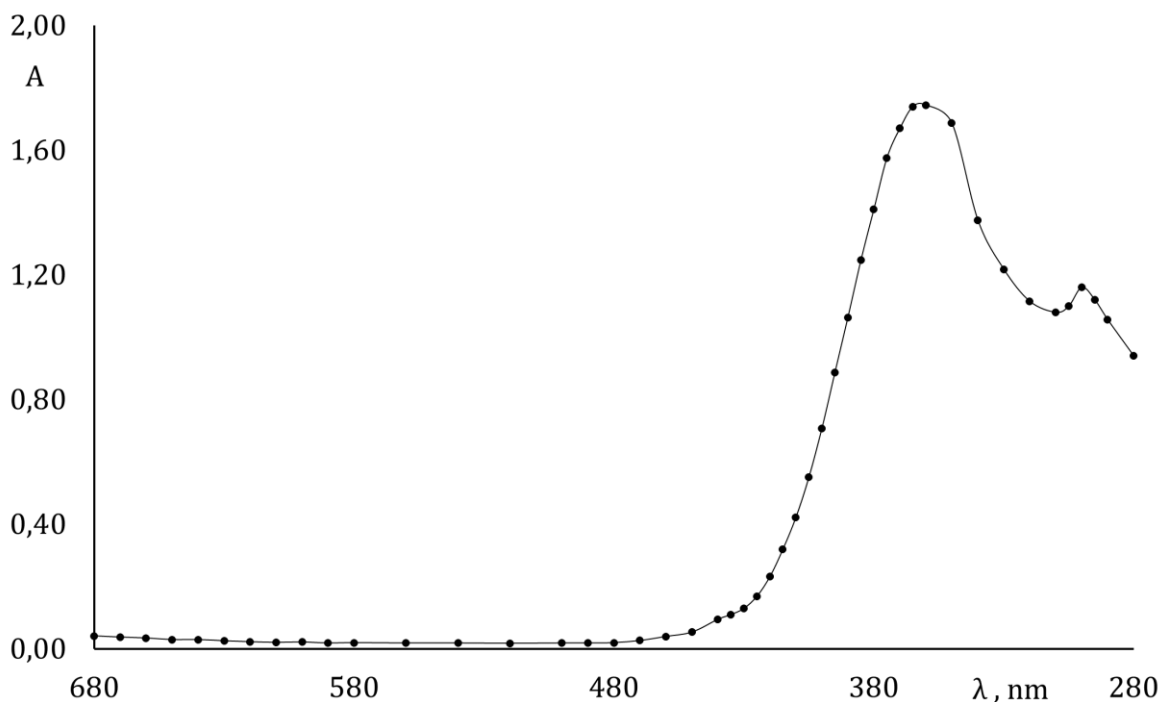


Рисунок 4.4 – А, λ-залежність, виміряна в 0,1 М розчині 1,0 М Na_2SO_4 + 0,1 М H_2M з рН = 2 після 30 хв. анодного розчинення в ньому міді за об'ємної густини струму 0,67 А/л

За різницею довжин хвиль зареєстрованих максимумів поглинання рис. 4.4 ($\Delta\lambda = 62$ нм) було визначено склад комплексів, синтезованих електрохімічно. Ними виявились тетралігандні структури $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$, що було у деякій мірі неочікувано, оскільки в роботі [95], було описано препаративний синтез з водного середовища комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$. Вочевидь, при агрегуванні відбувається дегідратація до стабільної в твердому стані моногідратної форми [36]. А в розчині за стандартних умов домінує $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$.

Крім якісного аналізу, спектрофотометричний метод традиційно використовують для кількісного визначення оптично активної речовини. Згідно з методикою, наведеною в роботі [116], було отримано малеїнатний комплекс Cu^+ та приготовано його насичений розчин з контрольованою концентрацією. Далі шляхом розведення та вимірювання величин А для отриманих розчинів будувався градувальний графік, представлений на рис. 4.5. Значення А вимірювали при 360 нм.

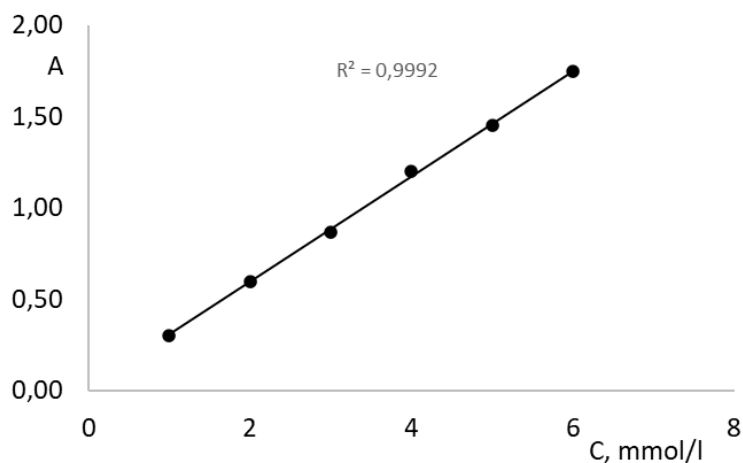


Рисунок 4.5 – Градуировальний графік для спектрофотометричного визначення комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$

З метою оптимізації робочих параметрів електролізу, що застосовувався для синтезу малеїнатового комплексу Cu^+ , були проведені відповідні електрохімічні дослідження. На рис. 4.6 представлені анодні поляризаційні залежності, виміряні в фоновому розчині 1 М Na_2SO_4 без та з додаванням 0,1 моль/л малеїнової кислоти.

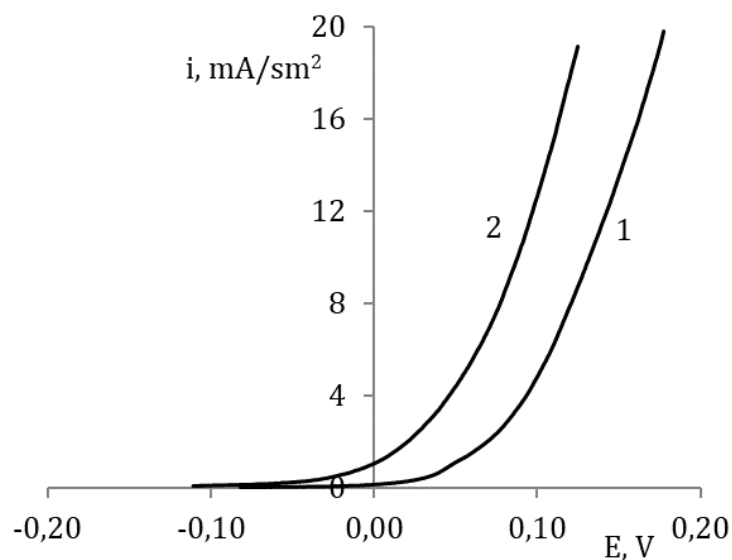


Рисунок 4.6 – Анодні поляризаційні залежності, виміряні в розчинах:
1 – 1 М Na_2SO_4 pH = 2,0; 2 – 1 М Na_2SO_4 , 0,1 М H_2M pH = 2,0, t = 20° С

Як видно з рис. 4.6, поява малеїнат-іонів закономірно збільшує швидкість розчинення міді, оскільки до процесу (4.1) додається процес (4.3). Співвідношення цих стадій є максимальним на користь процесу (4.3) при низькому значенні густини струму, поступово зменшуючись з ростом i . Характер такої зміни можна оцінити за величиною $(i_2/i_1)_E$ кривих 1, 2 рис.4.6. Так, при переході від 0,02 В до 0,1 В показник $(i_2/i_1)_E$ зменшується приблизно втричі: з 7,7 до 2,6.

Тобто, за великих значень потенціалу електрода продуктивність процесу росте, але при цьому вихід цільового продукту може помітно зменшуватись. У якості компромісного значення потенціалу було обрано $E = 0,1$ В, зваживши на те, що продукт реакції (4.1) при наявності надлишку малеїнат-іонів буде у об'ємі розчину зв'язуватись у комплекс. А вже залишок Cu^+ , що не зв'яжеться, – диспропорціонує до Cu^{2+} і Cu^0 . Для визначення виходу за струмом малеїнатних комплексів Cu^+ , було співставлено їх концентрації, отримані реагентно (рис. 4.5), з концентраціями, розрахованими згідно з законом Фарадея. Оскільки відхилення не перевищило 1 %, можна вважати, що вихід цільового продукту, синтезованого при $E = 0,1$ В, становить практично 100 %.

В цілому електроліз можна проводити не лише потенціостатично, а й гальваностатично, що є технічно більш простим варіантом. Тому співставлялись можливості обох методів. На рис. 4.7 представлені відповідні i , t - та E , t - залежності.

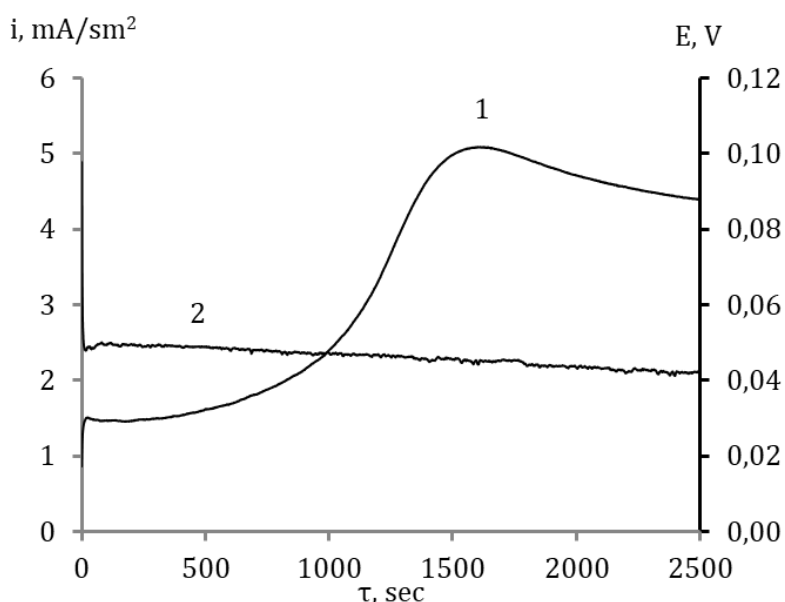


Рисунок 4.7 – E, τ - та i, τ -залежності, виміряні в розчині 1 М Na_2SO_4 , 0,1 М H_2M
 $\text{pH} = 2,0$ при: 1 – $i = 2,0 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 2 – $E = +0,03 \text{ V}$, $t = 30^\circ \text{ C}$

Як видно, стабільно електроліз йде в потенціостатичному режимі, а в гальваностатичному – ні. В останньому спостерігається дуже великий дрейф потенціалу.

Традиційним фактором, що сприяє росту продуктивності хімічного процесу, є температура. Дійсно, як видно з рис. 4.8, при нагріванні швидкість анодної іонізації міді в малеїнатному розчині закономірно зростає. Однак, виявилось, що декадний коефіцієнт реакції (4.3) є дуже низьким. Так, при переході від 30° C до 40° C зростання швидкості становить близько 25 % за будь-якого потенціалу. Це вказує на те, що на певні стадії загального процесу температура впливає по різному. Зокрема, з ростом температури адсорбція на поверхні міді лігандів зменшується, а швидкість відводу продуктів реакції – збільшується. Незважаючи на це, сумарно при переході від 20° C до 60° C швидкість процесу зростає вдвічі, що доцільно використати на практиці.

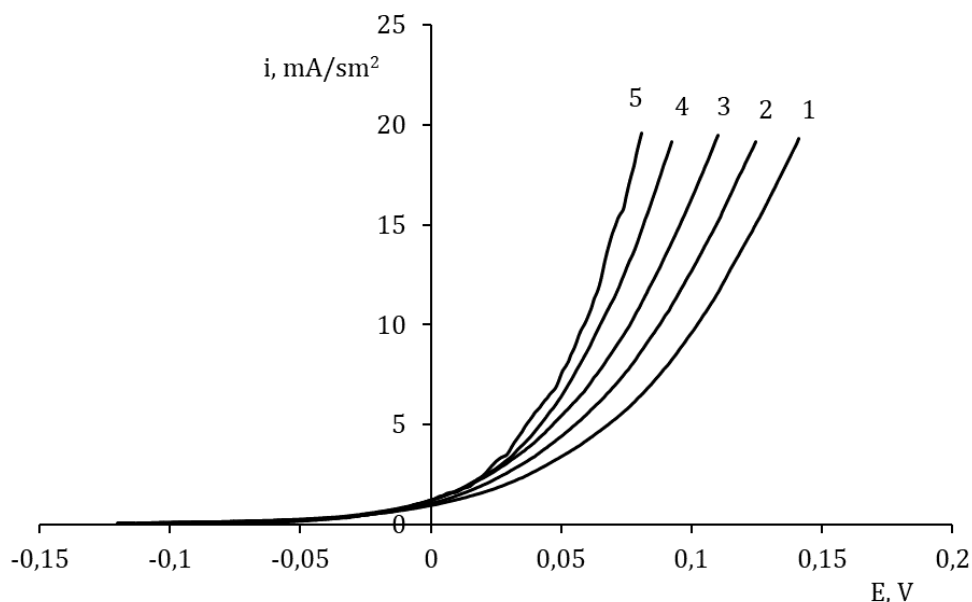


Рисунок 4.8 – Анодні поляризаційні залежності, виміряні в розчині 1 М Na_2SO_4 , 0,1 М H_2M рН = 2,0 при різних температурах: °С: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80

Одночасно з інтенсифікацією синтезу, тепловий режим забезпечує також кристалізаційне виділення продукту при охолодженні розчину.

Наступним етапом робіт було електрохімічне отримання досліджуваних комплексів з хлоридних розчинів. Синтез малеїнатового комплексу Cu^+ проводився з розчину 1,0 М NaCl + 0,1 М H_2M також в електрохімічній комірці з розділеними електродними просторами. Застосовано потенціостатичний режим електролізу, під час якого мідний електрод витримувався заданий проміжок часу при потенціалі +0,03 В. В таких умовах густина анодного струму була такою ж, як і в раніше застосованому гальваностатичному режимі – 2 mA/cm^2 . Під час проведення електрохімічної обробки в анодному просторі комірки поблизу мідного електроду також спостерігалась поява жовтого забарвлення, інтенсивність якого зростала пропорційно часу електролізу (рис. 4.9).

Для отриманих проб аноліту ділянка спектру в зоні 400 нм була більш детально досліджена на спектрофотометрі СФ-46. Отримані спектри поглинання представлені на рис. 4.11.

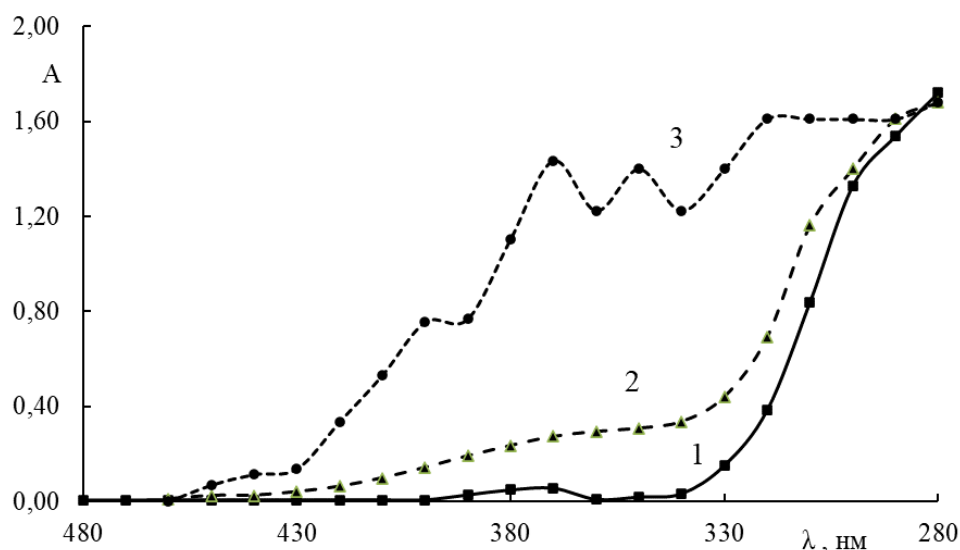
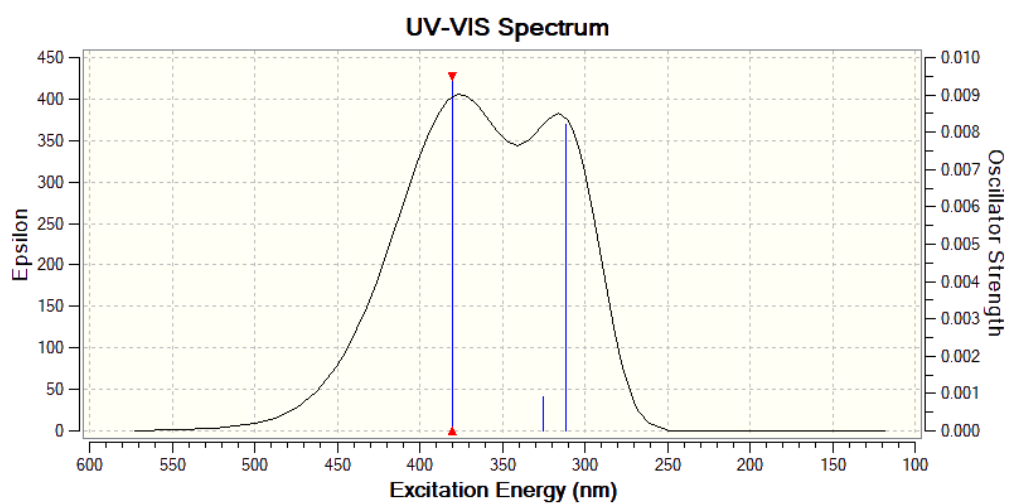


Рисунок 4.11 – Спектри поглинання розчину 1,0 М NaCl + 0,1 М H_2M : 1 – до електролізу, 2 – після 15 хв. електролізу, 3 – після 30 хв. електролізу.

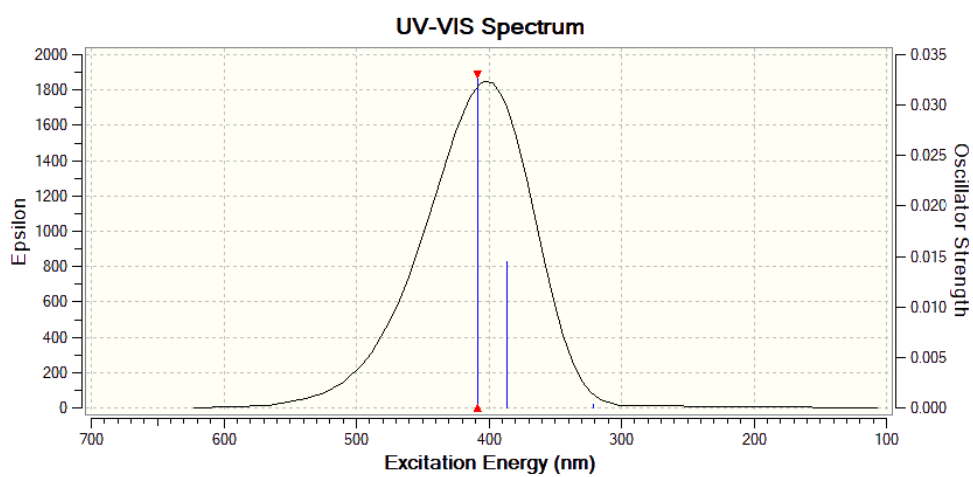
$$E = +0,03 \text{ В}, l = 1 \text{ см}$$

Як видно, в області спектру λ від 280 нм до 430 нм по мірі збільшення часу електролізу спостерігається поява декількох максимумів, положення і висота яких не є стабільними і змінюються в повторних експериментах. Вірогідно, в зазначених умовах у розчині одночасно утворюється декілька продуктів реакції, що заважає їх ідентифікації.

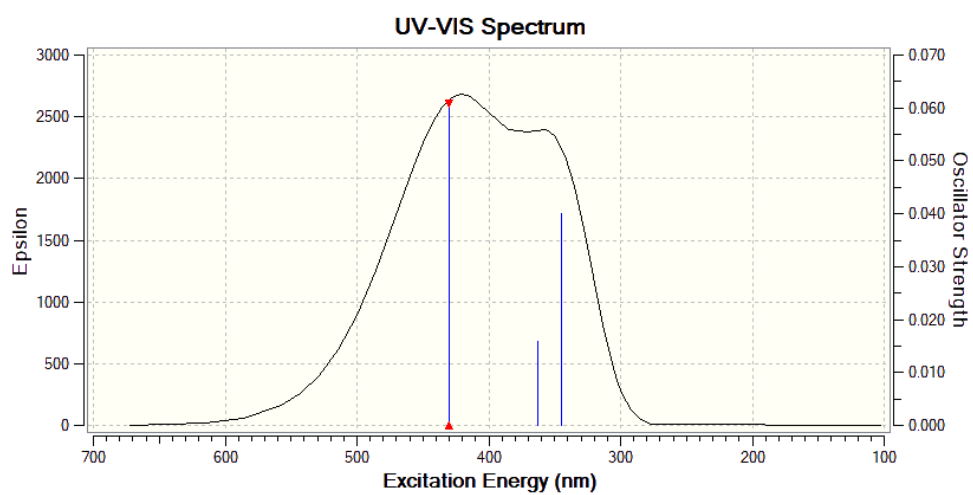
З метою встановлення вірогідних продуктів електрохімічного синтезу були розраховані теоретичні UV-Vis-спектри для хлоридних π -комплексів Cu^+ з H_2M та HM^- . Вони представлені відповідно на рис. 4.12 та рис. 4.13.



a

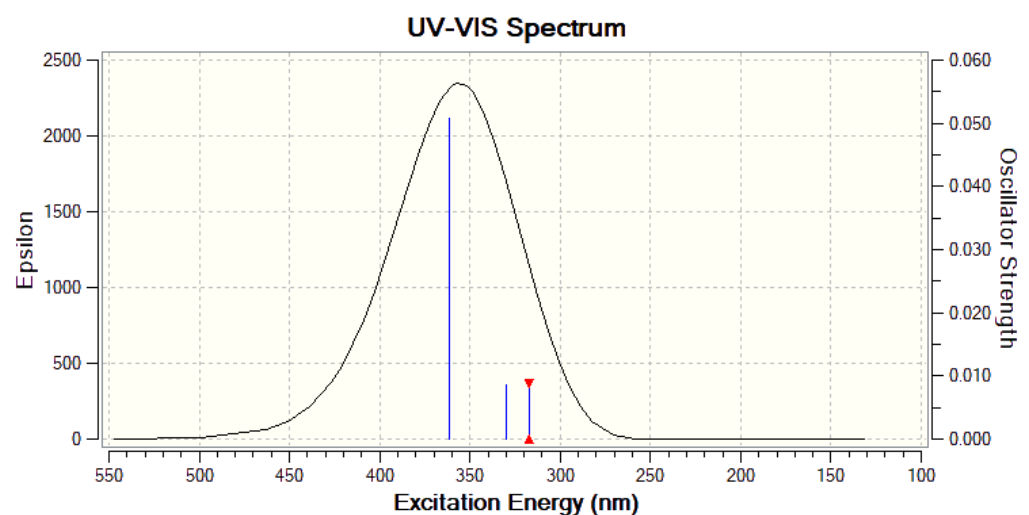


б

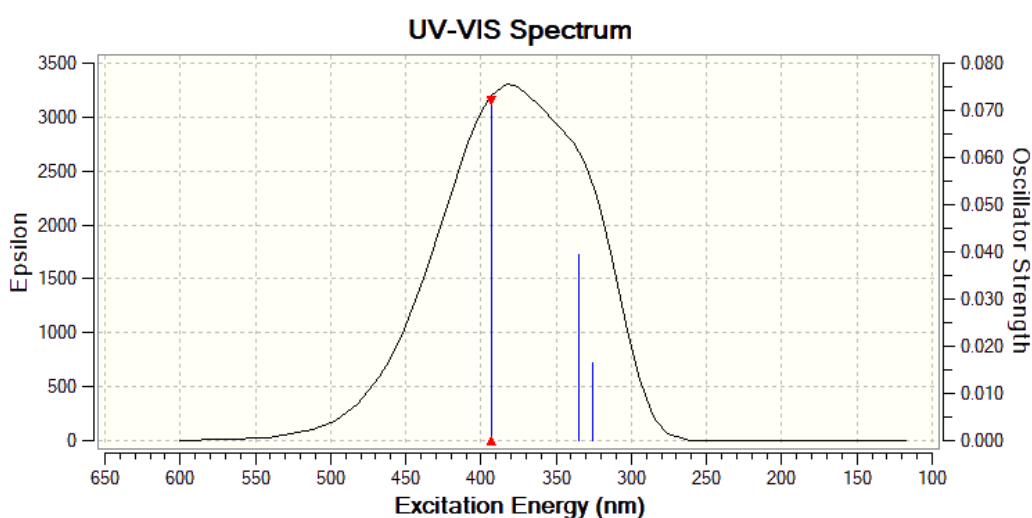


в

Рисунок 4.12 – Теоретичні спектри поглинання : а – $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$,
 б – $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$, в – $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)]$



a



б

Рисунок 4.13 – Теоретичні спектри поглинання: а – $[\text{Cu}^+(\pi\text{HM}^-(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-))]$,
б – $[\text{Cu}^+(\pi\text{HM}^-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-))]$

В табл. 4.2 наведено теоретично розраховані значення довжин хвиль поглинання світла по π -зв'язку (λ_1) та σ -зв'язку (λ_2 , λ_3) ацидохлорокомплексам $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-(\text{Cl}^-))]$.

Чітко прослідковується зворотна тенденція відносно $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$, що зі збільшенням кількості молекул води у хлоридних комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ для піку λ_1 спостерігається зсув смуги поглинання в область більших довжин хвиль.

Таблиця 4.2 – Теоретичні значення довжин хвиль (нм) поглинання світла комплексами $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$ по π -зв'язку (λ_1) та σ -зв'язку (λ_2, λ_3)

$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$				$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$	
n	0	1	2	1	2
λ_1 , нм	380	408	430	362	393
λ_2 , нм	325	386	362	330	335
λ_3 , нм	311	320	345	317	326
$\Delta\lambda_{1-3}$, нм	69	88	85	45	67

Такий вплив вочевидь пов'язаний через наявність Cl^- аніона у внутрішній координаційній сфері комплексу, оскільки збільшення λ_1 спостерігається для всіх хлоридних комплексів Cu^+ з малеїною кислотою. Для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$ спостерігається подібна зміна піків λ_1 та λ_3 . Така поведінка може свідчити про відсутність σ -зв'язків в $\text{Cu}^+\text{-OOC}$ у комплексах складу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})(\text{Cl}^-)]$.

Слід зазначити, що електронний спектр структур $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$ дещо випадає з загальної тенденції, оскільки його максимум λ_3 (320 нм) має дуже низьку інтенсивність. Тобто теоретично він має електронний перехід при цій довжині хвилі, але експериментально смугу такої інтенсивності неможливо ідентифікувати. Також для цього комплексу вирізняється тенденція зміни $\Delta\lambda_{1-3}$ від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері. Це вочевидь, пов'язано з конкуренцією впливу різних σ -лігандів. Зокрема міжатомна відстань $\text{Cu}^+\text{-C}_1$ в ряду $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)] \rightarrow [\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)] \rightarrow [\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$ змінюється $2,087 \rightarrow 2,131 \rightarrow 2,061 \text{ \AA}$, відповідно.

Таким чином, ідентифікація отриманих сполук шляхом визначення різниці довжин хвиль поглинання по π -зв'язкам та σ -зв'язкам у випадку змішаних ацидохлорокомплексів Cu^+ виявилась неможливою.

ВИСНОВКИ

I. На підставі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання електронної будови аквакомплексів Cu^{2+} , що містять аніони органічних кислот та хлорид-іони, встановлені наступні закономірності.

1. Досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві лінійні кореляційні залежності pK монозаміщених ацидоаквакомплексів Cu^{2+} від ефективного заряду центрального атома. Одна відноситься до аніонів одноосновних кислот, інша – до аніонів двоосновних кислот. З використанням параметрів відповідної pK , $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ -залежності та результатів розрахунку $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ визначено значення pK для акрилатних комплексів Cu^{2+} , що дорівнює 1,778, відомості про яку у літературі відсутні.

2. За своєю електронодонорністю, яку можна оцінити за ступенем зміни ефективного заряду іонів Cu^{2+} у комплексах $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$, ліганди, що розглядаються, співвідносяться наступним чином: аніони органічних кислот (–51,95 %) > Cl^- (–47,75 %) > H_2O (–21,45 %). Однак, у полілігандних комплексах за рахунок утворення бідентатного гідрату $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ аніони органічних кислот поступаються хлорид-іонам.

3. Введення аніонів хлору у внутрішню координаційну сферу монозаміщених аніонами органічних кислот аквакомплексів Cu^{2+} призводить до закономірного послаблення зв'язків $\text{Cu}^{2+}-\text{L}$. Ступінь зменшення $E_b(\text{Cu}^{2+}-\text{L})$ залежить від природи органічної кислоти. Для насичених структур ΔE_b знаходиться в інтервалі 2–8 кДж/моль, для ненасичених досягає 20 кДж/моль. Синхронно змінюється і енергетика реакції заміщення молекул води в ацидоаквакомплекс Cu^{2+} аніонами хлору (з –4 до –30 кДж/моль). Це, а також те, що енергетичний ефект реакції приєднання Cl^- до ацидоаквакомплексів Cu^{2+} з ненасиченими аніонами є ще більшим, досягаючи –62 кДж/моль у присутності фумарат-іонів, створює сприятливі початкові умови для синтезу змішаних ацидохлорокомплексів Cu^{2+} .

II. Аналіз результатів квантово-хімічного моделювання кластерів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{2-n}$ дозволив виявити наступні закономірності сумісної дії σ - та π -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів Cu^+ .

1. Найбільш прийнятні енергетичні характеристики мають безводні хлоридні комплекси з молекулами ненасичених органічних кислот. В них досягаються максимальні значення енергій зв'язування центрального атома з хлорид-іоном (151 ± 2 кДж/моль) та органічним лігандом (130 ± 1 кДж/моль), які практично не залежать від природи кислоти.

2. Приєднання до $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ молекул води є термодинамічно вигідним процесом ($\Delta E_r = 10 - 60$ кДж/моль), який сприяє переходу від σ -зв'язування центральним атомом аніонних форм органічних лігандів, до π -зв'язування. Стабільні π -комплекси $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$ існують з усіма формами досліджених кислот.

3. Перехід від молекулярної форми органічних кислот до аніонної в усіх випадках призводить до зміни як енергетики σ -зв'язків Cu^+ з аніонами хлору та молекулами води, так і енергетики π -зв'язків.

4. За зміною ефективного заряду центрального атома кількісно оцінена антагоністичність сумісної дії σ -лігандів в π -комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$. Встановлено, що в комплексах з молекулярною формою досліджених ненасичених кислот аніони хлору зменшують електронодонорність молекул води на 86 %, а молекули води зменшують електронодонорність Cl^- на 35 %.

III. Обґрунтовано оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu^+ , які забезпечують практично 100 % вихід за струмом цільового продукту: режим потенціостатичний, потенціал анода 0,1 В відносно хлоридсрібного електрода порівняння, $\text{C}(\text{H}_2\text{M}) = 0,1$ М (рН = 2), $t^\circ = 60$ °С.

Спектрофотометрично у поєднанні з квантово-хімічним моделюванням спектрів поглинання електромагнітного випромінювання різноманітними

комплексними структурами визначено склад отриманого продукту: $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$.

У якості діагностичного критерію для ідентифікації природи комплексу обрано різницю довжин хвиль поглинання світла по π -зв'язку Cu^+ з sp^2 -гібридним атомом Карбону вінільного фрагмента малеїнат-йона (область 400 нм) та σ -зв'язку Cu^+ з іонізованою карбоксильною групою (область 300 нм).

Для кількісного аналізу робочого розчину на вміст малеїнатних π -комплексів Cu^+ запропоновано використовувати А, С- залежність, виміряну при 360 нм.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. 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. – Вип. 399–400. – С. 183 – 185.
2. Варгалюк В. Ф. Моделювання комплексних структур, що виникають при електровідновленні іонів Cu^{2+} у присутності акриламід у / 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.
3. 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.
4. 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. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.
5. 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. Polonsky // Journal of Chemistry and Technologies – 2020. – P. 153–160.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

9. 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.

10. Осокін Є. С. Особливості дп-рп-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.

11. Середюк В. О. Оцінка механізму обміну молекул води у аквакомплексах 3d катіонів / В. О. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету, Сер. Хімія. – Випуск 20, Т. 21, № 3-1 – 2013. – С. 96–101.

12. Gordon M. S. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later / M. S. Gordon, M. W. Schmidt // Theory and Applications of Computational Chemistry. – 2005. – Vol. 41. – P. 1167–1189.

13. Скопенко В. В. Координаційна хімія: Підручник / В. В. Скопенко, Л. І. Савранський. – К.: Либідь, 1997. – 336 с.

14. Quantum-chemical analysis of formation reactions of Co^{2+} complexes / V. F. Vargalyuk, A. O. Borschevich, L. V. Borschevich, V. A. Serediuk // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2017. – Vol. 25, No 1. – P. 15–20.

15. Construction of heterometallic and mixed-valence copper(I/II) chloride π -complexes with 1,2,4-triazole allyl-derivative / O. R. Hordiichuk, Yu. I. Slyvka, V. V. Kinzhybalo, E. A. Goreshnik, T. J. Bednarchuk, O. Bednarchuk, J. Jedryka, I. Kityk, M. G. Mys'kiv // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – Vol. 495. – P. 119012.

16. Shkurenko A. A. Synthesis and Crystal Structure of Copper (I) Chloride π -Complexes with N-Allyl-and N, N'-Diallylpiperazinium Dichlorides:

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ and $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}_3\text{H}_5]_{0.5}\text{CuCl}_2$ / A. A. Shkurenko, V. N. Davydov, M. G. Mys'kiv // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2003. – Vol. 29, No 6. – P. 445–450.

17. Filinchuk Y. E. Synthesis and Structure of Ionic Copper (I) π -Complexes with Propargylammonium Chloride and Bromide $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuX}_2$ / Y. E. Filinchuk, B. M. Mykhalichko, V. N. Davydov // *Journal of inorganic chemistry*. – 2001. – Vol. 46, No 7. – P. 987–992.

18. Crystal structure and NLO properties of the novel tetranuclear copper(I) chloride π -complex with 3-allyl-2-(allylimino)-1,3-thiazolidin-4-one / A. A. Fedorchuk, Y. I. Slyvka, E. A. Goreshnik, I. V. Kityk, P. Czaja, M. G. Mys'kiv // *Journal of Molecular Structure*. – 2018. – Vol. 1171. – P. 644–649.

19. The first copper (I) halide π -complexes with allyl derivatives of urea and parabanic acid / A. I. Yanchak, Y. I. Slyvka, V. V. Kinzhybalo, T. J. Bednarchuk, M. G. Mys'kiv // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2019. – № 3. – С. 67–73.

20. Syntheses and crystal structures of the copper(I) complexes with quinoline-based monothioether ligands / R. F Song, Y. B. Xie, J. R. Li, X. H. Bu // *CrystEngComm*. – 2005. – Vol. 7. – P. 249–254.

21. Hkansson M. Preparation and molecular structures of two tetranuclear 7~ complexes, with cubane Cu_4Cl_4 -cores, between endo-dicyclopentadiene and copper(I) chloride / M. Hkansson // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1990. – P. 383–393.

22. Antonijevic M. M. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles / M. M. Antonijevic, B. P. Marija // *Corrosion Science*. – 2009. – Vol. 51. – P. 1228–1237.

23. Pavlyuk O. V. [1-Allylpyridinium][Cu_2Cl_3]: Synthesis, X-ray Structure and the Regularity of Crystal Architecture of 1-Allyl/(amino)-pyridinium Copper(I) Chloride π -Complexes / E. A. Goreshnikb, Z. Ciunick, M. G. Mys'kiv // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2004. – Vol. 631, No 4. – P. 793–797.

24. Ardan B. Ligand forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, Yu. Slyvka, V. Kinzhybalov // *Acta Cryst. C*. – 2017. – Vol. 73. – P. 36–46.
25. 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. Varyasov, D. Morozov // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – Vol. 810. – P. 1–11.
26. Лук'янов М. Купрокомплекси аміонітрилів: синтез і кристалічна структура сполук Cu(I) з 3-(діаліламіно) 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. Горєшнік, М. Миськів // *Вісник львівського університету. Серія хімічна*. – 2012. – № 53. – С. 50–59.
27. 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. Goreshnik, M. Mys'kiv // *Acta Chim. Slov.* – 2013. – Vol. 60. – P. 484–490.
28. 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.
29. Сливка Ю. Темплатний синтез π -комплексу $\text{Cu}_4[\{(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHC(S)N-})_2\text{Cl}_2(\text{py})_4\}]$ та його кристалічна будова / Ю. Сливка // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2014. – Т. 1, № 55. – С. 115–123.
30. Synthesis and crystal structure of Cu(I) complexes with N-allyl-5-amino-1-phenyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxamide composition $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{CF}_3\text{COO})]$ / Yu. I. Slyvka, A. V. Pavlyuk, B. P. Ardan, N. T. Pohodilo, E. A. Goreshnik, P. Yu. Demchenko // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 57, No 6. – P. 885–885.
31. Monchak M. M. Architecture of framework π -complexes of copper(I) halides with N-allyl-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and N,N'-diallyl-N,N,N',N'

-tetramethylethylenediamine composition $[\{C_2H_4N_2(H^+)(CH_3)_4(C_3H_5)\}Cu_4Cl_6]$ and $[\{C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2\}0.5Cu_2Cl_{1.67}Br_{1.33}]$ / M. M. Monchak, E. A. Goreshnik, M. G. Myskiv // *Journal of Structural Chemistry*. – 2012. – T. 53, No 1. – P. 124–129.

32. Doyle G. Alkene and carbon monoxide derivatives of copper(I) and silver (I). beta.-diketonates / G. Doyle, K. A. Eriksen, D. VanEngen // *Organometallics*. – 1985. – Vol. 4, No 5. – P. 830–835.

33. Bond Breaking in the Chemical Vapor Deposition Precursor (1, 1, 1, 5, 5, 5-Hexafluoro-2, 4-pentanedionato)(. eta. 2-1, 5-cyclooctadiene) copper (I) Studied by Variable-Temperature X-ray Crystallography and Solid-State NMR Spectroscopy / R. Kumar, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, A. J. Kim, L. G. Butler // *Chemistry of materials*. – 1994. – Vol. 6, No 5. – P. 587–595.

34. Thompson J. S. Copper (I)-olefin complexes. Support for the proposed role of copper in the ethylene effect in plants / J. S. Thompson, R. L. Harlow, J. F. Whitney // *Journal of the american chemical society*. – 1983. – Vol. 105, No 11. – P. 3522–3527.

35. Thompson J. S. Copper (I) complexes with unsaturated small molecules. Preparation and structural characterization of copper (I)-di-2-pyridylamine complexes with olefins, acetylene, and carbon monoxide / J. S. Thompson, J. F. Whitney // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – Vol. 23, No 18. – P. 2813–2819.

36. 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.

37. Salivon N. F. Synthesis and Crystal Structure of p Complex of Copper(I) Chloride with Diallyl Trisulfide $2CuCl \cdot DATrS$ / N. F. Salivon, V. V. Olijnikb, A. A. Shkurenko // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2007. – Vol. 33. – P. 908–913.

38. Shkurenko A. A. Synthesis and Crystal Structure of Copper(I) Chloride p-Complexes with N-Allyl- and N,N'-Diallylpiperazinium Dichlorides: $[C_3H_5NH(CH_2)_4NH_2]Cu_2Cl_4$ and $[C_3H_5NH(CH_2)_4NHC_3H_5]_{0.5}CuCl_2$ / A. A. Shkurenko // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2003. – Vol. 29, No 6. – P. 445–450.

39. Goreshnik E. A. Syntheses and Crystal Structures of two Non-isostructural Copper(I) Chloride and Bromide π -Complexes with (2-Allylthio)benzimidazole of 1:1

Composition / E. A. Goreshnik, D. Schollmeyerb, M. G. Myskiv // Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University. – 2002. – P. 2118–2122.

40. Goreshnik E. A. Unique Bridging Function of the Triazole Core in Copper(II) Chloride Complexes with 1-Allylbenzotriazole / E. A. Goreshnik, D. Schollmeyerb, M. G. Myskiv // Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University. – 2004. – P. 835–837.

41. Сливка Ю. π -Комплекси Купрум (I) хлориду та купрум (I) перхлорату з 2-алілітіо-5-метил-1,3,4-тіадізолом. Синтез та кристалічна будова / Ю. Сливка // Вісник Львівського університету. – 2019. – С. 155–162.

42. Allan J. R. A study of the performance of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of maleic acid as colouring materials for poly(vinyl chloride) and polystyrene / J. R. Allan, G. M. Baillie, J. G. Bonner // Department of Applied Chemical Sciences. – 1990. – P. 963–965.

43. Noshchenko G. V. Zwitterionic Copper(I) π -Complexes with Monosubstituted Alkynes. Synthesis and X-Ray Diffraction Study of a π -Complex of Copper(I) Chloride with 4-Ethynyl-4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium Chloride / G. V. Noshchenko, B. M. Mykhalichkob, V. N. Davydov // Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – P. 52–56.

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

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

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

47. Weinhold F. What is NBO analysis and how is it useful? / F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening // International reviews in physical chemistry. – 2016. – Vol. 35, No 3. – P. 399–440.

48. Cortés-Guzmán F. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes / F. Cortés-Guzmán, R.F. Bader // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2005. – Vol. 249, No 5-6. – P. 633–662.
49. 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.
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. Biegler-König F. B. AIM2000-a program to analyze and visualize atoms in molecules / F. B. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles // *Journal of Computational Chemistry*. – 2001. – Vol. 22, No 5. – P. 545–559.
52. 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.
53. 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.
54. 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.
55. 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.
56. 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.

57. 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.
58. Tomasi J. Quantum mechanical continuum solvation models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // *Chemicalreviews.* – 2005. – Vol. 105, No 8. – P. 2999–3094.
59. 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.
60. 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.
61. Mirzaeva I. V. Quantum Chemical Study of the stability of Copper-Palladium complexes in the gas phase / I. V. Mirzaeva, S. G. Kozlova, V. V. Krisyuk // *Journal of Structural Chemistry.* – 2021. – Vol. 62, No 1. – P. 9–18.
62. Faraji S. Computational discovery of two-dimensional copper chalcogenides CuX (X = S, Se, Te) / S. Faraji, B. Wang, H. O. Valencia, G. Frapper // *Physical Review Materials.* – 2021. – Vol. 5, No 12. – P.124007.
63. Stewart J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements / J. J. Stewart // *Journal of Molecular modeling.* – 2007. – Vol. 13. – P. 1173–1213.
64. Semiempirical quantum chemical PM6 method augmented by dispersion and H-bonding correction terms reliably describes various types of noncovalent complexes / J. Rezac, J. Fanfrlik, D. Salahub, P. Hobza // *Journal of Chemical Theory and Computation.* – 2009. – Vol. 5, No 7. – P. 1749–760.
65. Cu(II)/Guanidine functionalized disiloxane complex of supramolecular structures for visible light-driven photocatalysis of Congo Red / M. E. Fortună, L. Pricop, M. Zaltariov, D. Popovici, M. Ignat, V. Harabagiu, B. C. Simionescu // *Polymers.* – 2022. – Vol. 14, No 4. – P. 817.

66. Gloria D. UV-Vis spectra of the full tripeptide set composed from the combination of Glutamic acid (Glu, E), Glycine (Gly, G) and Histidine (His, H) with Copper (II) ions, recorded between pH 3-12. / D. Gloria, B. Hibbert // UNSW Library. – 2015.
67. Dennington R. D. GaussView 5.0 / R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam // Gaussian. Inc, Wallingford. – 2008. – P. 20.
68. Курасова Ю. Д. Квантово-хімічне моделювання хлоридних комплексів іонів купруму у водному середовищі / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. А. Полонський // Конференція молодих вчених ІЗНХ – 2021, ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України. – 2021. – С. 65–66.
69. Курасова Ю. Д. Квантово-хімічне моделювання аніонних комплексів $[\text{CuCl}_2]^-$ та $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – 2023. – С. 16.
70. Енергетичні ефекти утворення хлоридних ацидоаквакомплексів купруму(I) із розчинів $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. А. Полонський, В. Ф. Варгалюк // Конференція молодих вчених ІЗНХ – 2023, ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України. – 2023. – С. 18–19.
71. Курасова Ю. Д. Моделювання реакцій утворення малеїнатних ацидоаквахлорокомплексів купруму(I) за участі $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / За загальною ред. А. І. Вовка – Київ: Інтерсервіс. – 2023. – С. 61–65.
72. Курасова Ю. Д. Моделювання кластерів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}^-_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2023.: Матеріали VI Міжнародної (XVI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – 2023. – С. 22.
73. QAİM-аналіз π -комплексів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$ з малеїноювою кислотою в якості ліганду / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський //

XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2022. – С.79–82.

74. Курасова Ю. Д. Квантово-хімічне моделювання аквакомплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXVI міжнародна науково-технічна конференція «Технологія-2023». – 2023. – С. 19–21.

75. Курасова Ю. Д. Особливості електронної будови змішаних хлоридних комплексів купруму(II) з малеїною кислотою у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // X Ювілейна Міжнародно науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології. – 2021. – С.66.

76. Quantum chemical modeling of Cu^{2+} acidochlorocomplexes containing anions of organic acids / Y. D. Kurasova, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky, Y.S. Osokin // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No 1. – P. 44–51.

77. Hume D. N. Stability constants of metal-ion complexes / D. N. Hume // Part B: Organic ligands. – 1979. – Vol. 22. – P. 1263.

78. Bunting J. W. Stability constants for some 1 : 1 metal–carboxylate complexes / J. W. Bunting, K. M. Thong // Canadian Journal of Chemistry. – 1970. – Vol. 48, No 11. – P. 1654–1656.

79. Formation and stability of mixed complexes of copper (II) ion and o-phenylenediamine with some mono-, bi-, and tridentate ligands in aqueous solution / G. Arena, R. Cali, V. Cucinotta, M. Grasso, S. Musumeci, E. Rizzarelli, G. Siracusa // Transition Metal Chemistry. – 1980. – Vol. 5, No 1. – P. 30–35.

80. Orlova T. D. The thermodynamic characteristics of formation of Copper(II) ion complexes with carboxylic acids in aqueous solutions / T. D. Orlova, A. V. Katrovtsseva, S. A. Bychkova, T. L. Fam // Journal of Physical Chemistry. – 2011. – Vol. 85, No 2. – P. 275–279.

81. Morimoto J. Y. Photochemistry of copper complexes. Copper (II) malonate system / J. Y. Morimoto, B. A. DeGraff // The Journal of Physical Chemistry. – 1975. – Vol. 79, No 4. – P. 326–331.

82. Bychkova S. Study of the complexing properties of dicarboxylic acids with copper(II) ions / S. Bychkova, K. Vatrovtseva, E. Kozlovsky, N. Tukumova, V. Sharnin // In Chugaev Conference on Coordination Chemistry. – 2005. – Vol. 95.
83. Gregor H. P. Metal–polyelectrolyte complexes. I. The polyacrylic acid–copper complex / H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 59, No 1. – P. 34–39.
84. Oliynyk L. Investigation the Process Interaction of the Copper Ions (II) with Polyacryl Acid / L. Oliynyk, M. Oksana, N. Bernatska, Z. Komarenska // Petroleum & Coal. – 2021. – Vol. 63, No 4. – P. 946–952.
85. Курасова Ю. Д. Моделювання реакцій утворення змішаних хлоридних комплексів купруму(II) з малеїною кислотою у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // IX Науково-практична конференція школи молодих науковців АТ «Фармак». – 2021. – С. 69–71.
86. Курасова Ю. Д. Змішані хлоридні ацидоаквакомплекси Купруму(I) з малеїною кислотою / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос. – 2021. – С. 152.
87. Курасова Ю. Д. Особливості будови та реакцій утворення змішаних хлоридних π -комплексів купруму (I) з фумаровою кислотою у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XIX Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2021. – С.79–82.
88. Курасова Ю. Д. Моделювання хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з малеїною кислотою з використанням SMD методу / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2022.: Матеріали V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – 2022. – С. 31–32.

89. Skorik N. A. Complex connections of cobalt(II), copper (II) and zinc with 2-methoxycarbonylaminothinasolone-4 / M. M. Filippova, E. I. Bukholtseva, V. S. Malkov // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 60, No 6. – P. 729–735.

90. Курасова Ю. Д. QAIM-аналіз змішаних хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з фумаровою або малеїною кислотою / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XX Всеукр. конф. мол. вчених та студентів з акт. питань сучасної хімії. – Дніпро. – 2022. – С. 47–48.

91. Курасова Ю. Д. Особливості будови хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з акриловою кислотою / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022.: Матеріали I Міжнародної наукової конференції. – 2022. – С. 212 – 214.

92. Курасова Ю. Д. Квантово-хімічне моделювання π -комплексів $[\text{Cu}_2^+\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$ з малеїною кислотою в якості ліганду / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // VII Всеукраїнська наукова конференція «актуальні задачі хімії: Дослідження та перспективи». – 2023. – С. 116–188.

93. Курасова Ю. Д. QAIM аналіз кластеру $[\text{Cu}_2^+\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$ / Ю. Д. Курасова, В. А. Полонський // «Наукова весна» 2023: матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. – 2023. – С. 405–406.

94. Курасова Ю. Д. Електронна будова π -комплексів складу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}]$ з малеїною кислотою в якості ліганду у водному / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023.: Матеріали II Міжнародної наукової конференції. – 2022. – С. 124–126.

95. Two new Cu (II) dipeptide complexes based on 5-methyl-2-(2'-pyridyl) benzimidazole as potential antimicrobial and anticancer drugs: Special exploration of their possible anticancer mechanism / Y. Y. Qi, Q. Gan, Y. X. Liu, Y. H. Xiong,

Z. W Mao, X. Y. Le // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2018. – Vol. 154. – P. 220– 232.

96. Synthesis, characterization, DNA binding and antitumor activities of Cu (II) complexes / A. F. Shoair, A. A. El-Bindary, N. A. El-Ghamaz, G. N. Rezk // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – Vol. 269. – P. 619– 638.

97. Qi J. Piperidylthiosemicarbazones Cu (II) complexes with a high anticancer activity by catalyzing hydrogen peroxide to degrade DNA and promote apoptosis / J. Qi, Q. Yao, L. Tian, Y. Wang // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2018. – Vol. 158. – P. 853– 862.

98. Kasare M. S. In-vitro antibacterial activity of Ni (II), Cu (II), and Zn (II) complexes incorporating new azo- azomethine ligand possessing excellent antioxidant, anti-inflammatory activity and protective effect of free radicals against plasmid DNA / M. S. Kasare, P. P. Dhavan, B. L. Jadhav, S. D. Pawar // *Synthetic Communications*. – 2019. – Vol. 49, No 23. – P. 3311–3323.

99. Synthesis, structural characterization and antimicrobial activity of Cu (II) and Fe(III) complexes incorporating azo-azomethine ligand / M. Azam, S. I. Al-Resayes, S. M. Wabaidur, M. Altaf, B. Chaurasia // *Molecules*. – 2018. – Vol. 223, No 4. – P. 813.

100. Syntheses, physicochemical characterization, antibacterial studies on potassium morpholine dithiocarbamate nickel (II), copper (II) metal complexes and their ligands / S. Balakrishnan, S. Duraisamy, M. Kasi, S. Kandasamy, R. Sarkar // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5 No 5. – P. e01687

101. Synthesis, characterization and antibacterial activity of Cu (II) and Zn (II) complexes of 5-aminobenzofuran-2-carboxylate Schiff base ligands / B. Nazirkar, M. Mandewale, R. Yamgar // *Journal of Taibah University for Science*. – 2019. – Vol. 13 No 1. – P. 440–449.

102. Justina M. I. Study on “Synthesis, Characterization of Nanosized Copper (II) Complex and its Antimicrobial Activities” / M. I. Justina, B.A. Olukemi, O. Sunday // *Chem Xpress*. – Vol. 11. – No. 2. – P. 136.

103. Anticancer activity and computational modeling of ternary copper(II) complexes with 3-indolecarboxylic acid and 1,10-phenanthroline / Z. Zhang, H. Wang, Q. Wang, M. Yan, H. Wang, C. Bi, Y. Fan // *International Journal of Oncology*. – 2016. – Vol. 49, No 2. – P. 691–699.

104. Copper (II) complexes as potential anticancer and Nonsteroidal anti-inflammatory agents: In vitro and in vivo studies / A. Hussain, M. F. AlAjmi, M. T. Rehman, S. Amir, F. M. Husain, A. Alsalmeh, R. A. Khan // *Scientific reports*. – 2019. – Vol. 9, No 1. – P. 5237.

105. Copper (II) complexes of bidentate ligands exhibit potent anti-cancer activity regardless of platinum sensitivity status / M. Wehbe, C. Lo, A. W. Leung, W. H. Dragowska, G. M. Ryan, M. B. Bally // *Investigational new drugs*. – 2017. – Vol. 35, No 6. – P. 682–690.

106. New insights into the electrochemical activity of maleic acid in lithium ion battery / X. Fangyuan, Q. Yuruo, Wang, L. Yijun, B. Shujuan, X. Maowen // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 443, No 1. – P. 136490.

107. Self-assembled hydrated copper coordination compounds as ionic conductors for room temperature solid-state batteries / X. Zhan, M. Li, X. Zhao // *Nat Commun*. – 2024. – Vol. 15. – P. 1056.

108. Synthesis, X-ray structure and in vitro cytotoxicity studies of Cu (I/II) complexes of thiosemicarbazone: special emphasis on their interactions with DNA. / A. Chakraborty, S.P. Dash, A.K. Panda, R. Acharyya, A. Biswas, S. Mukhopadhyay, S. K. Bhutia, A. Crochet // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44, No 13. – P. 6140–6157.

109. Dinuclear copper (I) complexes containing cyclodiphosphazane derivatives and pyridyl ligands: synthesis, structural studies, and antiproliferative activity toward human cervical and breast cancer cells / M. S. Balakrishna, D. Suresh, A. Rai, J. T. Mague, D. Panda // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49, No 19. – P. 8790–8801.

110. El-Boraey H. A. Coordination behavior of tetraaza [N4] ligand towards Co(II), Ni(II), Cu(II), Cu(I) and Pd(II) complexes: synthesis, spectroscopic

characterization and anticancer activity / H. A. El-Boraey // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – Vol. 97. – P. 255–262.

111. Synthesis, spectral characterization and X-ray crystallographic study of new copper (I) complexes / N. González-Ballesteros, D. Pérez-Álvarez, M.C. Rodríguez-Argüelles, M.S. Henriques, J.A. Paixão, S. Prado-López // *Antitumor activity in colon cancer. Polyhedron*. – Vol. 119. – P. 112–119.

112. Physico-chemical and bactericidal properties of copper-containing composites based on maleinate complexes Cu^+ / V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky, T. V. Sklyar, N. V. Stets, O. V. Laguta // *Journal of Chemistry & Technologies*. – 2023. – Vol. 31, No 2. – P. 208–215.

113. 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.

114. Павлюк О. Синтез та кристалічна структура гетерогалогенідних π -комплексів Cu(I) з 1,3-диалілбензімідазолом / О. Павлюк, Е. Горешнік // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2019. – Т. 60, № 1. – С. 170.

115. 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 / Yu.I. Slyvka, A.A. Fedorchuk, N.T. Pokhodylo, T. Lis, I.V. Kityk, M.G. Mys'kiv // *Polyhedron*. – Vol. 147. – P. 86–93.

116. Synthesis of copper composites containing maleic acid / V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky, Y. S. Osokin, O. V. Lahuta // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2021. – Vol. 29, No 3. – P. 400–409.

117. Пустільник С. В. Електрохімічне отримання та дослідження π -комплексу Cu^+ з малеїновою кислотою / С. В. Пустільник, Є. С. Осокін, В. А. Полонський, В. Ф. Варгалюк // *XXIV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос»: Збірка тез* – Дніпро – 2022. – С. 145.

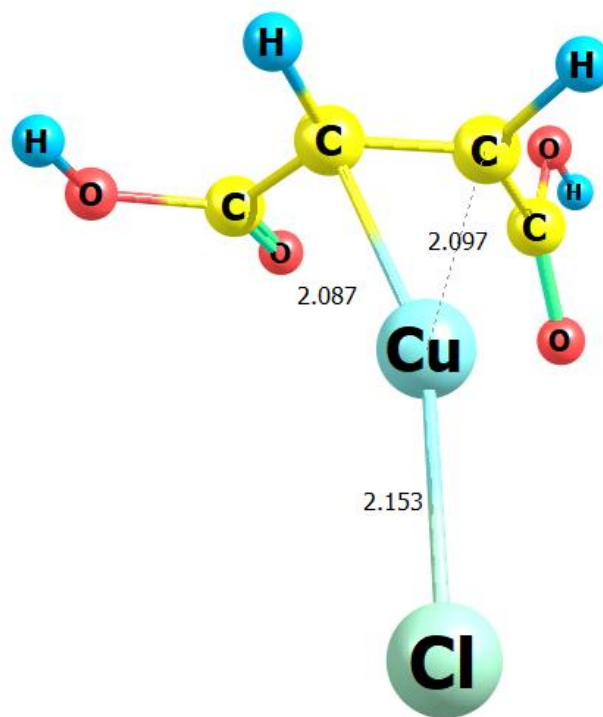
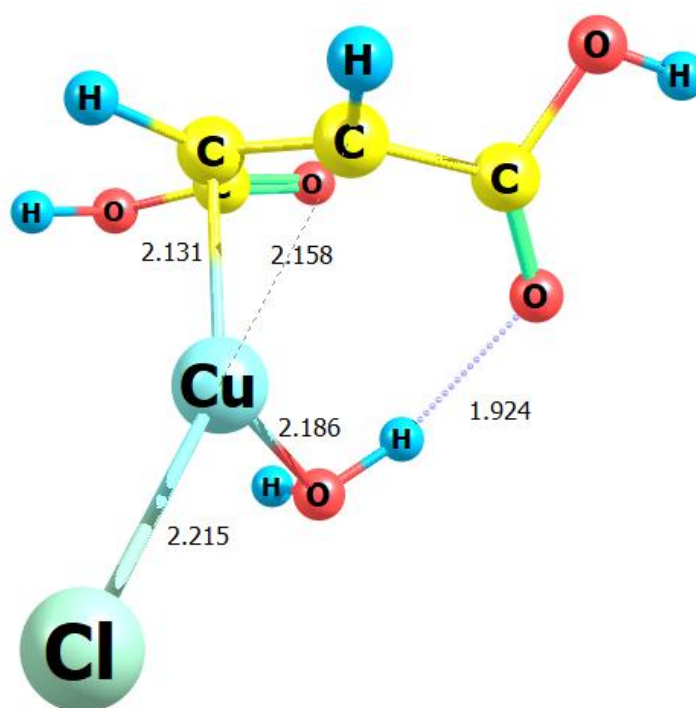
ДОДАТОК А

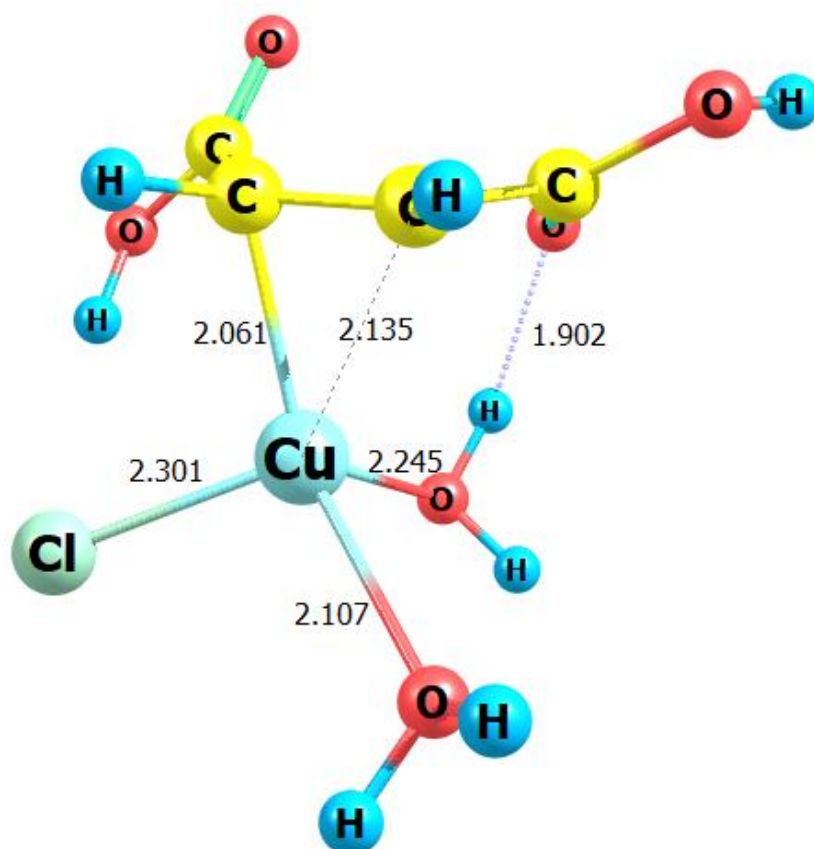
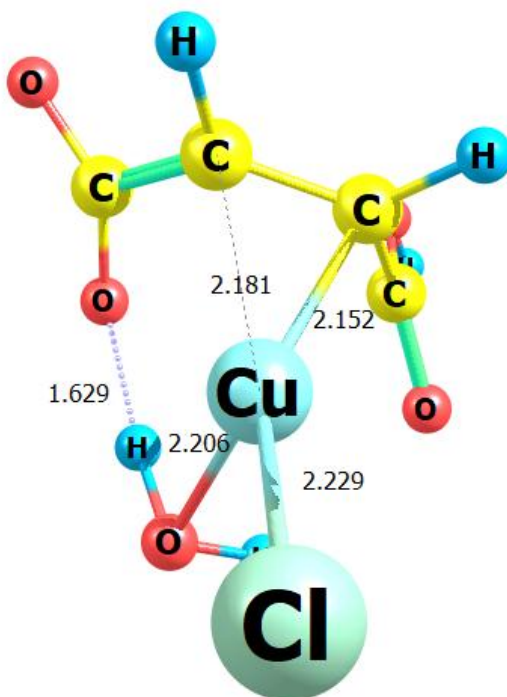
1	# opt ub3lyp/gen freq=noraman scrf=(pcm,solvent=water) guess=mix			
2				
3	CuC4H4O4Cl		Методи, алгоритми розрахунків,	
4	Заряд,		врахування розчинника та інше	
5	0 1	мультиплетність		
6	Cu	0.4393650000	-1.4884680000	-0.1496830000
7	O	1.7282350000	0.1828840000	-0.8043480000
8	C	1.3120490000	0.8842470000	0.1115910000
9	C	0.4435700000	0.2293640000	1.1491850000
10	H	0.9519940000	-0.0547270000	2.0665790000
11	C	-0.8832530000	-0.0330340000	0.9919220000
12	H	-1.4006820000	-0.5596720000	1.7858770000
13	C	-1.6804920000	0.5889280000	-0.1208300000
14	O	-1.1767830000	1.2894400000	-0.9651210000
15	O	-2.9934560000	0.3409870000	-0.1269930000
16	H	-3.2668430000	-0.2356450000	0.6000380000
17	O	1.6389810000	2.1312330000	0.3292100000
18	H	2.2468970000	2.4422260000	-0.3648900000
19	Cl	-0.4651405430	-3.8903474218	-0.6239666346
20				
21	O H C Cl		Координати атомів	
22	6-311G**		Базисні набори для	
23	****		всіх атомів в системі	
24	Cu 0			
25	S 6 1.00			
26	337200.0000000		0.0002800	
27	50072.9000000		0.0021700	
28	11373.4000000		0.0112200	

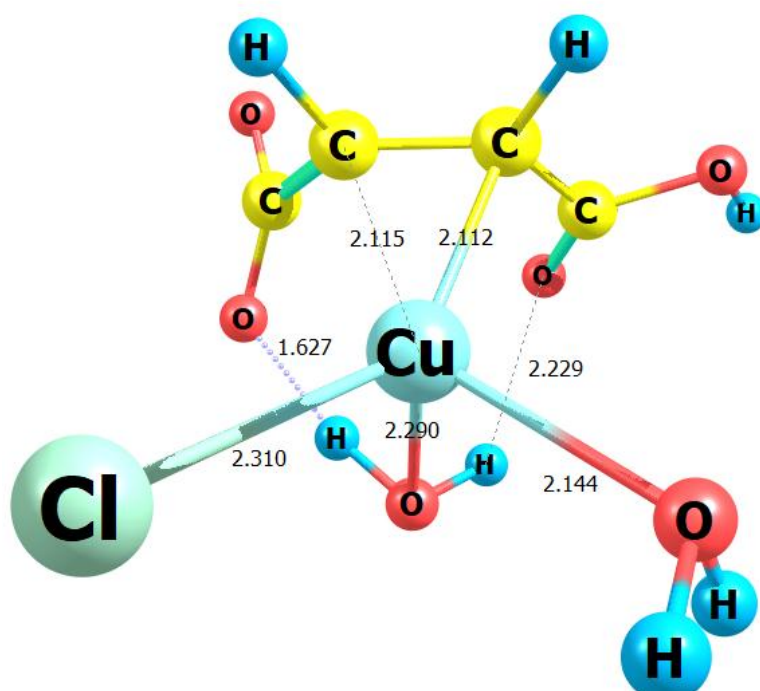
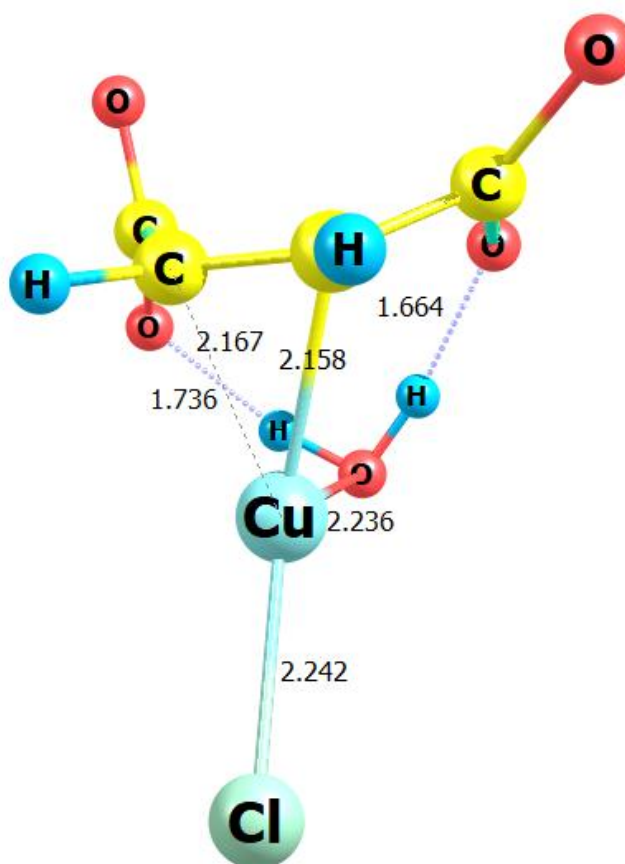
Рисунок А.1 – Фрагмент структури вихідного файлу на прикладі оптимізації системи $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]^0$ (у Sublime Text)

ДОДАТОК Б

Геометрична будова хлоридних π -ацидоаквакомплексів купруму з
малеїною кислотою

Рисунок Б.1 – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl})]$ Рисунок Б.2 – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]$

Рисунок Б.3 – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}^-)]$ Рисунок Б.4 – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]^-$

Рисунок Б.5 – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]^-$ Рисунок Б.6 – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)]^{2-}$

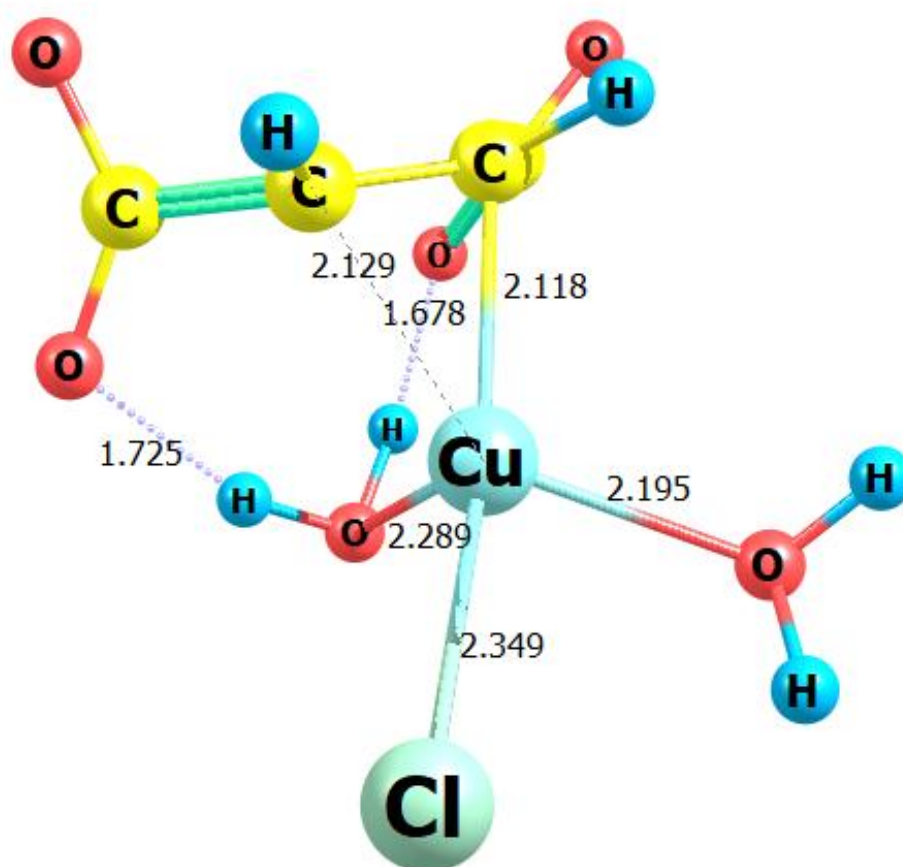


Рисунок Б.7 – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)]^{2-}$