

UDC 544. 653.2

FEATURES OF (dπ-pπ)-BINDING OF Cu(I) IONS WITH ACRYLIC, MALEIC AND FUMARIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION

Viktor F. Vargalyuk, Yevhen S. Osokin, Volodymyr A. Polonskyk, Vitaly N. Glushkov

Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 28 October 2019; accepted 17 December 2019, available online 17 January 2020

Abstract

The conducted quantum-chemical modeling (Gaussian 09, B3LYP functional) of competing interaction with Cu⁺-ions of water molecules and unsaturated organic acids: acrylic (HA), maleic (H₂M), fumaric (H₂F). As a result found that in the presence of the molecular form and part of the deprotonated forms (HM⁻, HF⁻, M²⁻, F²⁻), the Cu⁺-ion is able to attach to three water molecules. In the presence of anions A⁻ to two. Only the two complexes ([Cu⁺(H₂O)₂(H₂F)] and [Cu⁺(H₂O)₂(F²⁻)] in the (dπ-pπ)-interaction participate with both Carbon atoms of the (C=C)- fragment unsaturated acid. In other cases, the π-bond with the central atom forms one Carbon atom, despite the fact that the interatomic distances (Cu⁺-C₁) and (Cu⁺-C₂) are close to each other and practically coincide with the corresponding values found experimentally for such compounds. Water molecules act synergistically on the π-bond energy in [Cu⁺(H₂O)_n(L)] complexes. In some cases, the E_b(Cu⁺-C₁) growth effect reaches 40 %. Herewith, the water molecules offset the difference in the π-bond energy due to the number of carboxyl groups and the geometry of the acid. Furthermore, the mutual influence of σ-bonds (H₂O-Cu⁺) in π-complexes is antagonistic. Each subsequent water molecule reduces the binding energy of the previous one by at least 20 %.

Keywords: Cu⁺ π-complexes; unsaturated organic acids; quantum-chemical modeling; binding energy.

ОСОБЛИВОСТІ (dπ-pπ)-ЗВ'ЯЗУВАННЯ ІОНІВ Cu(I) З АКРИЛОВОЮ, МАЛЕЇНОВОЮ ТА ФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Віктор Ф. Варгалюк, Євген С. Осокін, Володимир А. Полонський, Віталій М. Глушков

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Методом квантово-хімічного моделювання (Gaussian 09, функціонал B3LYP) досліджено конкуруючу взаємодію з Cu⁺-іонами молекул води та ненасичених органічних кислот: акрилової (HA), малеїнової (H₂M), фумарової (H₂F). Виявлено, що в присутності молекулярної форми та частини депротонованих форм (HM⁻, HF⁻, M²⁻, F²⁻) Cu⁺-іон здатен приєднати до трьох молекул води. У присутності аніонів A⁻ – до двох. Лише у двох комплексах ([Cu⁺(H₂O)₂(H₂F)] і [Cu⁺(H₂O)₂(F²⁻)] у (dπ-pπ)-взаємодії беруть участь обидва атоми Карбону (C=C)-фрагменту ненасиченої кислоти. В інших випадках π-зв'язок з центральним атомом утворює один атом Карбону, незважаючи на те, що міжатомні відстані (Cu⁺-C₁) і (Cu⁺-C₂) близькі між собою і практично збігаються з відповідними величинами, знайденими експериментально для подібних сполук. На енергію π-зв'язку в комплексах [Cu⁺(H₂O)_n(L)] молекули води діють синергічно. У окремих випадках ефект зростання E_b(Cu⁺-C₁) 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 (H₂O-Cu⁺) в π-комплексах має антагоністичний характер. Кожна наступна молекула води зменшує енергію зв'язування попередньої не менш ніж на 20 %.

Ключові слова: π-комплекси Cu⁺; ненасичені органічні кислоти; квантово-хімічне моделювання; енергія зв'язків.

Corresponding author: e-mail address: osokin@cf.dnu.dp.ua

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081916

ОСОБЕННОСТИ (dπ-рπ)-СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ Cu(I) С АКРИЛОВОЙ, МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Виктор Ф. Варгалюк, Евгений С. Осокин, Владимир А. Полонский, Виталий Н. Глушков
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

Методом квантово-химического моделирования (Gaussian 09 функционал B3LYP) исследовано конкурирующее взаимодействие с Cu⁺-ионами молекул воды и ненасыщенных органических кислот: акриловой (НА), малеиновой (Н₂М), фумаровой (Н₂Ф). Выявлено, что в присутствии молекулярной формы и части депротонированных форм (НМ⁻, НФ⁻, М²⁻, F²⁻) Cu⁺-ион способен присоединить до трех молекул воды. В присутствии анионов А⁻ – до двух. Лишь в двух комплексах ([Cu⁺(H₂O)₂(H₂F)] и [Cu⁺(H₂O)₂(F²⁻)] в (dπ-рπ)-взаимодействии участвуют оба атома углерода (C=C)-фрагмента ненасыщенной кислоты. В других случаях π-связь с центральным атомом образует один атом углерода, несмотря на то, что межатомные расстояния (Cu⁺-C₁) и (Cu⁺-C₂) близки между собой и практически совпадают с соответствующими величинами, найденными экспериментально для подобных соединений. На энергию π-связи в комплексах [Cu⁺(H₂O)_n(L)] молекулы воды действуют синергически. В отдельных случаях эффект роста E_b(Cu⁺-C₁) достигает 40 %. При этом молекулы воды нивелируют разницу величин энергии π-связи, которая обусловлена количеством карбоксильных групп и геометрией кислоты. Взаимное влияние σ-связей (H₂O-Cu⁺) в π-комплексах имеет антагонистический характер. Каждая последующая молекула воды уменьшает энергию связывания предыдущей не менее чем на 20 %.

Ключевые слова: π-комплексы Cu⁺; ненасыщенные органические кислоты; квантово-химическое моделирование; энергия связей.

Вступ

У хімії координаційних сполук π-комплекси перехідних металів займають особливе місце завдяки певній специфіці взаємодії центрального атома з лігандом [1–8]. Тут утворюються не тільки ковалентні σ-зв'язки за рахунок розміщення електронної пари донора на вакантних орбіталях акцептора, а й утворюється π-зв'язок за рахунок того, що p-орбіталь ненасиченого (C=C)-фрагмента ліганду може взаємодіяти з деякими валентними електронами центрального атома. Прийнято вважати, що в таких сполуках комплексоутворювач взаємодіє з обома атомами Карбону (C=C)-фрагменту, що забезпечує особливу міцність зв'язування атома металу і дозволяє стабілізувати його нижчі ступені окиснення. До такого висновку нескладно прийти, аналізуючи кристалічну структуру π-комплексів різних олефінових сполук. У них міжатомні відстані (M-C₁) і (M-C₂) виявляються рівноцінними і такими, що відповідають формату міцного хімічного зв'язку. Так, в π-комплексах Cu⁺ загальної формули [(C₃H₅)₃NC₂H₄N(C₃H₅)₃(Cu₂Br₄)] відстані (Cu⁺-C₁) і (Cu⁺-C₂) згідно з рентгеноструктурного аналізу, становлять відповідно, 2.102 Å та 2.097 Å [9].

З огляду на те, що однією зі сфер застосування π-комплексів є технологічні процеси електролітичного виділення з водних розчинів ряду перехідних металів, зокрема, міді [10–12], представляло інтерес дослідити не тільки особливості (dπ-рπ)-взаємодії центрального атома з π-лігандом, але і з'ясувати конкуруючий вплив молекул води на

структуру і, відповідно, на властивості комплексних частинок реагенту.

Об'єктом дослідження ми обрали комплекси Cu⁺ з ненасиченими органічними кислотами: акриловою (НА), малеїною (Н₂М) і фумаровою (Н₂Ф). У цих сполуках в якості функціональної групи, здатної взаємодіяти з Cu⁺-іонами, присутня карбоксильна група. Причому сама взаємодія повинна реалізовуватися тільки тоді, коли карбоксильна група депротонувана. Таким чином, розглядаючи можливі сполуки іонів металу з молекулярної формою кислоти і її аніонами, можна оцінити не тільки (H₂O-Cu⁺)-зв'язки, а й відчутти вплив (C=O-Cu⁺)-зв'язку на взаємодію Cu⁺-іонів із (C=C)-фрагментами ненасиченої кислоти. Перехід від акрилової кислоти до малеїнової дає можливість оцінити вплив на π-зв'язування другої карбоксильної групи, а при переході до фумарової – її просторове розташування.

Методологія обчислень

Для оцінки впливу молекул води на процеси утворення π-комплексів Cu⁺ з заявленими ненасиченими органічними кислотами нами квантово-хімічними методами моделювалися процеси приєднання молекул H₂O до комплексів [Cu⁺-L]. У якості базових лігандів розглядалися як молекулярні форми кислот, так і їхні іонізовані форми (А⁻, НМ⁻, НФ⁻, М²⁻, F²⁻). З огляду на те, що в реальних технологічних розчинах співвідношення концентрацій іонів Купруму і молекул води досягає 1 : 100, ми не обмежилися розглядом тільки структур з характерним для Cu⁺-іонів

координаційним числом, що дорівнює 2. Тому вихідний кластер $[\text{Cu}^+(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_5$ містив п'ять молекул води. Як показали попередні розрахунки, цього виявилось цілком достатньо для виявлення всіх можливих стійких структур [13].

Оптимізація комплексів та лігандів проводилась за допомогою програми Gaussian 09 [14] з використанням базисного набору Wachters+f [15] для іонів Купруму, та 6-311G(d, p) [16; 17] для атомів Карбону, Оксигену, Гідрогену. Усі розрахунки проводились на рівні DFT за допомогою функціоналу B3LYP [18–20]. Сольватаційні ефекти були враховані за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [21–23]. За допомогою програми AIM2000 [24] проведено топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(r)$ за методом QTAIM [25]. Існування міжатомної взаємодії було зафіксовано за наявності критичної точки типу (3, -1) між центральним атомом Cu^+ та sp^2 -гібридними атомами Карбону. Енергії знайдених внутрішньомолекулярних контактів розраховані за формулою Еспінози [26; 16]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія міжатомної взаємодії (а.о.), $v(r)$ – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці. Усі енергії, про які повідомляється, є сумою електронної енергії та корекції енергії нульових коливань. Для можливості порівняння комплексних сполук між собою підтримувалась стала кількість атомів у системі $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$.

Результати та обговорення

У табл. 1 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 $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]$. Як видно з наведених у табл. 1 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.

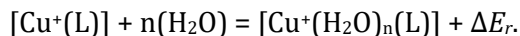
Донорні властивості молекул води проявляються у локалізації на них позитивного заряду, який мало змінюється при значній зміні вихідного заряду π -ліганду від 0 до -2e. Так, $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$ при переході від HA до A^- змінюється з 0.221e до 0.191e, при переході від H_2M до HM^- з 0.212e до 0.192e, при переході від H_2F до HF^- з 0.224e до 0.190e.

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. 2), 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 π -p π)-зв'язування. Так, у комплексі $[\text{Cu}^+(\text{HA})]$ (позиція № 10, табл. 2) 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. 2). У всіх інших комплексах Cu^+ -іон

утворює сумісну молекулярну орбіталь лише з одним атомом подвійного (C=C)-зв'язку.

Використовуючи відомості табл. 1, ми розрахували величини сумарного енергетичного ефекту реакції приєднання молекул води до комплексу $[Cu^+(L)]$:



Вона є різницею електронної енергії відповідних кластерів:

$$\Delta E_r = E\{[Cu^+(H_2O)_n(L)](H_2O)_{5-n}\} - E\{[Cu^+(L)](H_2O)_5\}.$$

Як видно з рис.1, вплив природи ліганда на ΔE_r не є визначальним. Більш суттєво впливає його заряд. Для порівняння на рис. 1 пунктиром 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.

Table 1

The value of the electronic energy of clusters (E , au) and charge magnitudes on Cu(I) ($q(Cu^+)$, e) ions of intra-spheric water molecules ($q(H_2O)$, e) and π -ligands ($q(L)$, e)

Таблиця 1

Значення електронної енергії кластера (E , au) і величини зарядів на іонах $Cu(I)$ ($q(Cu^+)$, e), внутрішньосферних молекулах води ($q(H_2O)$, e) та π -лігандах ($q(L)$, e)

| № | Clusters | $-E$ | $q(Cu^+)$ | $q(H_2O)$ | $q(L)$ |
|----|--|------------|-----------|-----------|--------|
| 1 | $[Cu^+(HA)](H_2O)_5$ | 2289.66293 | 0.693 | 0.000 | 0.308 |
| 2 | $[Cu^+(H_2O)(HA)](H_2O)_4$ | 2289.70971 | 0.440 | 0.221 | 0.339 |
| 3 | $[Cu^+(H_2O)_2(HA)](H_2O)_3$ | 2289.73412 | 0.463 | 0.350 | 0.187 |
| 4 | $[Cu^+(H_2O)_3(HA)](H_2O)_2$ | 2289.74667 | 0.429 | 0.434 | 0.143 |
| 5 | $[Cu^+(A^-)](H_3O^+)(H_2O)_4$ | 2289.61925 | 0.480 | 0.000 | -0.481 |
| 6 | $[Cu^+(H_2O)(A^-)](H_3O^+)(H_2O)_3$ | 2289.65514 | 0.327 | 0.191 | -0.518 |
| 7 | $[Cu^+(H_2O)_2(A^-)](H_3O^+)(H_2O)_2$ | 2289.67543 | 0.348 | 0.256 | -0.604 |
| 8 | $[Cu^+(H_2M)](H_2O)_5$ | 2478.26631 | 0.673 | 0.000 | 0.327 |
| 9 | $[Cu^+(H_2O)(H_2M)](H_2O)_4$ | 2478.31031 | 0.473 | 0.212 | 0.315 |
| 10 | $[Cu^+(H_2O)_2(H_2M)](H_2O)_3$ | 2478.33878 | 0.489 | 0.344 | 0.168 |
| 11 | $[Cu^+(H_2O)_3(H_2M)](H_2O)_2$ | 2478.35295 | 0.453 | 0.440 | 0.132 |
| 12 | $[Cu^+(HM^-)](H_3O^+)(H_2O)_4$ | 2478.23475 | 0.539 | 0.000 | -0.539 |
| 13 | $[Cu^+(H_2O)(HM^-)](H_3O^+)(H_2O)_3$ | 2478.27199 | 0.383 | 0.192 | -0.575 |
| 14 | $[Cu^+(H_2O)_2(HM^-)](H_3O^+)(H_2O)_2$ | 2478.2858 | 0.355 | 0.294 | -0.647 |
| 15 | $[Cu^+(H_2O)_3(HM^-)](H_3O^+)(H_2O)$ | 2478.3034 | 0.372 | 0.347 | -0.720 |
| 16 | $[Cu^+(H_2O)_2(M^{2-})](H_3O^+)_2(H_2O)$ | 2478.21808 | 0.262 | 0.230 | -1.490 |
| 17 | $[Cu^+(H_2O)_3(M^{2-})](H_3O^+)_2$ | 2478.23547 | 0.257 | 0.245 | -1.501 |
| 18 | $[Cu^+(H_2F)](H_2O)_5$ | 2478.26026 | 0.755 | 0.000 | 0.225 |
| 19 | $[Cu^+(H_2O)(H_2F)](H_2O)_4$ | 2478.30821 | 0.519 | 0.224 | 0.256 |
| 20 | $[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)](H_2O)_3$ | 2478.33594 | 0.588 | 0.368 | 0.063 |
| 21 | $[Cu^+(H_2O)_3(H_2F)](H_2O)_2$ | 2478.35232 | 0.517 | 0.454 | 0.030 |
| 22 | $[Cu^+(HF^-)](H_3O^+)(H_2O)_4$ | 2478.2321 | 0.561 | 0.000 | -0.559 |
| 23 | $[Cu^+(H_2O)(HF^-)](H_3O^+)(H_2O)_3$ | 2478.26924 | 0.404 | 0.190 | -0.596 |
| 24 | $[Cu^+(H_2O)_2(HF^-)](H_3O^+)(H_2O)_2$ | 2478.28422 | 0.388 | 0.317 | -0.705 |
| 25 | $[Cu^+(H_2O)_3(HF^-)](H_3O^+)(H_2O)$ | 2478.30405 | 0.394 | 0.347 | -0.740 |
| 26 | $[Cu^+(F^{2-})](H_3O^+)_2(H_2O)_3$ | 2478.16099 | 0.470 | 0.000 | -1.470 |
| 27 | $[Cu^+(H_2O)(F^{2-})](H_3O^+)_2(H_2O)_2$ | 2478.19594 | 0.328 | 0.185 | -1.512 |
| 28 | $[Cu^+(H_2O)_2(F^{2-})](H_3O^+)_2(H_2O)$ | 2478.22764 | 0.340 | 0.172 | -1.513 |
| 29 | $[Cu^+(H_2O)_3(F^{2-})](H_2O)_2$ | 2478.24054 | 0.292 | 0.251 | -1.542 |

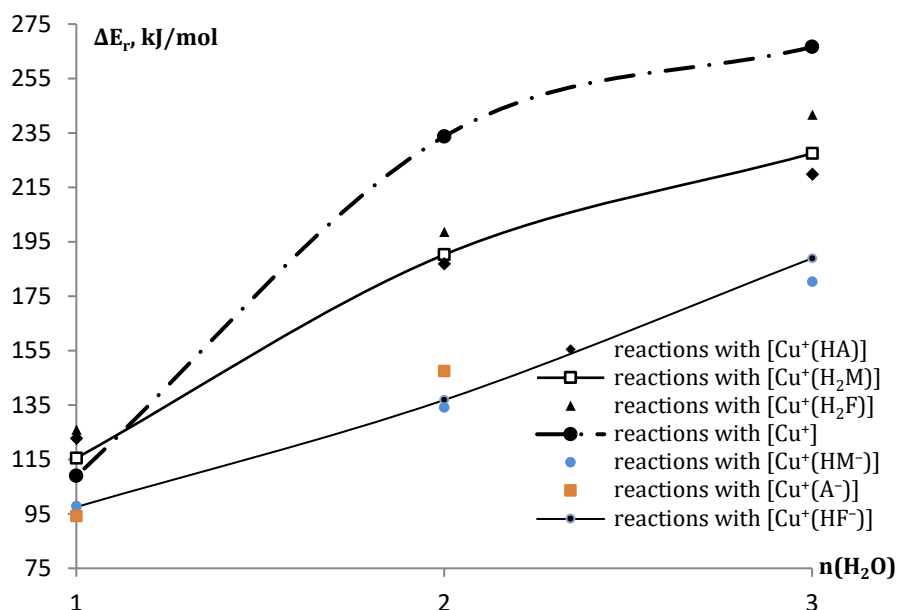


Fig. 1. The magnitudes of the total energy effect of attaching water molecules to Cu⁺ complexes
Рис. 1. Величини сумарного енергетичного ефекту приєднання молекул води до комплексів Cu⁺

Це добре демонструє залежність представлена на рис. 2. Величину $\Delta E_{r,n}$ енергетичного ефекту ступеневого розраховували як різницю енергій відповідних приєднання молекул води $\Delta E_{r,n}$ від n , яка кластерів:

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

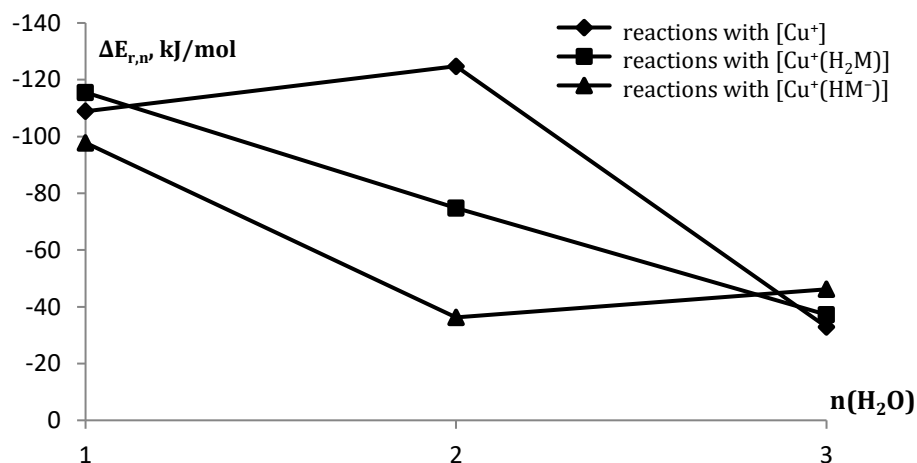


Fig. 2. The magnitudes of the energy effect of the stepwise attachment of water molecules to Cu⁺ complexes
Рис. 2. Величини енергетичного ефекту ступеневого приєднання молекул води до комплексів Cu⁺

З рис. 2 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 H₂O дуже сильно диференціюється. Вірогідно, аномально високе значення $\Delta E_{r,n}$ у комплексів [Cu⁺(H₂O)₂] пов'язане з їх симетричною лінійною структурою (рис. 3). 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. 2.

У процесі введення молекул води до внутрішньої координаційної сфери π-комплексів відбуваються наступні енергетичні зміни. Серед σ(H₂O-Cu⁺)-зв'язків має місце взаємний антагоністичний вплив:

кожна наступна молекула води зменшує енергію попереднього (H₂O–Cu⁺)-зв'язку і, відчуваючи в свою чергу зворотній вплив, утворює ще менш енергоємний зв'язок. Так, при переході від [Cu⁺(H₂O)(HA)] до [Cu⁺(H₂O)₂(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 при цьому ще меншого значення: -129.4 кДж/моль. Поява третьої молекули H₂O 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 $E_{b,1}(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+)$.

У комплексах з maleїноюю і fumarоюю кислотами 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 H₂O. Зокрема, при введенні в акрилатний комплекс [Cu⁺(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.

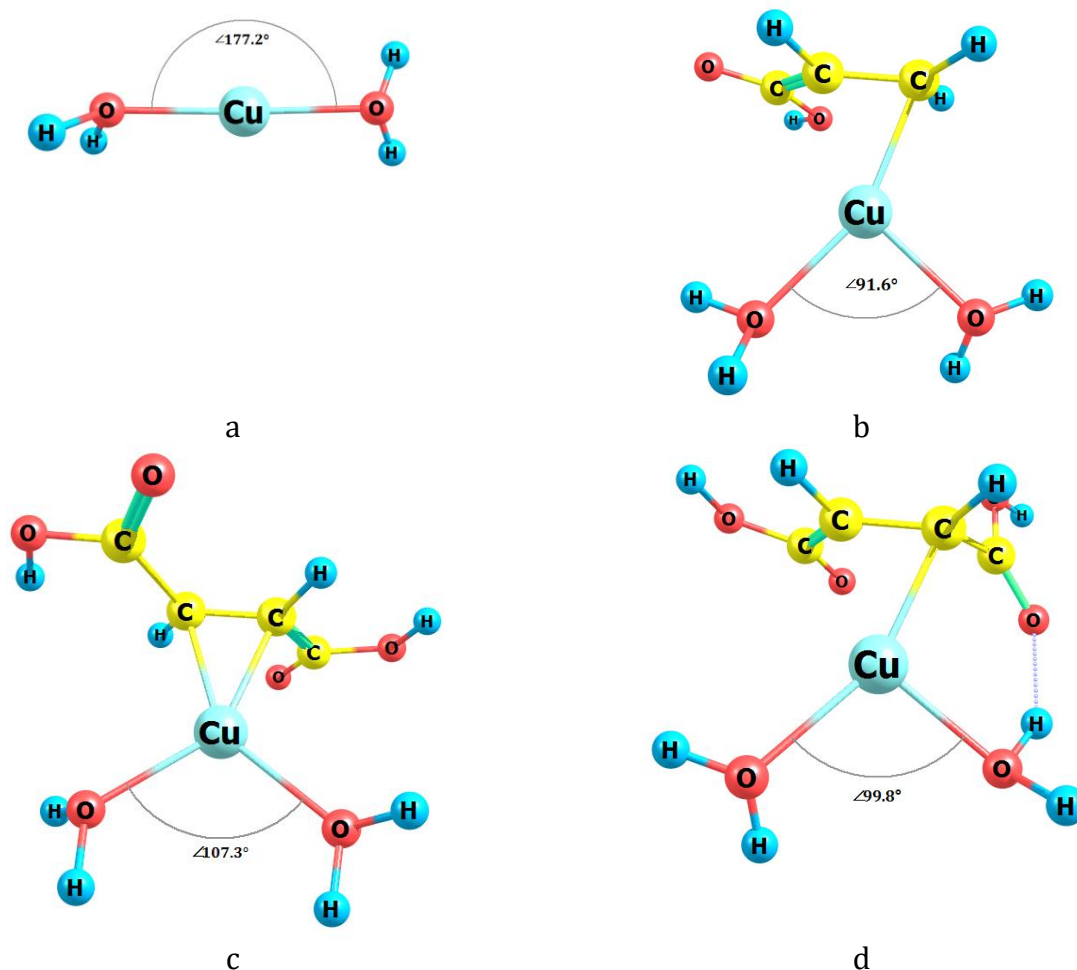


Fig. 3. Structure of the complexes: a - [Cu⁺(H₂O)₂], b - [Cu⁺(H₂O)₂(HA)], c - [Cu⁺(H₂O)₂(H₂F)], d - [Cu⁺(H₂O)₂(H₂M)]
Рис. 3. Структура комплексів: а - [Cu⁺(H₂O)₂], б - [Cu⁺(H₂O)₂(HA)], в - [Cu⁺(H₂O)₂(H₂F)], г - [Cu⁺(H₂O)₂(H₂M)]

При появі третьої молекули води відбувається певне насичення. В комплексах [Cu⁺(H₂O)₃(HA)] енергія π -зв'язку стає співмірною з комплексами [Cu⁺(H₂O)(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, H₂M, H₂F $E_b(\text{Cu}^+-\text{C}_1)$ 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 ($\delta\pi$ - π)-зв'язування

зменшується з появою заряду у лігандів. Так, у випадку малеїнової кислоти 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 фумарової кислоти – на 22.7 кДж/моль, у випадку акрилової кислоти – на 29.9 кДж/моль.

Table 2

The energy values of some bonds in π -complexes of Cu^+ (E_b , kJ/mol) and the interatomic distances (r_b , Å)

Таблиця 2

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

| № | π -complex | (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 | — | — |
| 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 |

Висновки

Аналіз результатів квантово-хімічного моделювання конкуруючої взаємодії з Cu^+ -іонами молекул води і таких π -лігандів, як акрилова, малеїнова та фумарова кислоти дозволили встановити наступні закономірності:

1. У присутності молекулярної форми ненасиченої кислоти і її депротонованих форм (HM^- , HF^- , M^{2-} , F^{2-}) Cu^+ -іон може приєднати до трьох молекул води. У присутності аніонів акрилової кислоти – до двох. У присутності аніонів M^{2-} не утворюються π -комплекси $[\text{Cu}^+(\text{M}^{2-})]$ і $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{M}^{2-})]$. Вони трансформуються у σ -комплекси з координацією Cu^+ -іона через карбоксильний Оксиген.

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

3. 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, обумовлену кількістю карбоксильних груп і геометрією кислоти. Взаємний вплив σ -зв'язків ($\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^+$) у π -комплексах має антагоністичний характер. Кожна наступна молекула води зменшує енергію зв'язування попередньої не менш ніж на 20 %.

Bibliography

- [1] Demircan C. A. Transition Metal Cation- π Interactions: Complexes Formed by Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} Binding with Benzene Molecules / C. A. Demircan, U. Bozkaya // J. Phys. Chem. A. – 2017. – Vol. 121, N 34. – P. 6500–6509.
- [2] The first Copper(I) halide π -complexes with allyl derivatives of urea and parabanic acid / A.I. Yanchak, Yu.I. Slyvka, V.V. Kinzhybalo, T.J. Bednarchuk, M.G. Myskiv // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019 – N 3. – P. 67–73.
- [3] Сливка Ю. π -комплекси Купрум(I) хлориду та купрум(I) перхлорату з 2-алілтїо-5-метил-1,3,4-тіадіазолом: синтез та кристалічна будова / Ю. Сливка // Вісн. Львівського ун-ту. Серія хімічна. – 2019. – Т. 60, N 1. – С. 155–162.
- [4] Cation- π and $\text{CH}-\pi$ Interactions in the Coordination and Solvation of $\text{Cu}^+(\text{acetylene})_n$ Complexes / A. D. Brathwaite, T. B. Ward, R. S. Walters, M. A. Duncan // J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. – 119, N 22. – P. 5658–5667.
- [5] Bissinger P. Unexpected luminescence behavior of coinage metal π -diborene complexes / P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – Vol. 54, N14. – P. 4362–4366.
- [6] 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, N 1. – P. 157–163.
- [7] Slyvka Yu. I. Structural features of CuCl and Cu_2SiF_6 π -complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole of the composition $[\text{CuCl}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})]$ and $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ / Yu. I. Slyvka // Journal of Structural Chemistry. – 2015. – Vol. 56, N 6. – P. 118–1123.
- [8] Slyvka Yu. I. Copper(I) chloride π -complexes with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole: synthesis and structural features / Yu. I. Slyvka, B. R. Ardan, M. G. Myskiv // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – Vol. 59, N 2. – P. 388–394.
- [9] Мончак М. Синтез та кристалічна будова π -комплексу $[(\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}',\text{N}'\text{-гексаалілетилендіаміній})(\text{Cu}_2\text{Br}_4)]$ / М. Мончак, Є. Горешник, М. Миськів // Вісник львів. ун-ту серія хім. – 2009. – Т. 50. – С. 36–43.
- [10] Вплив акрилонітрилу на електродні процеси за участі катіонів КУПРУМу / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Крамська, А. І. Щукін // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія хімія. – 2015. – Vol. 23, N 2. – P. 22–26.
- [11] Мікробіологічні властивості дисперсії на основі міді, отриманої катодним осадженням у присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, Н. В. Стець, А. І. Щукін // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Серія хімія. – 2014. – Т. 22, N 2. – P. 47–51.
- [12] Варгалюк В. Ф. Электроосаждение меди в присутствии π -связывающих органических соединений / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонский, О.С. Стець, А.І. Щукін // Сучасні проблеми електрохімії. – 2015. – С. 234–235.
- [13] 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 // «Хімічні проблеми сьогодення» тез. доп. II Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – Вінниця, 2019. – С. 30.
- [14] Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel [et. al.] // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2016.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648–5656.
- [19] 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, N 785. – P. 785–789.
- [20] Younis A. K. Quantum Chemical Study on the Corrosion Inhibition of Copper Using Some Thiosemicarbazides and Tetrazoles / A. K. Younis, I. M. Ghayad, F. Kandemirli // *Chemistry and Materials Research.* – 2019. – Vol. 11, N 2. – P. 1–8.
- [21] 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.
- [22] Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // *Chemical Reviews.* – 2005. – Vol. 105, N. 8. – P. 2999–3093.
- [23] Vargaljuk V. Copper crystallization from aqueous solution: initiation and evolution of the polynuclear clusters / V. Vargaljuk, S. Okovytyy, V. Polonsky, O. Kramaska, A. Shchukin, J. Leszczynski // *J. Clust. Sci.* – 2016. – P. 1–12.
- [24] Biegler-Konig F. AIM2000 a Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules / F. Biegler-Konig, J. Schonbohm, D. Bayles // *Comput. Chem.* – 2001. – Vol. 22. – P. 545–559.
- [25] Karaush N. DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligand / N. Karaush, G. Baryshnikov, V. Minaeva, B. Minaev // *N. J. Chem.* – 2015. – P. 1–6.
- [26] Espinosa E. Hydrogen bonds strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 285. – P. 170–173.
- [5] Bissinger, P., Steffen, A., Vargas, A., Dewhurst, R. D., Damme, A., Braunschweig, H. (2015). Unexpected Luminescence Behavior of Coinage Metal π -Diborene Complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(14), 4362–4366. <https://doi.org/10.1002/anie.201408993>
- [6] Lukyanov, M., Slyvka, Y., Ardan, B., Myskiv, M. G. (2018). Synthesis and crystalline structure of the copper(I) sulfate with 2-(N-allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole composition $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$. *Bulletin of the University of Lviv. The series is chemical*, 59(1), 157–163.
- [7] Slyvka, Y. I. (2015). Structural features of CuCl and $\text{Cu}_2\text{SiF}_6\pi$ -complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole of the composition $[\text{CuCl}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})]$ and $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. *Journal of Structural Chemistry*, 56(6), 1118–1123. <https://doi.org/10.1134/S0022476615060141>
- [8] Slyvka, Y. I., Ardan, B. R., Myskiv, M. G. (2018). Copper(I) Chloride π -Complexes with 2,5-Bis (Allylthio)-1,3,4-Thiadiazole: Synthesis and Structural Features. *Journal of Structural Chemistry*, 59(2), 388–394. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020191>
- [9] Monchak, M., Goreschnik, E., Myskiv, M. G. (2009). Synthesis and crystalline structure of the π -complex $[(\text{N},\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}',\text{N}'\text{-hexaallylethylenediamine})(\text{Cu}_2\text{Br}_4)]$. *Bulletin of the Lions. un-chemical series*, 50, 36–43. <https://doi.org/10.15421/081514>
- [10] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Kramaska, O. S., Shchukin, A. I. (2016). The effect of acrylonitrile on electrode processes involving copper cations. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry*, 23(2), 22–26. <https://doi.org/10.15421/081514>
- [11] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Stets, N. V., Shchukin, A. I. (2014). Microbiological properties of copper-based dispersion obtained by cathode precipitation in the presence of acrylic acid. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry*, 22(2), 47–51. <https://doi.org/10.15421/081420>
- [12] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2015). Electrodeposition of copper in the presence of π -binding organic compounds. *Modern problems of electrochemistry*, 234–235.
- [13] Osokin, E. S., Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A. (2019). Features of $d\pi$ - π -bonding of some acrylic and maleic acid derivatives with low-oxidation copper atoms. *Abs. of the II International Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists «Current Chemical Problems»*, 30.
- [14] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Nakatsuji, H. (2009). Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 200(28).
- [15] Wachters, A. J. (1970). Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 52(3), 1033–1036. <https://doi.org/10.1063/1.1673095>
- [16] Krishnan, R. B. J. S., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1), 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>

References

- [1] Demircan, C. A., Bozkaya, U. (2017). Transition metal cation- π interactions: complexes formed by Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} binding with benzene molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(34), 6500–6509. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05759>
- [2] Yanchak, A. I., Slyvka, Y. I., Kinzhybalov, V. V., Bednarchuk, T. J., Myskiv, M. G. (2019). The First Copper(I) Halide π -Complexes with Allyl Derivatives of Urea and Parabanic Acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 3, 67–73. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-67-73>
- [3] Slyvka, Y. (2019). π -Complexes Copper(I) Chloride and Copper(I) Perchlorate with 2-allylthio-5-methyl-1,3,4-thiadiazole: Synthesis and Crystalline Structure. *Bulletin of the University of Lviv. The series is chemical*, 1(60), 155–162. <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6001.155>
- [4] Brathwaite, A. D., Ward, T. B., Walters, R. S., Duncan, M. A. (2015). Cation- π and CH- π Interactions in the Coordination and Solvation of $\text{Cu}^+(\text{acetylene})_n$ Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(22), 5658–5667. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b03360>

- [17] Frisch, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of chemical physics*, 80(7), 3265–3269. <https://doi.org/10.1063/1.447079>
- [18] Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 98(7), 5648–5656. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [19] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [20] Younis, A. K., Ghayad, I. M., Kandemirli, F. (2019). Quantum Chemical Study on the Corrosion Inhibition of Copper Using Some Thiosemicarbazides and Tetrazoles. *Quantum*, 11(2), 28–35. <https://doi.org/10.7176/CMR/11-2-04>
- [21] Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. (1998). Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. *Journal of Computational Chemistry*, 19(4), 404–417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199803\)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W)
- [22] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [23] Vargaljuk, V., Okovytyy, S., Polonskyy, V., Kramaska, O., Shchukin, A., Leszczynski, J. (2017). Copper Crystallization from Aqueous Solution: Initiation and Evolution of the Polynuclear Clusters. *Journal of Cluster Science*, 28(5), 2517–2528. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1239-4>
- [24] König, F. B., Schönbohm, J., Bayles, D. (2001). AIM2000—a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22(5), 545–559.
- [25] Karaush, N. N., Baryshnikov, G. V., Minaeva, V. A., & Minaev, B. F. (2015). A DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa [8] circulene-based ligands. *New Journal of Chemistry*, 39(10), 7815–7821. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01255D>
- [26] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, 285(3/4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)