

РОЗДІЛ 3

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ

3.1 Комплекси іонів Cu^{2+}

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

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

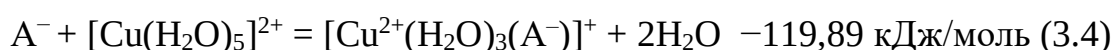
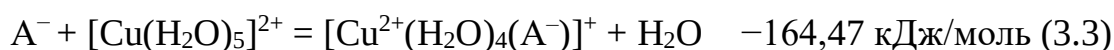
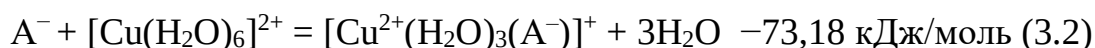
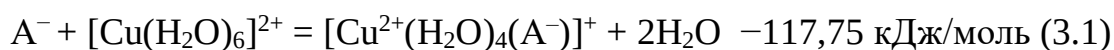
У табл. 3.1 представленні результати розрахунків електронної енергії кластерів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{4-n}$, а також розподіл заряду на центральному атомі і лігандах у комплексах $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$, де L – HM^- , M^{2-} ,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

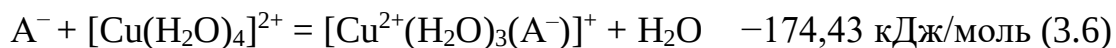
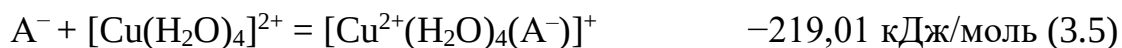
Було показано, що дисоційовані за першим та другим ступенем молекули кислот є більш енергетично вигідними в якості ліганду внутрішньої координаційної оболонки іонів Купруму(II) ніж в молекулярній формі. Крім того, комплекси в молекулярній формі кислот H_2M , H_2F , HA мають позитивне значення енергії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

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

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

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





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

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

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

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

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

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

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

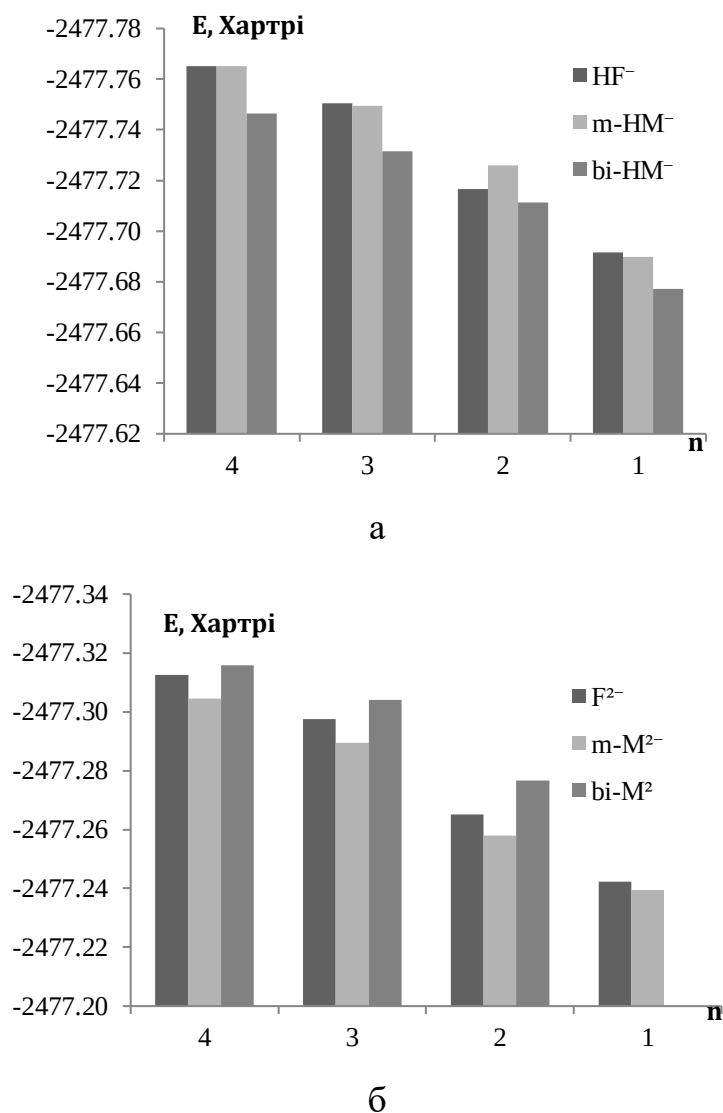
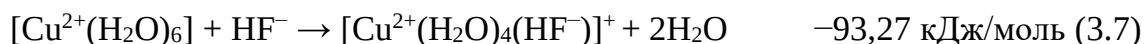
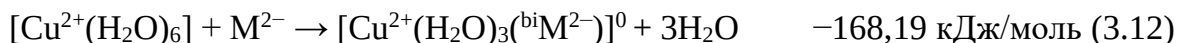
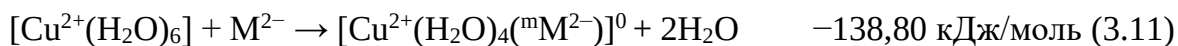
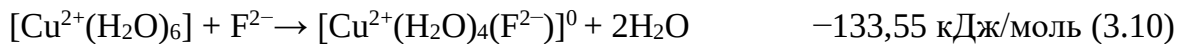


Рисунок 3.1 – Залежність енергії системи від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері для 1-го ступеня дисоціації кислот (а), та другого (б)

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





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

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

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

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

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

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

Продовження табл. 3.2

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

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

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

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

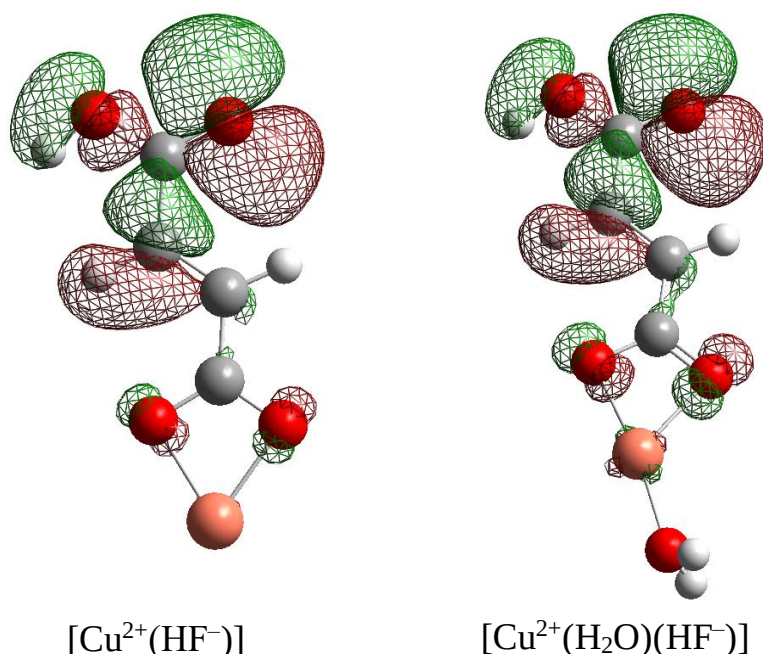


Рисунок 3.2 – Вищі зайняті орбіталі комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ з фумаровою кислотою, які утворюють два σ -зв'язки

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

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

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

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

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

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

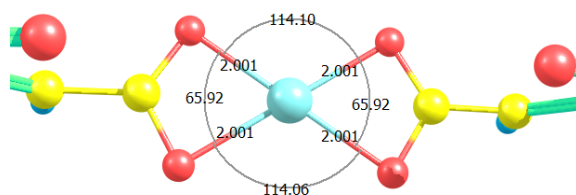


Рисунок 3.3 – Фрагмент комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{m}, \text{m}\text{M}^{2-})_2]^{2-}$

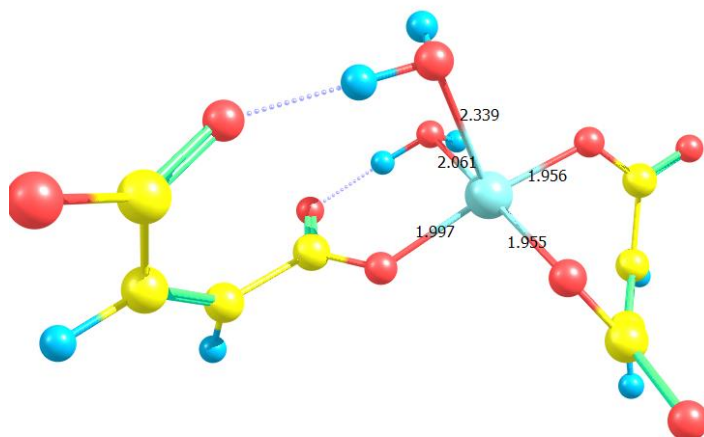
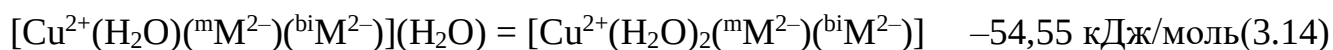
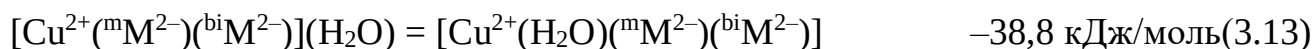


Рисунок 3.4 – Комплекс складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mM}^{2-})(\text{biM}^{2-})]^{2-}$

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



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

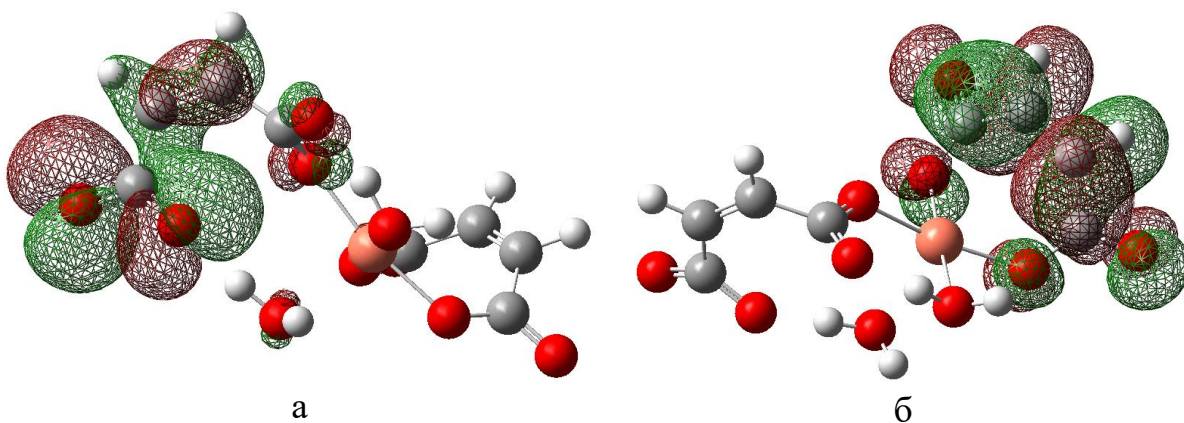
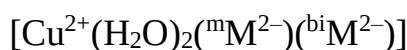


Рисунок 3.5 – ВЗМО (а) та НВМО (б) для комплексу



3.2 Комплекси іонів Cu^+

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

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

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

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

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

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

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

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



Вона є різницею електронної енергії відповідних кластерів:

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

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

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

Продовження табл. 3.4

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

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

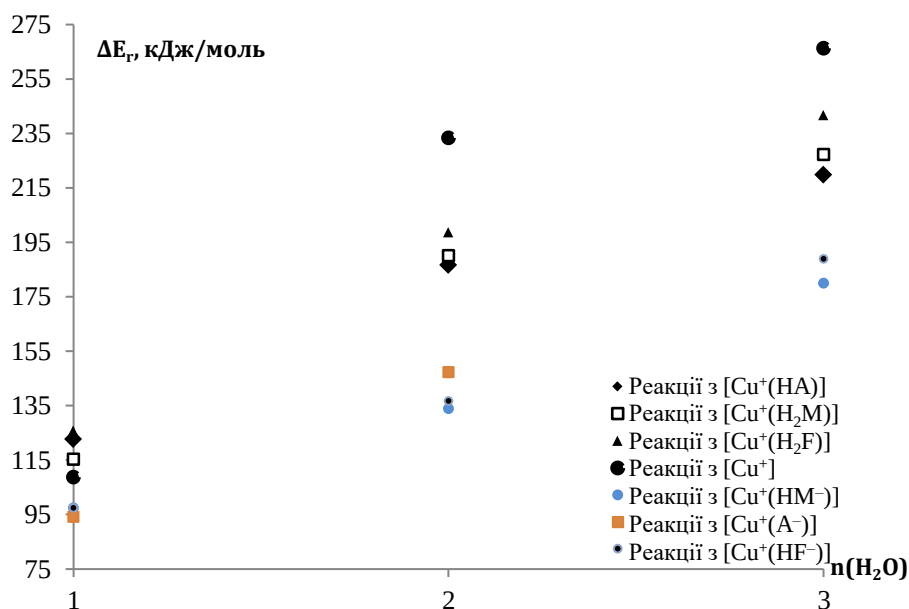


Рисунок 3.6 – Величини сумарного енергетичного ефекту приєднання молекул води до комплексів Cu^+

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

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

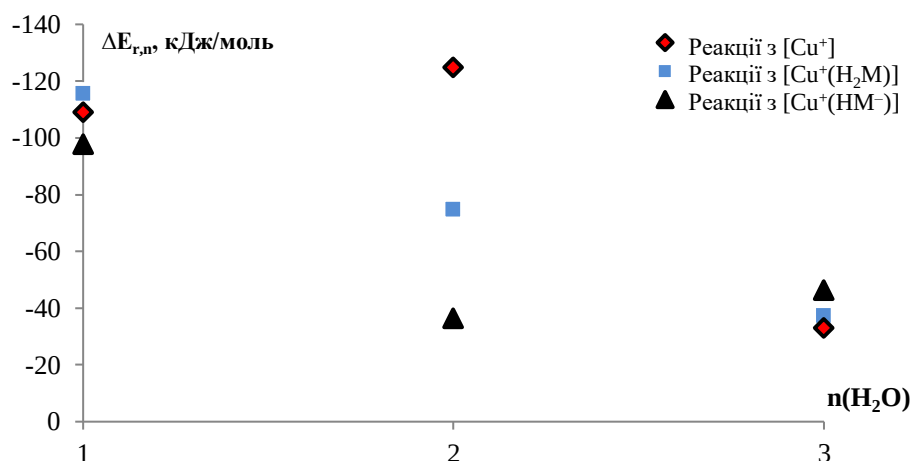


Рисунок 3.7 – Величини енергетичного ефекту ступеневого приєднання молекул води до комплексів Cu^+

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

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

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

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

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

Продовження табл. 3.5

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

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

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

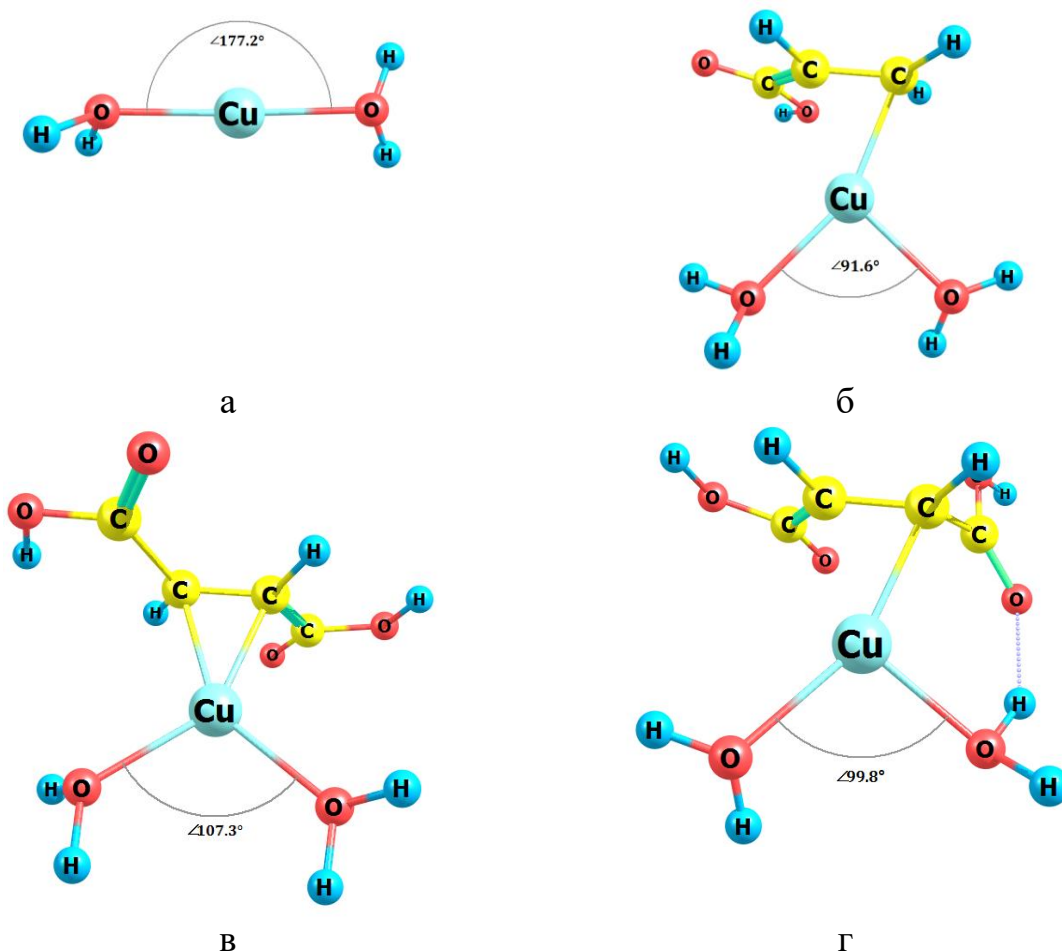


Рисунок 3.8 – Структура комплексів: а – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2]$, б – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HA})]$, в – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$, г – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})]$

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

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

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

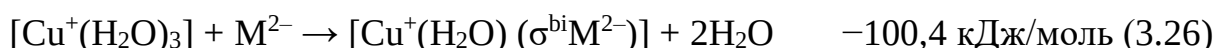
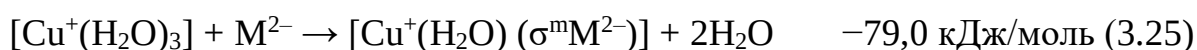
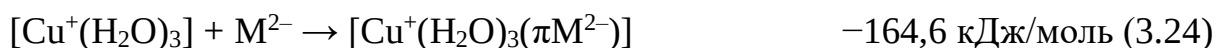
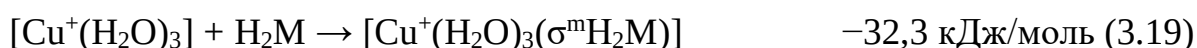
Необхідно відмітити також те, що ефективність $(\text{d}\pi\text{-p}\pi)$ -зв'язування зменшується з появою заряду у лігандів. Так, у випадку H_2M перехід від молекулярної форми лігандів до дисоційованої за першим ступенем призводить у моноаквакомплексах до зменшення $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ на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

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



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

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



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

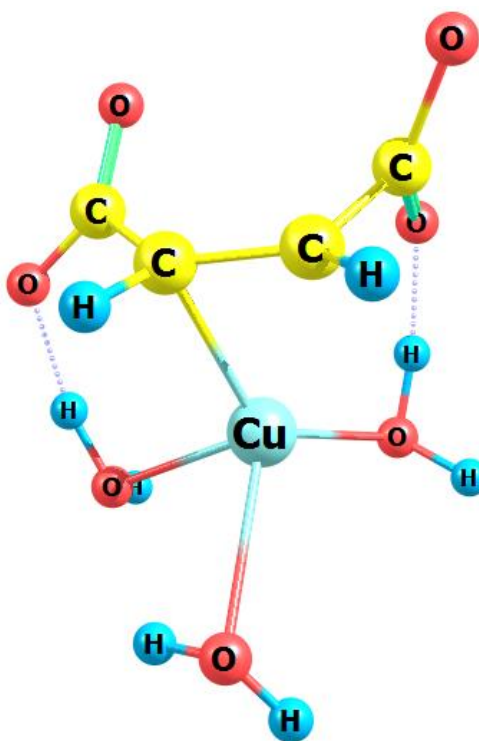
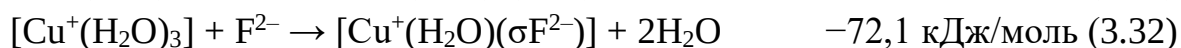
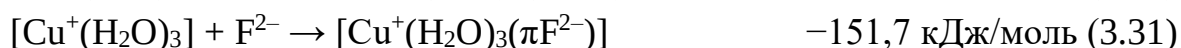
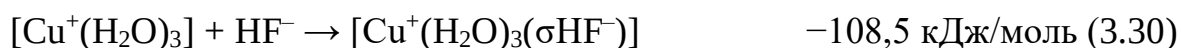
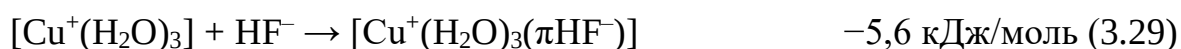
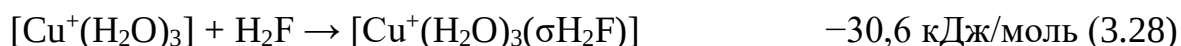
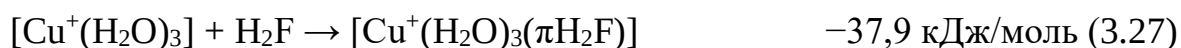


Рисунок 3.9 – Геометрія π -комплексy $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]$

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



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

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

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

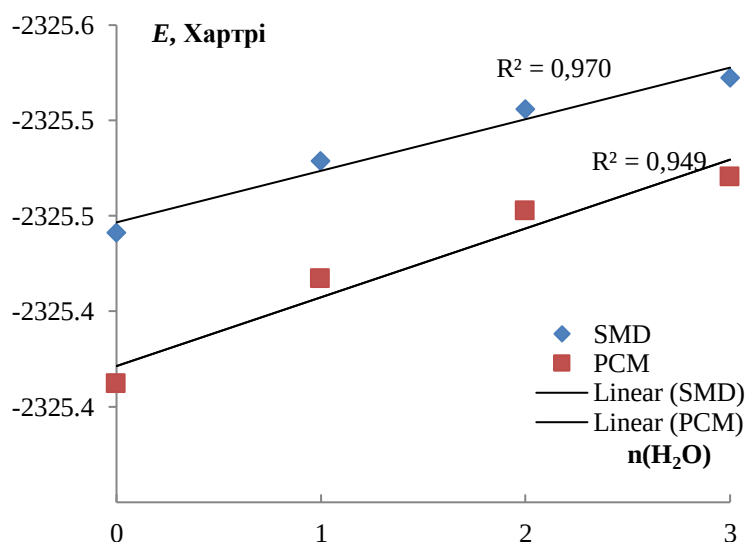


Рисунок 3.10 – Енергетична діаграма порівняння SMD- та PCM-методів для систем складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_n]$

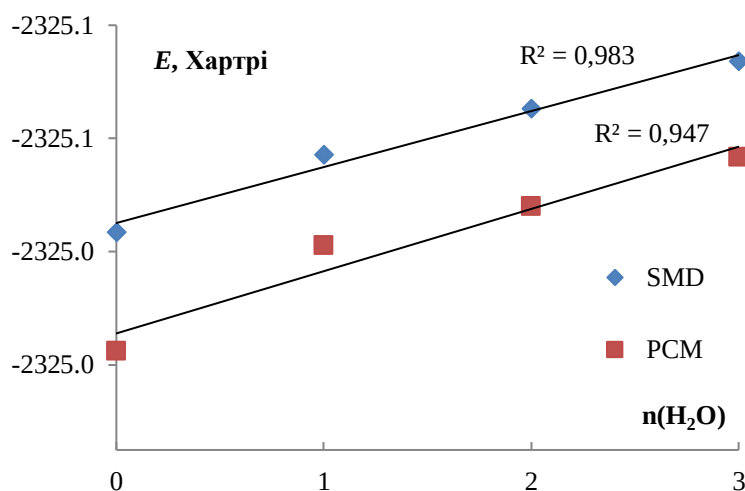


Рисунок 3.11 – Енергетична діаграма порівняння SMD- та PCM-методів для систем складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$

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

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

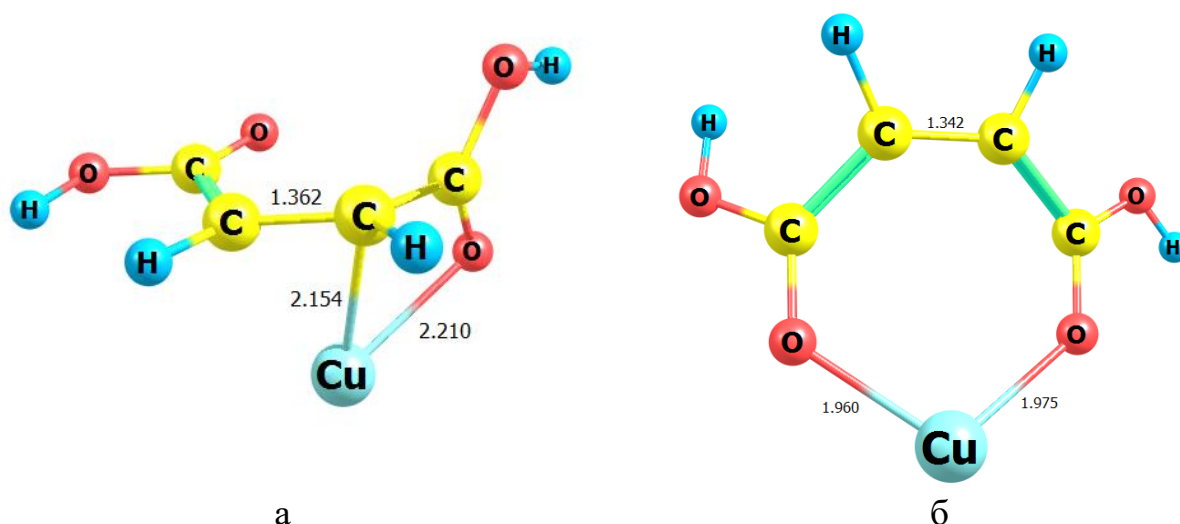


Рисунок 3.12 – а) $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})]$, базисний набір Wachters+f, з PCM; б) $[\text{Cu}^+(\sigma\text{H}_2\text{M})]$, базисний набір Wachters+f, без PCM

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

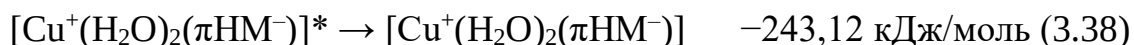
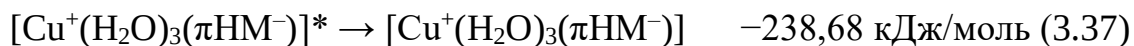
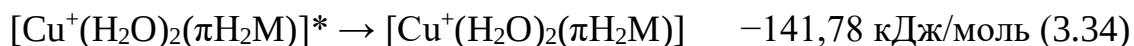
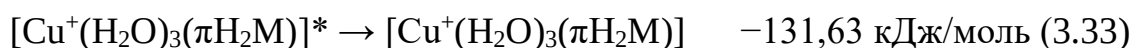
Таблиця 3.6 – Деякі параметри КХ розрахунків для $[\text{Cu}^+(\sigma\text{H}_2\text{M})]$

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

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

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

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



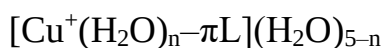
Виявилось, що для деяких π -комплексів H_2M з іонами Cu^+ в триплетному стані торсійний кут вуглецевого скелету H_2M в декілька десятків разів перевищував значення відносно π -комплексів з іонами Cu^+ в синглетному стані. Найбільше відхилення торсійного кута вуглецевого скелету H_2M спостерігалось для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

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

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

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

Таблиця 3.7 – Електронні енергії для кластерів загального складу



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

3.3 Комплекси іонів Cu^0

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

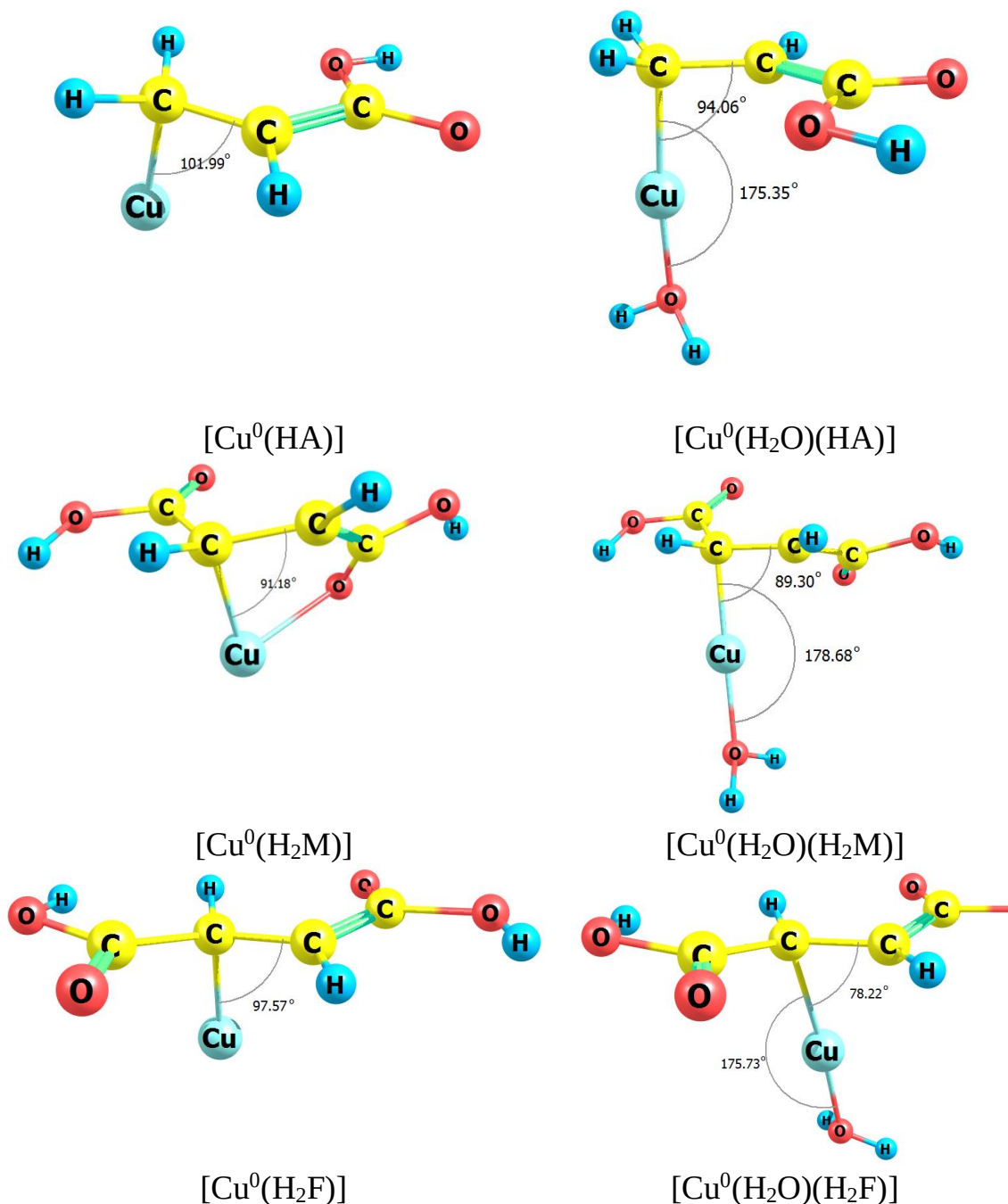


Рисунок 3.13 – Геометрії деяких комплексів $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

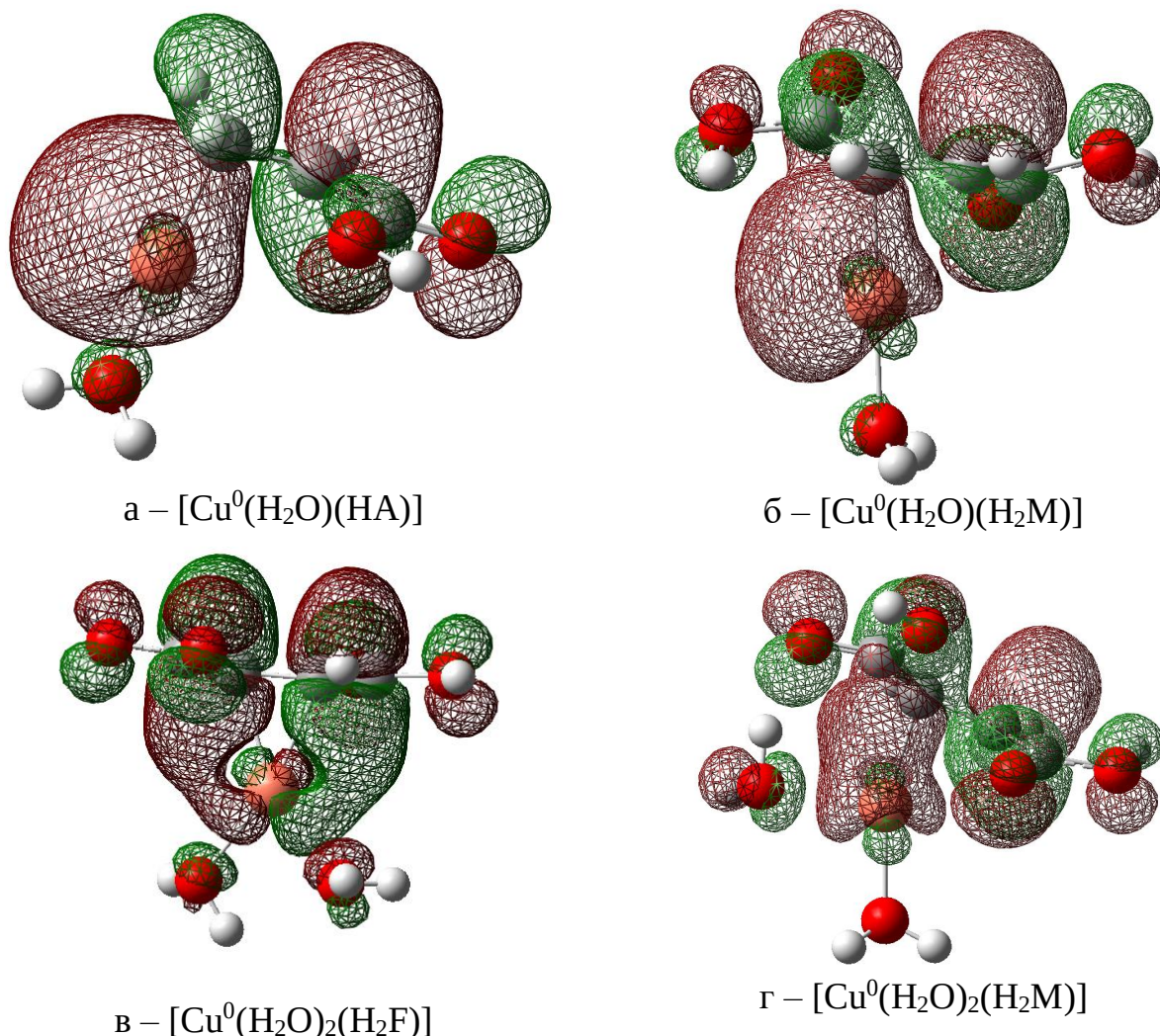
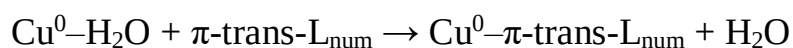
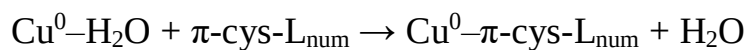


Рисунок 3.14 – Вищі зайняті молекулярні орбіталі деяких π-комплексів досліджуваної групи

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

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



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

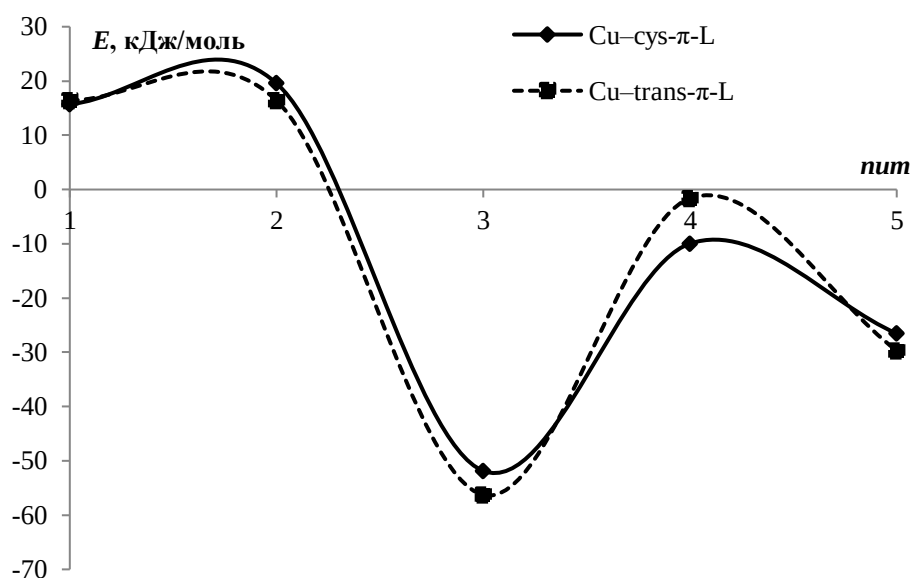


Рисунок 3.15 – Енергетика реакцій комплексоутворення $\text{Cu}^0\text{-}\pi\text{-cys-/trans-L}_{\text{num}}$

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

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

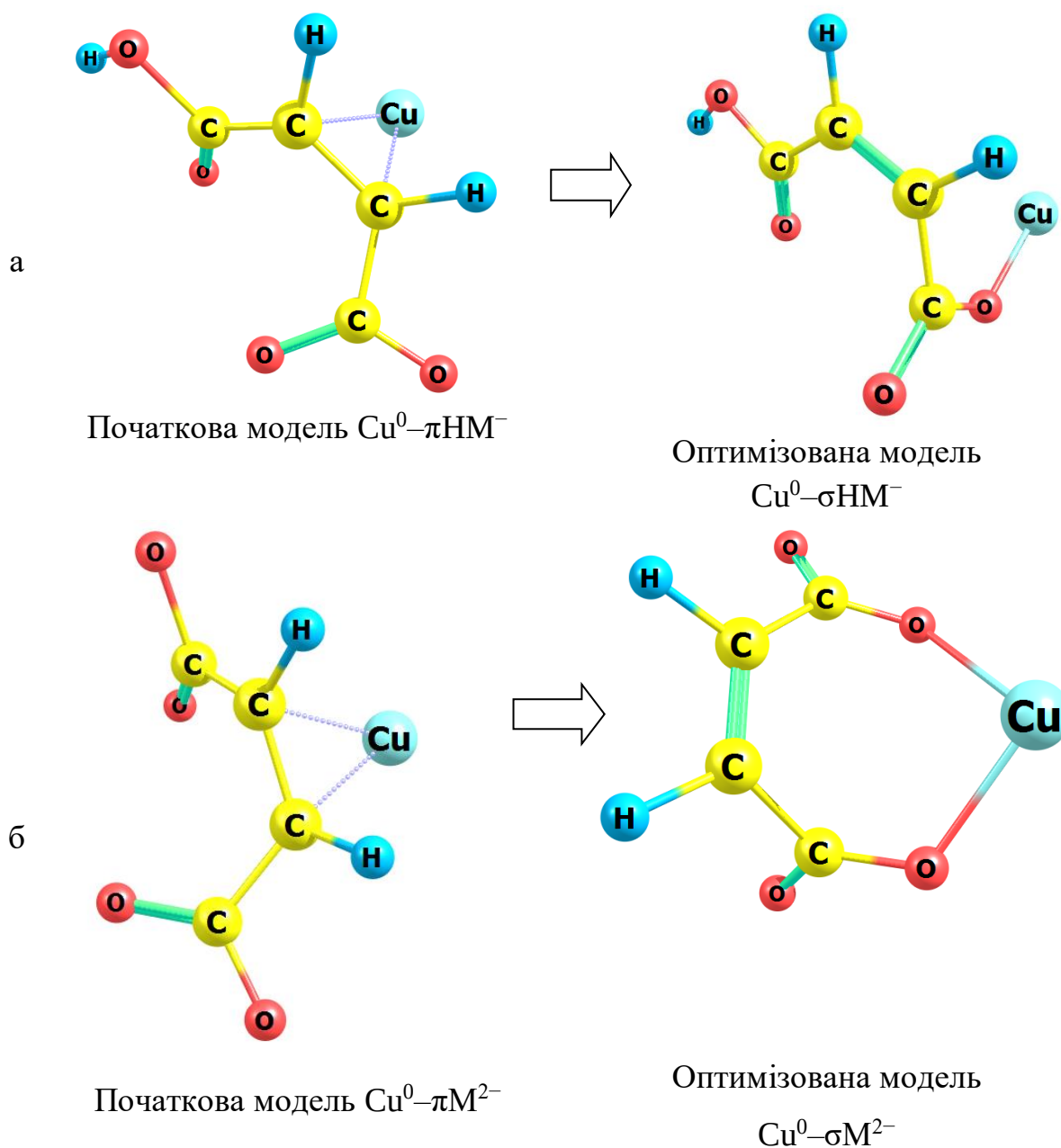


Рисунок 3.16 – Руйнування π -зв'язку у дисоційованих формах H_2M в процесі оптимізації

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

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

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

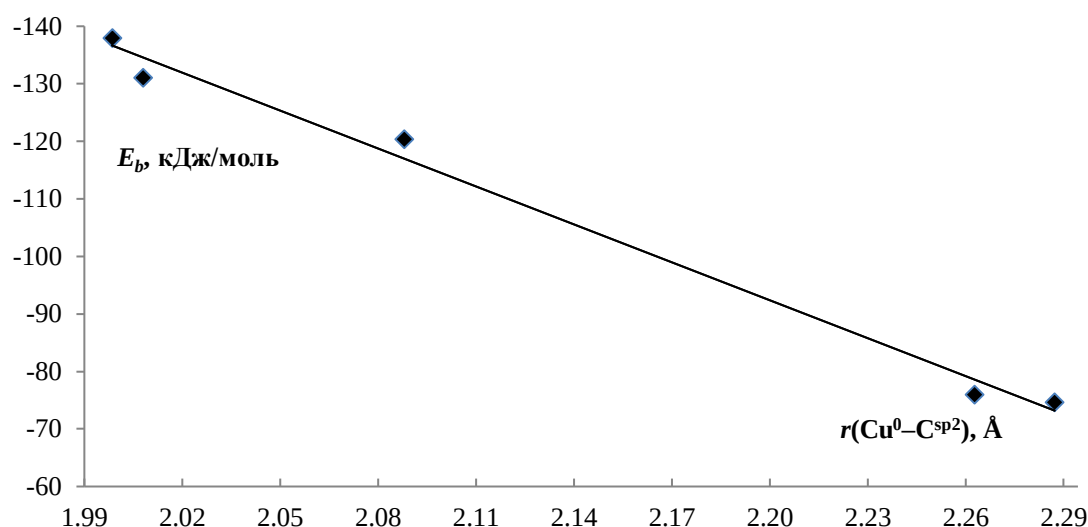
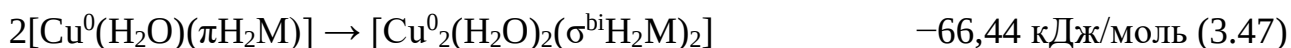
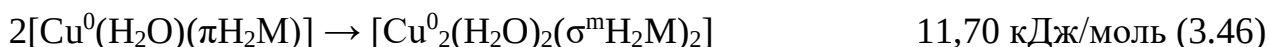
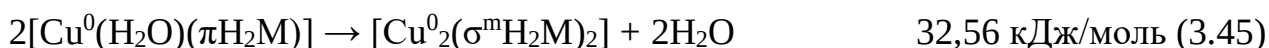
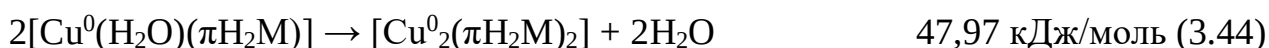
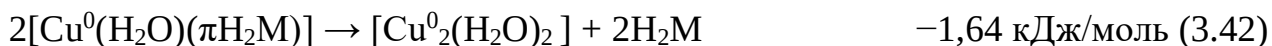


Рисунок 3.17 – Кореляційна залежність енергії зв'язування від міжатомної відстані $\text{Cu}^0-\text{C}^{\text{sp}2}$

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



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

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

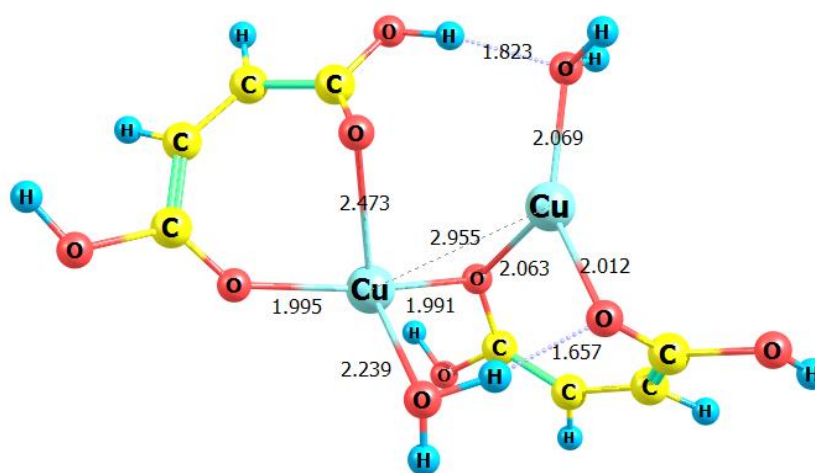


Рисунок 3.18 – Структура кластеру $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\sigma^{\text{bi}}\text{H}_2\text{M})_2]$

3.4 Іонні рівноваги комплексів Купруму

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

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

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

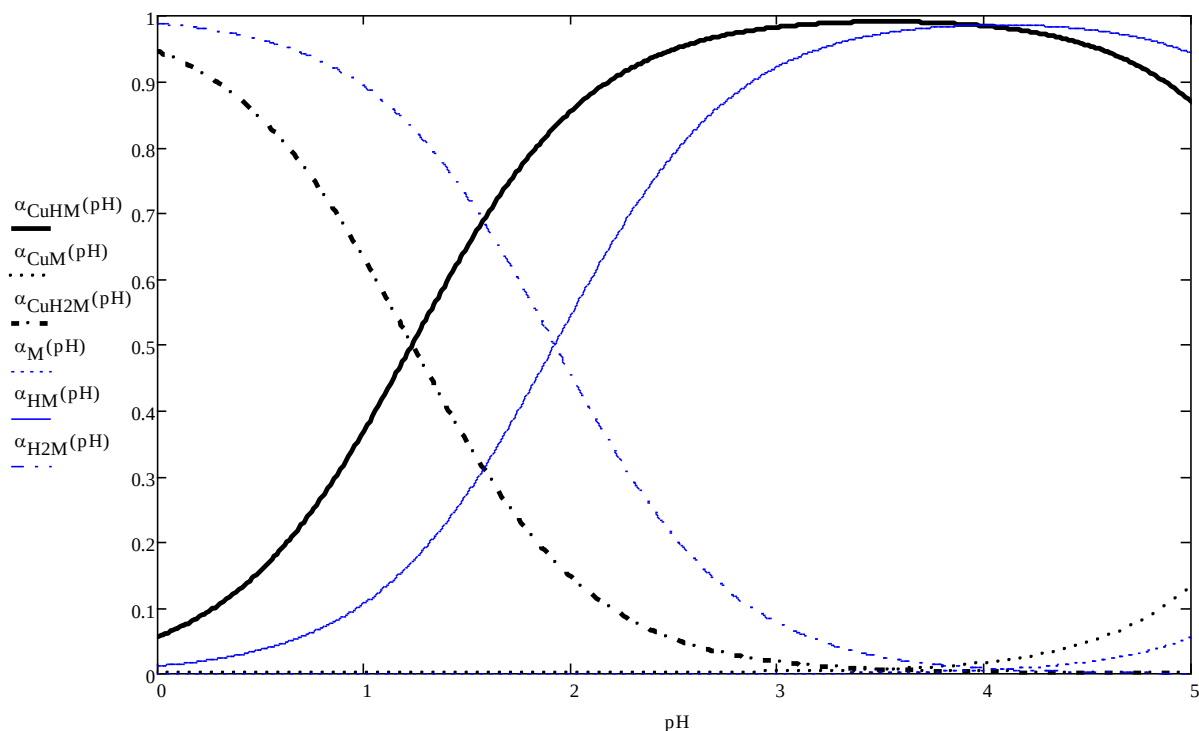


Рисунок 3.19 – Розподільча діаграма системи « $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ »

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

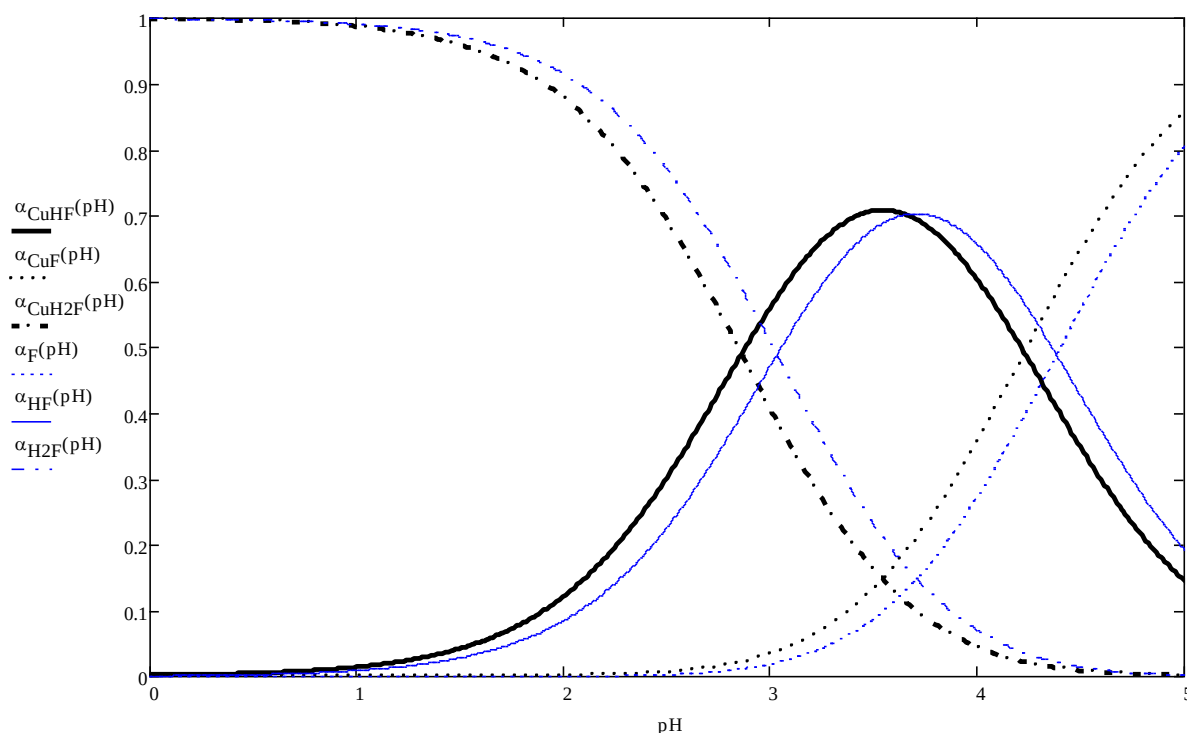


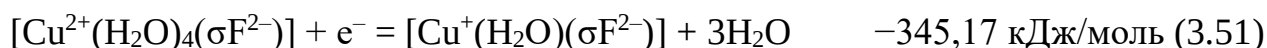
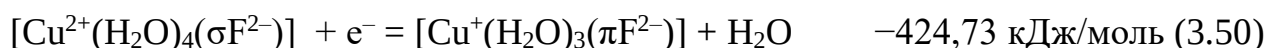
Рисунок 3.20 – Розподільча діаграма системи «Cu⁺–H₂F–H₂O»

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

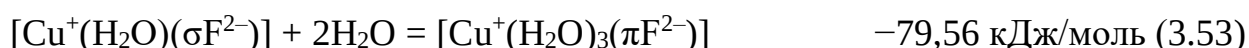
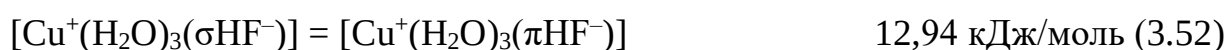
3.5 Хімізм процесу відновлення комплексів Купруму

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

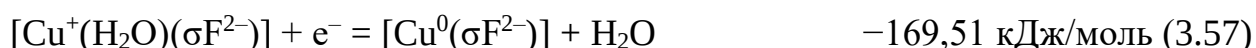
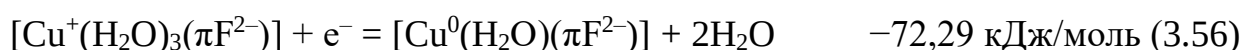
встановлення маршрутів електровідновлення комплексів іонів Cu^{2+} з аніонами HF^- та F^{2-} , порівнювались вірогідні електрохімічні та хімічні реакції з утворенням змішаних аквакомплексів Купруму з H_2F в усіх дисоційованих формах та з різною координацією [128]. Виявилось, що приєднання першого електрона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



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

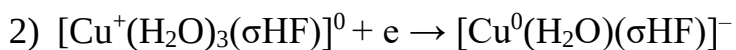
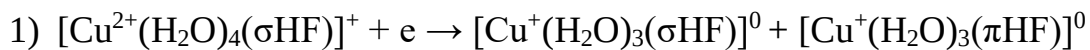


Подальше відновлення змішаних аквакомплексів купруму(I) протікає зі значно меншим енергетичним ефектом:

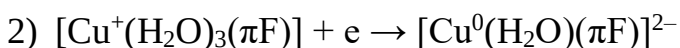
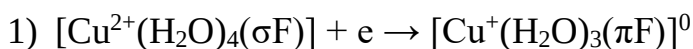


Як видно з енергетичних ефектів реакцій, вірогідність електровідновлення σ -комплексів Cu^+ до Cu^0 значно вища, ніж відповідних π -комплексів. На основі проведеного аналізу були запропоновані наступні можливі шляхи електровідновлення змішаних аквакомплексів Cu^{2+} з H_2F в різних депротонованих формах.

За 1-м ступенем дисоціації:



За 2-м ступенем дисоціації:

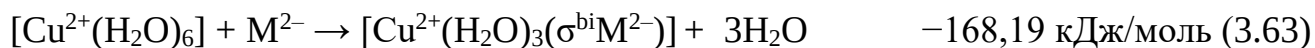
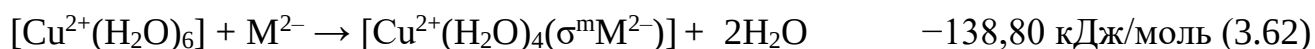


Аналогічним чином встановлювались маршрути електровідновлення комплексів іонів Cu^{2+} з аніонами HM^- та M^{2-} , порівнювались вірогідні хімічні та електрохімічні реакції утворення аквакомплексів іонів Купруму з H_2M в депротонованих формах:

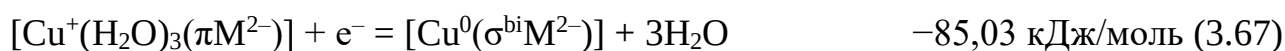
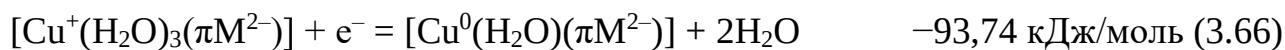


З реакцій видно, що утворення π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HM}^-)]$ в процесі відновлення (3.59) протікає на 14 кДж/моль краще ніж утворення відповідного σ -комплексу. Тобто приєднання першого електрону до комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma\text{HM}^-)]$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

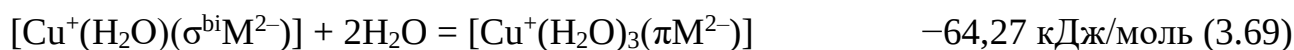
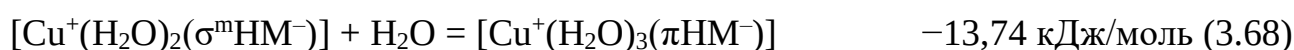
Також показані вірогідні реакції відновлення комплексів іонів Купруму з M^{2-} , в якості ліганду. Як було показано у п. 3.1, у водному розчині більш енергетично вигідніше на 29,39 кДж/моль утворюються комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$ (3.63) ніж $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma^{\text{m}}\text{M}^{2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



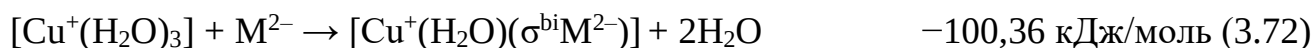
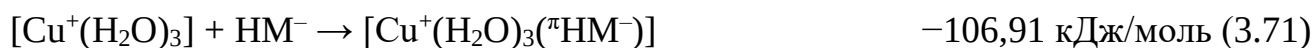
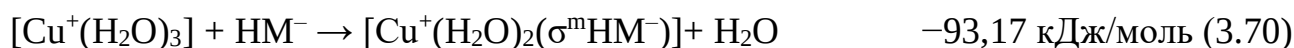
Як видно з реакцій, що приєднання електрону до комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$ більш енергетично вигідніше протікає з утворенням π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]$ (3.64).



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



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



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