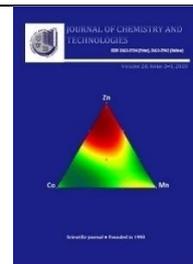




Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544. 653.2

FORMATION OF THE π -COMPLEXES OF COPPER ATOMS WITH ACRYLIC, MALEIC AND FUMARIC ACIDS IN AQUEOUS MEDIUM

Viktor F. Vargalyuk, Yevhen S. Osokin, Volodymyr A. Polonskyk

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

Received 10 August 2020; accepted 19 September 2020, available online 4 November 2020

Abstract

Using the methods of quantum chemical modeling, the interaction of copper atoms with acrylic (HA), maleic (H₂M), and fumaric (H₂F) acids in the presence of water has been studied. It was established that water molecules, being electron-donor ligands, strengthen the (d π -p π)-interaction in π -complexes of Cu⁰ with unsaturated organic acids. Eight stable structures with molecular forms of ligands (two with HA, three with H₂M and H₂F) were revealed, among which the most stable complexes are [Cu⁰(H₂O)(HA)], [Cu⁰(H₂O)₂(H₂M)] and [Cu⁰(H₂O)₂(H₂F)]. Topological analysis of the electron density distribution at the node Cu(-C=C-) showed that only in one case ([Cu⁰(H₂O)₂(H₂F)]) copper atoms form molecular orbitals with both carbon atoms. In all other complexes, one carbon atom is involved in the formation of a π -bond. In addition, a synergistic effect of π -ligands on the binding energy of water molecules by copper atoms was found.

Keywords: copper atoms; unsaturated organic acids; π -complexes; quantum-chemical modeling.

УТВОРЕННЯ π -КОМПЛЕКСІВ АТОМІВ КУПРУМУ З АКРИЛОВОЮ, МАЛЕЇНОВОЮ ТА ФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Віктор Ф. Варгалюк, Євген С. Осокін, Володимир А. Полонський

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

Анотація

За допомогою методів квантово-хімічного моделювання вивчено взаємодію атомів Купруму з акриловою (HA), малеїною (H₂M) та фумаровою (H₂F) кислотами в присутності води. Встановлено, що молекули води, як електродонорні ліганди, підсилюють (d π -p π)-взаємодію в π -комплексах Cu⁰ з ненасиченими органічними кислотами. Виявлено вісім стійких структур з молекулярними формами лігандів (дві з HA, по три з H₂M та H₂F), серед яких найбільш стійкими є комплекси [Cu⁰(H₂O)(HA)], [Cu⁰(H₂O)₂(H₂M)] та [Cu⁰(H₂O)₂(H₂F)]. Топологічний аналіз розподілу електронної густини у вузлі Cu(-C=C-) показав, що тільки в одному випадку (комплекс [Cu⁰(H₂O)₂(H₂F)]) атоми Купруму утворюють молекулярні орбіталі з обома атомами Карбону. У всіх інших комплексах в утворенні π -зв'язку задіяний один атом Карбону. Виявлено синергетичний ефект впливу π -лігандів на енергію зв'язування атомами Купруму молекул води.

Ключові слова: атоми Купруму; ненасичені органічні кислоти; π -комплекси; квантово-хімічне моделювання.

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

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082016

ОБРАЗОВАНИЕ π -КОМПЛЕКСОВ АТОМОВ МЕДИ С АКРИЛОВОЙ, МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Виктор Ф. Варгалюк, Евгений С. Осокин, Владимир А. Полонский

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Анотация

С применением методов квантово-химического моделирования изучено взаимодействие атомов меди с акриловой (НА), малеиновой (Н₂М) и фумаровой (Н₂Ф) кислотами в присутствии воды. Установлено, что молекулы воды, являясь электронодонорными лигандами, усиливают (d π -p π)-взаимодействие в π -комплексах Cu⁰ с ненасыщенными органическими кислотами. Выявлено восемь устойчивых структур с молекулярными формами лигандов (две с НА, по три с Н₂М и Н₂Ф), среди которых наиболее прочными являются комплексы [Cu⁰(H₂O)(НА)], [Cu⁰(H₂O)₂(Н₂М)] и [Cu⁰(H₂O)₂(Н₂Ф)]. Топологический анализ распределения электронной плотности в узле Cu(-C=C-) показал, что только в одном случае (комплекс [Cu⁰(H₂O)₂(Н₂Ф)]) атомы меди образуют молекулярные орбитали с обоими атомами углерода. Во всех остальных комплексах в образовании π -связи задействован один атом углерода. Обнаружен синергетический эффект влияния π -лигандов на энергию связывания атомами меди молекул воды.

Ключевые слова: атомы меди; ненасыщенные органические кислоты; π -комплексы; квантово-химическое моделирование.

Введение

Для управления структурой и свойствами медных осадков, выделяемых путем электрохимического восстановления Cu²⁺-ионов, широко используют добавки различных органических веществ. Особую группу среди них представляют соединения, содержащие винильный фрагмент, – так называемые олефиновые соединения.

Мы изучали влияние ненасыщенных органических кислот (акриловая, малеиновая, фумаровая) и некоторых их производных (акрилонитрил, акриламид) [1–5] на кинетику и механизм реакции Cu²⁺ + 2e = Cu⁰. Было установлено, что определяющим фактором действия указанных веществ на электродный процесс является их способность образовывать π -комплексы с ионами промежуточной валентности, т. е. – с ионами Cu⁺. В тоже время известно, что π -лиганды образуют устойчивые комплексы не только с ионами d-металлов в низших степенях окисления, но также и с нейтральными атомами [6–14]. Очевидно, в ряде случаев это обстоятельство может оказаться доминирующим, если рассматривать результирующий эффект через призму свойств конечного продукта, а именно – медного осадка. На присутствие в медном осадке неметаллических компонентов указывалось в статье [15].

В настоящей работе мы предприняли попытку проанализировать возможность образования π -комплексов Cu⁰ с акриловой (НА), малеиновой (Н₂М) и фумаровой кислотами (Н₂Ф) в присутствии воды.

Последний компонент приближает объект к реальным электролитам меднения.

Учитывая то, что эти соединения могут лишь входить в состав катодного осадка в качестве примеси, но не представлять собой осадок из-за огромной энергии межатомных связей Cu-Cu, существенно превышающей энергию межмолекулярного взаимодействия CuL-CuL, использование прямых физических методов здесь крайне проблематично. Поэтому мы воспользовались квантово-химическим моделированием, позволяющим достаточно надежно оценить вероятность образования тех или иных структур в заданных условиях.

Методология расчетов

Оптимизация комплексов и лигандов проводилась с помощью программы Gaussian 09 [16] с использованием базисного набора Wachters+f [17] для атомов меди и 6-311G(d, p) для атомов углерода, кислорода, водорода. Все расчеты проводились с помощью DFT-метода с использованием функционала B3LYP [18–19]. Растворитель учитывался с помощью модели поляризованного континуума PCM [20; 21]. С помощью программы AIM2000 [22] проводился топологический анализ функций распределения электронной плотности $\rho(r)$ по методу QTAIM [23]. Существование межъядерного взаимодействия было зафиксировано по наличию критической точки типа (3, -1) между центральным атомом Cu⁰ и sp²-гибридными атомами углерода. Энергии найденных внутримолекулярных контактов рассчитаны

по формуле Эспинозы[24]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, где E_b – энергия межъядерного взаимодействия (кДж/моль), $v(r)$ – плотность потенциальной энергии в соответствующей критической точке. Для возможности сравнения комплексных соединений между собой поддерживалось одинаковое количество атомов в системе $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$.

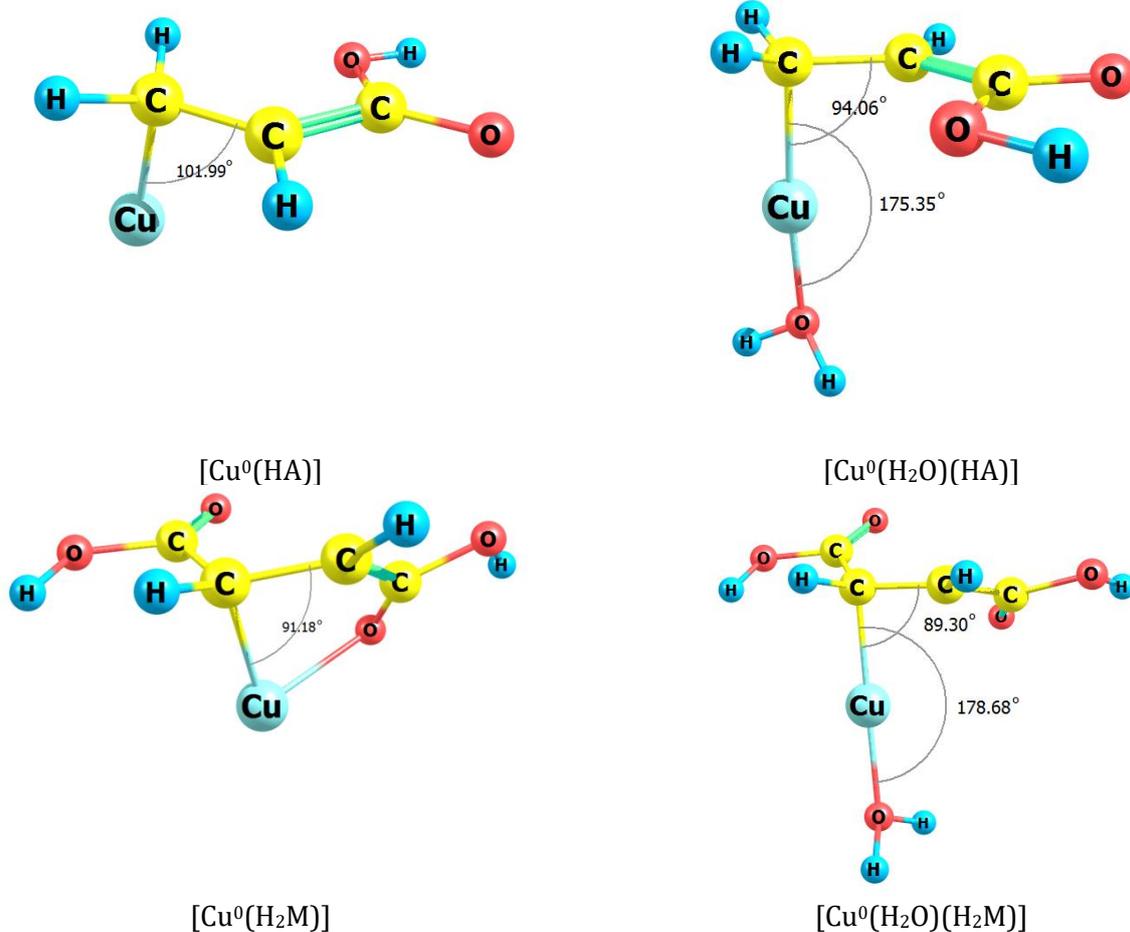
Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены полученные результаты расчета общей электронной энергии кластеров $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$, а также распределение заряда на центральном атоме и лигандах в комплексах.

Как и следовало ожидать, атомы меди образуют ограниченное число устойчивых комплексных форм. Так, сНА это всего три структуры, две из них с молекулярной формой лиганда, с H_2M – пять структур, три из них с молекулярной формой лиганда, с H_2F – семь структур, три из них с молекулярной формой лиганда. Для сравнения: Cu^+ с указанными лигандами образует двадцать девять структур [25].

На рис. 1 представлены характерные геометрические формы образующихся комплексов. Как видно из рис. 1, молекула воды не изменяет геометрии Cu^0 -L фрагмента. Возникающая Cu^0 - OH_2 связь располагается практически под углом 180° по отношению к π -связи Cu^0 -C.

В комплексах Cu^0 с молекулярными формами кислот во внутреннюю координационную сферу может войти либо только одна молекула воды (акрилатные комплексы), либо две (комплексы с двухосновными кислотами). В комплексах с ионизированными формами кислот присутствовать может только одна молекула воды во всех случаях. При этом обращает на себя внимание тот факт, что электронодонорный лиганд, а именно – H_2O , не ослабляет, а наоборот, упрочняет π -комплексы атомарной меди с ненасыщенными органическими кислотами, которые по определению при π -связывании являются электроноакцепторными лигандами.



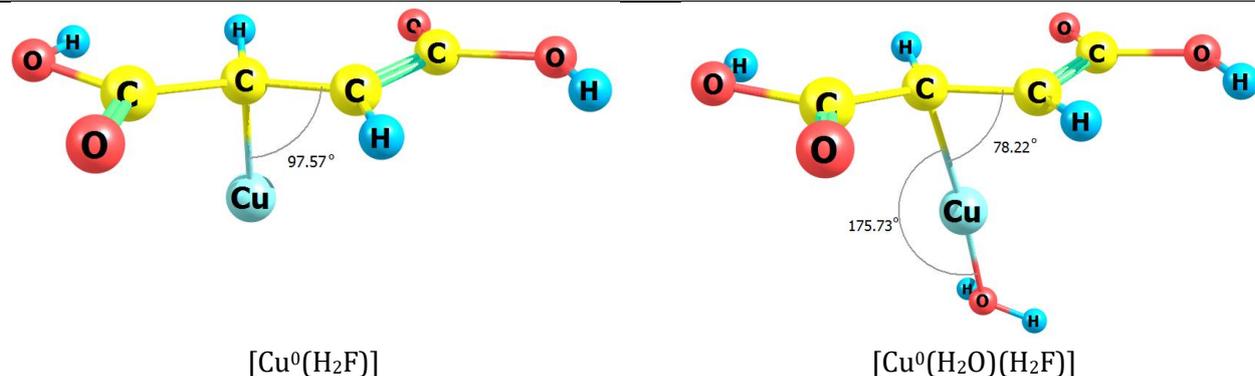


Fig. 1. Geometry of some formed complexes
Рис. 1. Геометрия некоторых образующихся комплексов

Так, согласно расчету на основании данных табл. 1 энергий образования смешанных комплексов



их величины в ряду H_2M , H_2F имеют следующие значения: -86.25 , -88.86 и -102.94 кДж/моль соответственно.

Существенно меньший выигрыш энергии наблюдается при вхождении во внутреннюю координационную сферу комплексов Cu^0 с двухосновными кислотами второй молекулы воды: для H_2M $\Delta E_r(2) = -31.58$ кДж/моль, для H_2F $\Delta E_r(2) = -33.72$ кДж/моль.

Table 1

The values of the electronic energy of the cluster (E , Eh) and the values of the charges on the Cu^0 atoms ($q(\text{Cu}^0)$, e), inner-sphere water molecules ($q(\text{H}_2\text{O})$, e), and π -ligands ($q(\text{L})$, e)

Таблица 1

Значения электронной энергии кластера (E , Хартри) и величин зарядов на атомах Cu^0 ($q(\text{Cu}^0)$, e), внутрисферных молекулах воды ($q(\text{H}_2\text{O})$, e) и π -лигандах ($q(\text{L})$, e)

№	π -clusters	$-E$	$q(\text{Cu}^0)$	$q(^1\text{H}_2\text{O})$	$q(^2\text{H}_2\text{O})$	$q(\text{L})$
1	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_5$	2289.80347	0.228	—	—	-0.229
2	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_4$	2289.83761	0.129	0.197	—	-0.327
3	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-A}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2289.73671	-0.081	0.183	—	-1.102
4	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478.41986	0.445	—	—	-0.425
5	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478.45503	0.273	0.202	—	-0.475
6	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478.46753	0.345	0.173	0.098	-0.617
7	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478.37190	0.201	0.102	—	-1.304
8	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2478.27117	-0.365	0.062	—	-1.698
9	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478.41895	0.473	—	—	-0.473
10	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478.45969	0.348	0.204	—	-0.551
11	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478.47304	0.439	0.153	0.151	-0.744
12	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	2478.33858	0.159	—	—	-1.158
13	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478.37116	0.178	0.192	—	-1.371
14	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	2478.25564	-0.294	—	—	-1.705
15	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2478.26808	-0.087	0.179	—	-2.091

Под воздействием воды закономерно уменьшается и заряд центрального атома. В акрилатных комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.099$ e, в малеинатных комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.172$ e, а в фумаратных комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.125$ e. Соответствующие изменения заряда

происходят и у π -лигандов: $\Delta q(\text{HA}) = -0.099$ e, $\Delta q(\text{H}_2\text{M}) = -0.050$ e, $\Delta q(\text{H}_2\text{F}) = -0.078$ e.

Характерно, что в комплексах с двухосновными кислотами, в которых атомы меди могут удерживать и вторую молекулу воды, под ее воздействием несколько

возрастает заряд центрального атома. Однако при этом $q(\text{Cu}^0)$ сохраняется меньшим относительно начального значения.

Особенности (dπ-рπ)-взаимодействия атомов меди с π-лигандами можно увидеть

при рассмотрении результатов расчета энергий связи отдельных атомов и величин межъядерных расстояний, представленных в табл. 2.

Table 2

The value of binding energies in Cu⁰π-complexes (E_b , kJ/mol) and internuclear distances (r_b , Å)

Таблица 2

Величины энергий связей в π-комплексах Cu⁰ (E_b , кДж/моль) и межъядерных расстояний (r_b , Å)

№	π-complex	(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 (π-НА)](H ₂ O) ₅	174.42	1.993	—	2.674	—	—
2	[Cu ⁰ (H ₂ O)(π-НА)](H ₂ O) ₄	154.12	1.958	—	2.511	158.94	—
3	[Cu ⁰ (H ₂ O)(π-A-)](H ₃ O ⁺)(H ₂ O) ₃	153.62	1.954	—	2.409	146.75	—
4	[Cu ⁰ (π-H ₂ M)](H ₂ O) ₅	117.88	2.071	—	2.544	—	—
5	[Cu ⁰ (H ₂ O)(π-H ₂ M)](H ₂ O) ₄	150.39	1.974	—	2.432	167.59	—
6	[Cu ⁰ (H ₂ O) ₂ (π-H ₂ M)](H ₂ O) ₃	135.07	2.013	—	2.362	141.29	79.91
7	[Cu ⁰ (H ₂ O)(π-НМ ⁻)](H ₃ O ⁺)(H ₂ O) ₃	150.51	1.977	—	2.395	154.94	—
8	[Cu ⁰ (H ₂ O)(π-M ²⁻)](H ₃ O ⁺) ₂ (H ₂ O) ₂	106.73	2.103	—	2.252	109.69	—
9	[Cu ⁰ (π-H ₂ F)](H ₂ O) ₅	137.95	1.994	—	2.603	—	—
10	[Cu ⁰ (H ₂ O)(π-H ₂ F)](H ₂ O) ₄	141.05	2.000	—	2.213	170.22	—
11	[Cu ⁰ (H ₂ O) ₂ (π-H ₂ F)](H ₂ O) ₃	124.04	2.067	121.04	2.099	119.16	90.45
12	[Cu ⁰ (π-HF ⁻)](H ₃ O ⁺)(H ₂ O) ₄	120.35	2.018	—	2.620	—	—
13	[Cu ⁰ (H ₂ O)(π-HF ⁻)](H ₃ O ⁺)(H ₂ O) ₃	147.71	1.973	—	2.299	160.33	—
14	[Cu ⁰ (π-F ²⁻)](H ₃ O ⁺) ₂ (H ₂ O) ₃	89.70	2.224	—	2.226	—	—
15	[Cu ⁰ (H ₂ O)(π-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

На рис. 2 представлены изображения высших занятых орбиталей типичных π-комплексов исследуемой группы: [Cu⁰(H₂O)(НА)] (рис. 2a) и [Cu⁰(H₂O)(H₂M)] (рис. 2b). Как оказалось, совместную молекулярную орбиталь атомы меди образуют только с одним атомом углерода винильного фрагмента. Это находит свое отражение в несимметричности расстояний Cu-C₁ и Cu-C₂. Наибольший дисбаланс наблюдается в акрилатных комплексах. Здесь соответствующие величины r_b равны 1.958 Å и 2.511 Å. Исключением является комплекс [Cu⁰(H₂O)₂(H₂F)], в котором реализуются две симметричные молекулярные орбитали (рис. 2c), вследствие чего r_b связей Cu-C₁ и Cu-C₂ принимают близкие между собой значения 2.067 Å и 2.099 Å. В этом комплексе наблюдается резкий рост суммарной энергии

π-связи с -137.95 до -245.08 кДж/моль. Можно было ожидать образования подобной структуры и в малеинатных комплексах, однако в силу действия стерического фактора этого не произошло. Как видно из рис. 2d, возникновению связи Cu-C₂ здесь мешает активное взаимодействие атомов кислорода карбоксильных групп.

Сопоставление энергий связи Cu-OH₂ в комплексах [Cu⁰(H₂O)] и [Cu⁰(H₂O)(L)] (поз. 2, 5, 10, 16 табл. 2) указывает на наличие синергизма во влиянии ненасыщенных органических кислот на взаимодействие атомов меди с молекулами воды. Так, если энергия связи Cu-OH₂ в комплексе [Cu⁰(H₂O)] равна -105.82 кДж/моль, то в комплексах [Cu⁰(H₂O)(L)] с НА, H₂M и H₂F она возрастает до -158.94, -167.59 и -170.22 кДж/моль соответственно.

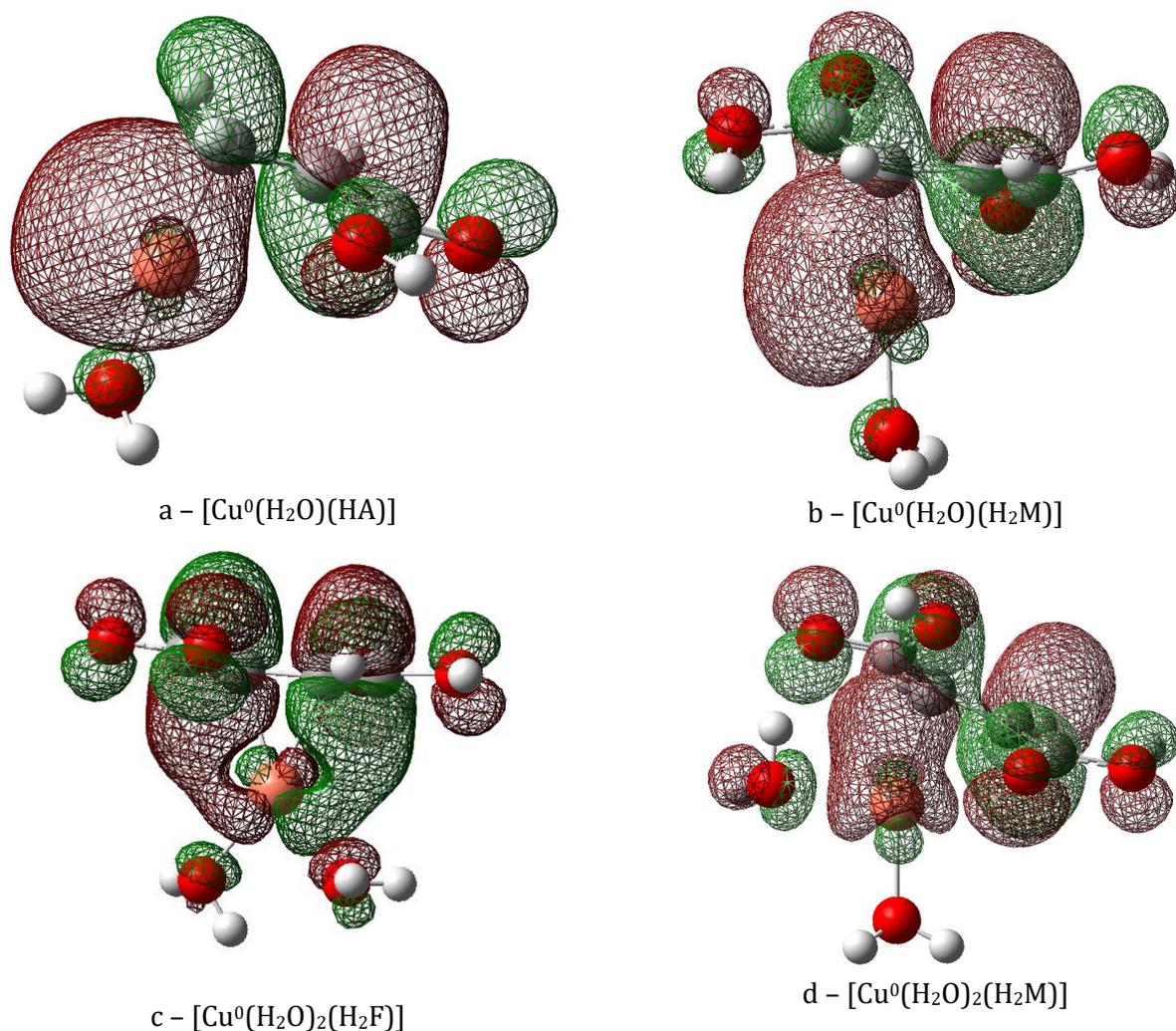


Fig. 2. Highest occupied molecular orbitals of some π -complexes of the studied group
 Рис. 2. Высшие занятые молекулярные орбитали некоторых π -комплексов исследуемой группы

Выводы

Анализ результатов квантово-химического моделирования взаимодействия атомов меди с ненасыщенными органическими кислотами в присутствии молекул воды позволил установить следующее.

1. Молекулы воды упрочняют π -комплексы атомов меди со всеми исследованными ненасыщенными кислотами. Однако в присутствии HA, а также всех ионизированных форм π -лигандов, во внутренней координационной сфере может находиться только одна молекула воды. Двухосновные кислоты способны образовывать стабильные комплексы и с двумя молекулами H_2O .

2. Всего выявлено 15 устойчивых π -комплексов, из них с молекулярными формами лигандов – 8 (две с HA и по три с H_2M и H_2F). Наиболее прочными являются комплексы $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$, $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})]$, $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$.

3. На основании топологического анализа распределения электронной плотности в узле $\text{Cu}(-\text{C}=\text{C}-)$ установлено, что только в одном случае (комплекс $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$) атомы меди образуют молекулярные орбитали с обоими атомами углерода. Во всех остальных комплексах в π -связи задействован только один атом углерода.

4. Влияние π -лигандов на энергию взаимодействия атомов меди с молекулами воды имеет синергический характер.

Bibliography

- [1] Варгалюк В. Ф. Квантово-хімічне дослідження впливу олефінових сполук на процес електровідновлення йонів Купруму / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2008. – Т. 399. – С. 183–185.
- [2] Вплив акрилової кислоти на електрокристалізацію міді з сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко, Р. С. Вовк // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2009. – Т. 17, № 3/1 – С. 35–38.

- [3] Електрохімічне формування та властивості мідних осадів, отриманих в присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, Н. В. Стець, О. С. Орленко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2011. – Т. 19, №3/1 – С. 13–17.
- [4] Вплив акрилової кислоти на властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, А. І. Щукін // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2012. – Т. 20, № 3/1. – С. 15–18.
- [5] Электроосаждение меди в присутствии π -связывающих органических соединений / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонский, О. С. Стец, А. И. Щукін // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво. – 2015. – С. 234–235.
- [6] A Pt (0) complex with cyclic (alkyl)(amino) silylene and 1, 3-divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane ligands: synthesis, molecular structure, and catalytic hydrosilylation activity / T. Iimura, N. Akasaka, T. Kosai, T. Iwamoto // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46, No. 27. – P. 8868–8874.
- [7] Neutral zero-valent s-block complexes with strong multiple bonding / M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, [at. al.] // Nature chemistry. – 2016. – Vol. 8, No. 9. – P. 890–894.
- [8] Bauza A. Regium- π vs cation- π interactions in M2 and MCl (M = Cu, Ag and Au) complexes with small aromatic systems: an ab initio study / A. Bauza, A. Frontera // Inorganics. – 2018. – Vol. 6, No. 3. – P. 64.
- [9] Влияние акрилонитрила на электродные процессы с участием катионов меди / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Крамська, А. І. Щукін // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Хімія. – 2016. – Т. 23, № 2. – P. 22–26.
- [10] Jonas K. Alkali Metal-Transition Metal π -Complexes / K. Jonas, C. Krüger // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1980. – Vol. 19, No. 7. – P. 520–537.
- [11] Wang R. Coinage-Metal Bond between [1.1.1]Propellane and M₂/MCl/MCH₃ (M = Cu, Ag, and Au) / R. Wang, S. Yang, Q. Li // Cooperativity and Substituents. Molecules. – 2019. – Vol. 24, No. 14. – P. 2601.
- [12] Isolation of Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene-Bismuthinidene Mediated by a Beryllium(0) Complex / G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benko, R. J. Gilliard // Chemistry—A European Journal. – 2019. – Vol. 25, No. 17. – P. 4335–4339.
- [13] Cu(0), O₂ and mechanical forces: A saving combination for efficient production of Cu-NHC complexes / A. Beillard, T. X. Metro, X. Bantreil, J. Martinez, F. Lamaty // Chemical science. – 2017. – Vol. 8, No. 2. – P. 1086–1089.
- [14] Simple synthesis of neutral and cationic Cu-NHC complexes / B. Liu, X. Ma, F. Wu, W. Chen // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44, No. 4. – P. 1836–1844.
- [15] Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 29, № 3. – С. 51–58.
- [16] Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et. al.] // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2016.
- [17] 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.
- [18] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, No. 7. – P. 5648–5656.
- [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, No. 785. – P. 785–789.
- [20] 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.
- [21] Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 105, N. 8. – P. 2999–3093.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.

References

- [1] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Orlenko, O.S. (2008). [Quantum-chemical study of the influence of olefinic compounds on the process of electrical reduction of copper ions]. Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Series Chemistry, 399, 183–185. (in Ukrainian).
- [2] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Orlenko, O.S., Vovk, R. S. (2009). [Influence of acrylic acid on electrocrystallization of copper from sulfuric acid solutions]. Visnyk of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 17(3/1), 35–38. (in Ukrainian).
- [3] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O.S., Shchukin, A. I. (2011). [Influence of acrylic acid on the properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions]. Visnyk of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 19(3/1), 13–17. (in Ukrainian).
- [4] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O.S., Shchukin, A. I. (2012). [Infusion of acrylic acid on the power of medium coatings, electro-saggen and sulphate-acid solutions]. Bulletin of the Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 20(3/1), 15–12. (in Ukrainian).
- [5] 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. (in Russian).
- [6] Iimura, T., Akasaka, N., Kosai, T., Iwamoto, T. (2017). A Pt(0) complex with cyclic (alkyl)(amino)silylene and 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane ligands: synthesis, molecular structure, and catalytic

- hydrosilylation activity. *Dalton Transactions*, 46(27), 8868–8874. <http://dx.doi.org/10.1039/c7dt01113j>
- [7] Braunschweig, H., Arrowsmith, M., Celik, M. A., Dellermann, T., Dewhurst, R. D., Ewing, W. C., Hammond, K., Kramer, T., Krummenacher, I., Mies, J., Radacki, K., Schuster, J. K. (2016). Neutral zero-valent s-block complexes with strong multiple bonding. *Nature chemistry*, 8(9), 890–894. <http://dx.doi.org/10.1038/NCHEM.2542>
- [8] Bauza, A., Frontera, A. (2018). Regium- π vs cation- π interactions in M_2 and MCl ($M = Cu, Ag$ and Au) complexes with small aromatic systems: an ab initio study. *Inorganics*, 6(3), 64. <http://dx.doi.org/10.3390/inorganics6030064>
- [9] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Kramaska, O. S., Shchukin, A. I. (2016). [The influence of acrylonitrile on electrode processes with the participation of copper cations]. Bulletin of the Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry, 23(2), 22–26. (in Russian). <https://doi.org/10.15421/081514>
- [10] Jonas, K., Krüger, C. (1980). Alkali Metal-Transition Metal π -Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19(7), 520–537. <https://doi.org/10.1002/anie.198005201>
- [11] Wang, R., Yang, S., Li, Q. (2019). Coinage-Metal Bond between [1.1.1]Propellane and $M_2/MCl/MCH_3$ ($M = Cu, Ag, Au$). *Cooperativity and Substituents. Molecules*, 24(14), 2601. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules24142601>
- [12] Wang, G., Freeman, L. A., Dickie, D. A., Mokrai, R., Benko, Z., Gilliard Jr, R. J. (2019). Isolation of Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene-Bismuthinidene Mediated by a Beryllium(0) Complex. *Chemistry—A European Journal*, 25(17), 4335–4339. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201900458>
- [13] Beillard, A., Metro, T. X., Bantreil, X., Martinez, J., Lamaty, F. (2017). Cu(0), O_2 and mechanical forces: A saving combination for efficient production of Cu-NHC complexes. *Chemical science*, 8(2), 1086–1089. <http://dx.doi.org/10.1039/c6sc03182j>
- [14] Liu, B., Ma, X., Wu, F., Chen, W. (2015). Simple synthesis of neutral and cationic Cu-NHC complexes. *Dalton Transactions*, 44(4), 1836–1844. <http://dx.doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- [15] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Balalaev, O. K. (2013). [Structure and properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions containing acrylic acid and acrylamide]. Ukrainian Chemical Journal, 29(3), 51–58. (in Ukrainian).
- [16] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Nakatsuji, H. (2016). *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- [17] 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>
- [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] 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)
- [21] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [22] Biegler-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.
- [23] 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>
- [24] 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)
- [25] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., Glushkov, V. N. (2019). Features of ($d\pi$ - π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>