



## 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 $\pi$ -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 (H<sub>2</sub>M), and fumaric (H<sub>2</sub>F) acids in the presence of water has been studied. It was established that water molecules, being electron-donor ligands, strengthen the (d $\pi$ -p $\pi$ )-interaction in  $\pi$ -complexes of Cu<sup>0</sup> with unsaturated organic acids. Eight stable structures with molecular forms of ligands (two with HA, three with H<sub>2</sub>M and H<sub>2</sub>F) were revealed, among which the most stable complexes are [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)(HA)], [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>M)] and [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>F)]. Topological analysis of the electron density distribution at the node Cu(-C=C-) showed that only in one case ([Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>F)]) copper atoms form molecular orbitals with both carbon atoms. In all other complexes, one carbon atom is involved in the formation of a  $\pi$ -bond. In addition, a synergistic effect of  $\pi$ -ligands on the binding energy of water molecules by copper atoms was found.

*Keywords:* copper atoms; unsaturated organic acids;  $\pi$ -complexes; quantum-chemical modeling.

### УТВОРЕННЯ $\pi$ -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 (H<sub>2</sub>M) та фумаровою (H<sub>2</sub>F) кислотами в присутності води. Встановлено, що молекули води, як електродонорні ліганди, підсилюють (d $\pi$ -p $\pi$ )-взаємодію в  $\pi$ -комплексах Cu<sup>0</sup> з ненасиченими органічними кислотами. Виявлено вісім стійких структур з молекулярними формами лігандів (дві з HA, по три з H<sub>2</sub>M та H<sub>2</sub>F), серед яких найбільш стійкими є комплекси [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)(HA)], [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>M)] та [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>F)]. Топологічний аналіз розподілу електронної густини у вузлі Cu(-C=C-) показав, що тільки в одному випадку (комплекс [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>F)]) атоми Купруму утворюють молекулярні орбіталі з обома атомами Карбону. У всіх інших комплексах в утворенні  $\pi$ -зв'язку задіяний один атом Карбону. Виявлено синергетичний ефект впливу  $\pi$ -лігандів на енергію зв'язування атомами Купруму молекул води.

*Ключові слова:* атоми Купруму; ненасичені органічні кислоти;  $\pi$ -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 $\pi$ -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 (Н<sub>2</sub>М) и фумаровой (Н<sub>2</sub>Ф) кислотами в присутствии воды. Установлено, что молекулы воды, являясь электронодонорными лигандами, усиливают (d $\pi$ -p $\pi$ )-взаимодействие в  $\pi$ -комплексах Cu<sup>0</sup> с ненасыщенными органическими кислотами. Выявлено восемь устойчивых структур с молекулярными формами лигандов (две с НА, по три с Н<sub>2</sub>М и Н<sub>2</sub>Ф), среди которых наиболее прочными являются комплексы [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)(НА)], [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Н<sub>2</sub>М)] и [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Н<sub>2</sub>Ф)]. Топологический анализ распределения электронной плотности в узле Cu(-C=C-) показал, что только в одном случае (комплекс [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Н<sub>2</sub>Ф)]) атомы меди образуют молекулярные орбитали с обоими атомами углерода. Во всех остальных комплексах в образовании  $\pi$ -связи задействован один атом углерода. Обнаружен синергетический эффект влияния  $\pi$ -лигандов на энергию связывания атомами меди молекул воды.

*Ключевые слова:* атомы меди; ненасыщенные органические кислоты;  $\pi$ -комплексы; квантово-химическое моделирование.

### Введение

Для управления структурой и свойствами медных осадков, выделяемых путем электрохимического восстановления Cu<sup>2+</sup>-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 Cu<sup>2+</sup> + 2e = Cu<sup>0</sup>. Было установлено, что определяющим фактором действия указанных веществ на электродный процесс является их способность образовывать  $\pi$ -комплексы с ионами промежуточной валентности, т. е. – с ионами Cu<sup>+</sup>. В тоже время известно, что  $\pi$ -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  $\pi$ -комплексов Cu<sup>0</sup> с акриловой (НА), малеиновой (Н<sub>2</sub>М) и фумаровой кислотами (Н<sub>2</sub>Ф) 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 Cu<sup>0</sup> и sp<sup>2</sup>-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  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$ .

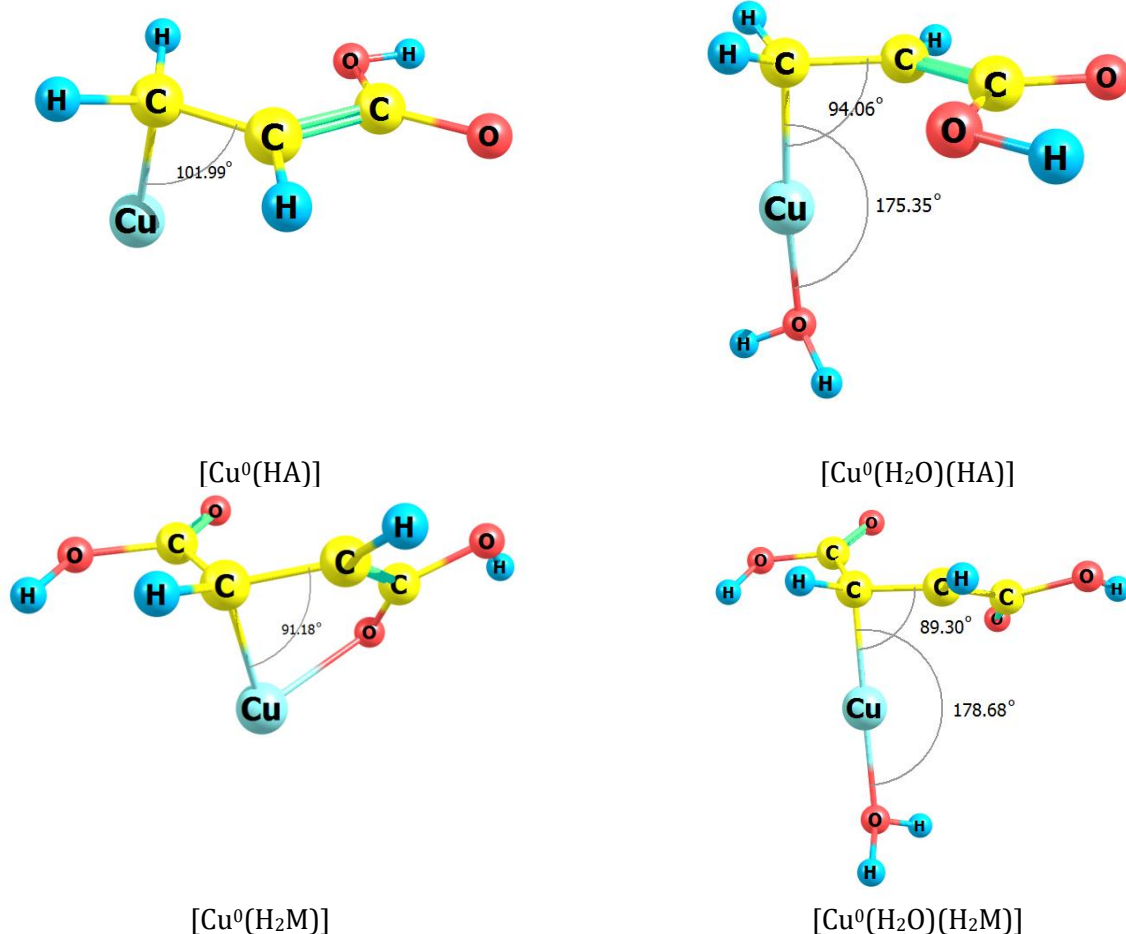
### Результаты и обсуждение

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  $\text{H}_2\text{M}$  – пять структур, три из них с молекулярной формой лиганда, с  $\text{H}_2\text{F}$  – семь структур, три из них с молекулярной формой лиганда. Для сравнения:  $\text{Cu}^+$  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  $\text{Cu}^0$ -L фрагмента. Возникающая  $\text{Cu}^0$ - $\text{OH}_2$  связь располагается практически под углом  $180^\circ$  по отношению к  $\pi$ -связи  $\text{Cu}^0$ -C.

В комплексах  $\text{Cu}^0$  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 –  $\text{H}_2\text{O}$ , не ослабляет, а наоборот, упрочняет  $\pi$ -комплексы атомарной меди с ненасыщенными органическими кислотами, которые по определению при  $\pi$ -связывании являются электроноакцепторными лигандами.



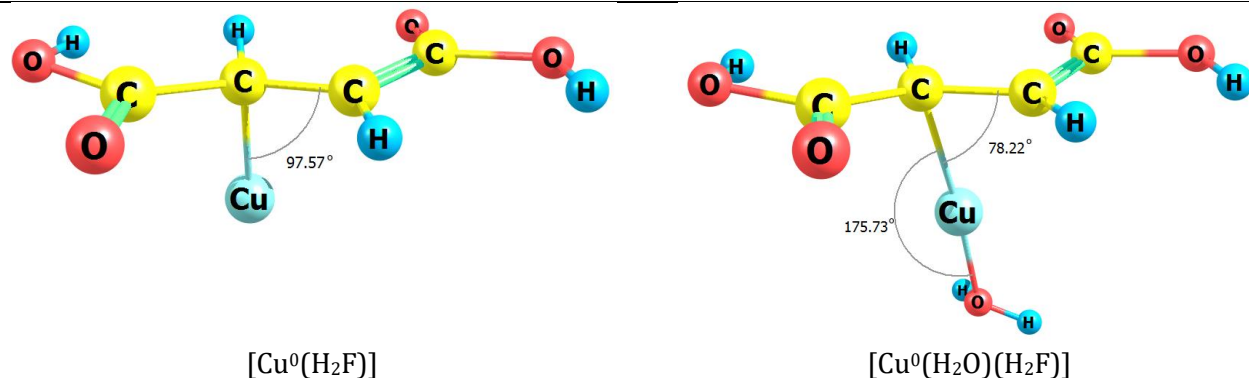
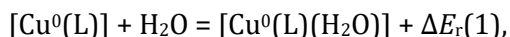
[Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>F)][Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>F)]

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 НА, H<sub>2</sub>M, H<sub>2</sub>F 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<sup>0</sup> с двухосновными кислотами второй молекулы воды: для H<sub>2</sub>M  $\Delta E_r(2) = -31.58$  кДж/моль, для H<sub>2</sub>F  $\Delta E_r(2) = -33.72$  кДж/моль.

Table 1

The values of the electronic energy of the cluster (*E*, Eh) and the values of the charges on the Cu<sup>0</sup> atoms (*q*(Cu<sup>0</sup>), *e*), inner-sphere water molecules (*q*(H<sub>2</sub>O), *e*), and π-ligands (*q*(L), *e*)

Таблица 1

Значения электронной энергии кластера (*E*, Хартри) и величин зарядов на атомах Cu<sup>0</sup> (*q*(Cu<sup>0</sup>), *e*), внутрисферных молекулах воды (*q*(H<sub>2</sub>O), *e*) и π-лигандах (*q*(L), *e*)

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

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

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

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 Cu<sup>0</sup>π-complexes ( $E_b$ , kJ/mol) and internuclear distances ( $r_b$ , Å)**

Таблица 2

**Величины энергий связей в π-комплексах Cu<sup>0</sup> ( $E_b$ , кДж/моль) и межъядерных расстояний ( $r_b$ , Å)**

№	π-complex	(Cu <sup>0</sup> -C <sub>1</sub> )		(Cu <sup>0</sup> -C <sub>2</sub> )		(H <sub>2</sub> O-Cu <sup>0</sup> )	
		- $E_b$	$r_b$	- $E_b$	$r_b$	- $E_{b,1}$	- $E_{b,2}$
1	[Cu <sup>0</sup> (π-НА)](H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	174.42	1.993	—	2.674	—	—
2	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)(π-НА)](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	154.12	1.958	—	2.511	158.94	—
3	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)(π-A-)](H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	153.62	1.954	—	2.409	146.75	—
4	[Cu <sup>0</sup> (π-H <sub>2</sub> M)](H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	117.88	2.071	—	2.544	—	—
5	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)(π-H <sub>2</sub> M)](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	150.39	1.974	—	2.432	167.59	—
6	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (π-H <sub>2</sub> M)](H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	135.07	2.013	—	2.362	141.29	79.91
7	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)(π-НМ <sup>-</sup> )](H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	150.51	1.977	—	2.395	154.94	—
8	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)(π-M <sup>2-</sup> )](H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	106.73	2.103	—	2.252	109.69	—
9	[Cu <sup>0</sup> (π-H <sub>2</sub> F)](H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	137.95	1.994	—	2.603	—	—
10	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)(π-H <sub>2</sub> F)](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	141.05	2.000	—	2.213	170.22	—
11	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (π-H <sub>2</sub> F)](H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	124.04	2.067	121.04	2.099	119.16	90.45
12	[Cu <sup>0</sup> (π-HF <sup>-</sup> )](H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	120.35	2.018	—	2.620	—	—
13	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)(π-HF <sup>-</sup> )](H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	147.71	1.973	—	2.299	160.33	—
14	[Cu <sup>0</sup> (π-F <sup>2-</sup> )](H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	89.70	2.224	—	2.226	—	—
15	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)(π-F <sup>2-</sup> )](H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	144.27	1.974	—	2.271	141.75	—
16	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O)]	—	—	—	—	105.82	—
17	[Cu <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	—	—	—	—	78.82	78.71

На рис. 2 представлены изображения высших занятых орбиталей типичных π-комплексов исследуемой группы: [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)(НА)] (рис. 2a) и [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>M)] (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-C<sub>1</sub> и Cu-C<sub>2</sub>. Наибольший дисбаланс наблюдается в акрилатных комплексах. Здесь соответствующие величины  $r_b$  равны 1.958 Å и 2.511 Å. Исключением является комплекс [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>F)], в котором реализуются две симметричные молекулярные орбитали (рис. 2c), вследствие чего  $r_b$  связей Cu-C<sub>1</sub> и Cu-C<sub>2</sub> 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-C<sub>2</sub> здесь мешает активное взаимодействие атомов кислорода карбоксильных групп.

Сопоставление энергий связи Cu-OH<sub>2</sub> в комплексах [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)] и [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)(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-OH<sub>2</sub> в комплексе [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)] равна -105.82 кДж/моль, то в комплексах [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)(L)] с НА, H<sub>2</sub>M и H<sub>2</sub>F она возрастает до -158.94, -167.59 и -170.22 кДж/моль соответственно.

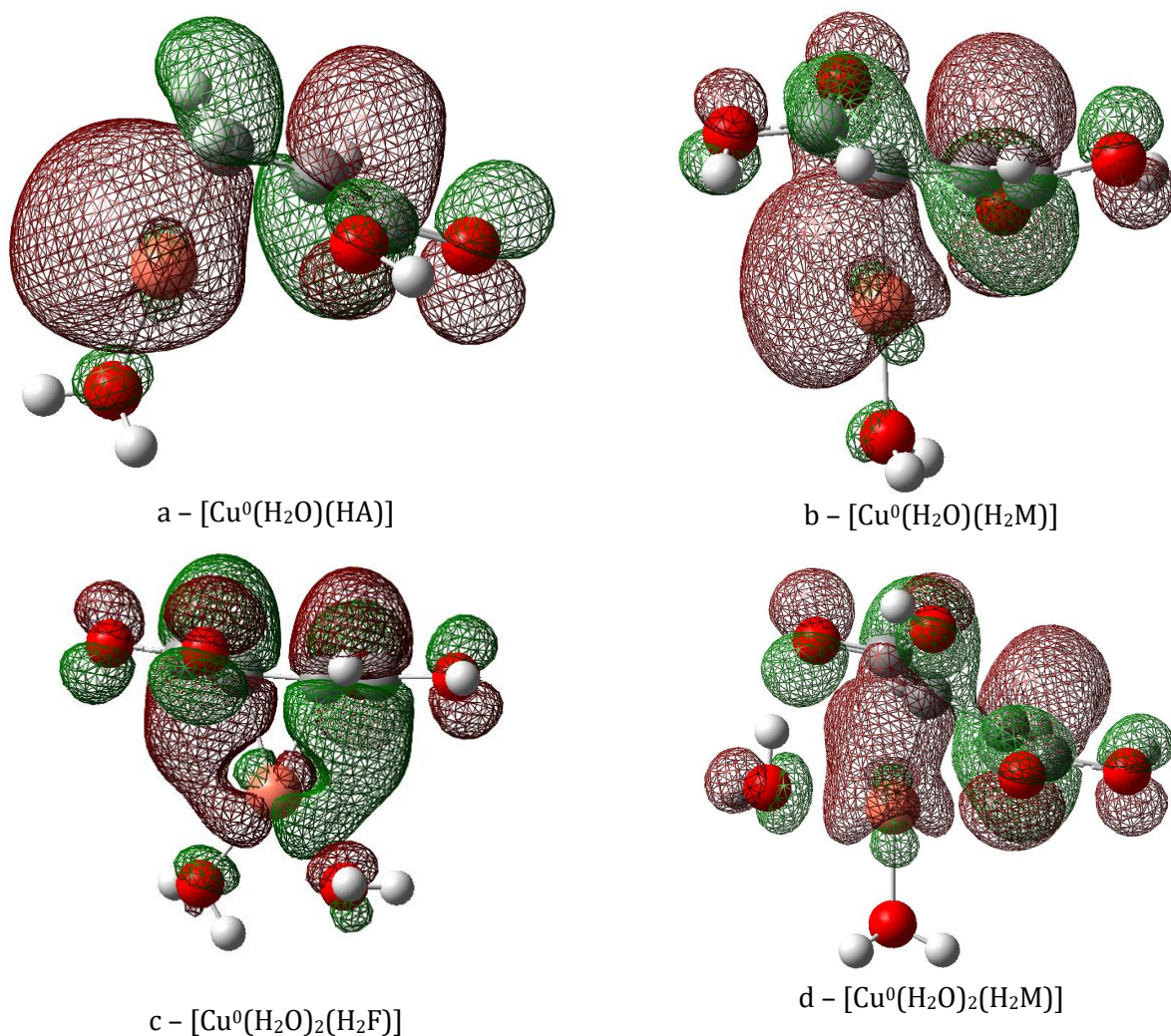


Fig. 2. Highest occupied molecular orbitals of some  $\pi$ -complexes of the studied group  
Рис. 2. Высшие занятые молекулярные орбитали некоторых  $\pi$ -комплексов исследуемой группы

### Выводы

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

1. Молекулы воды упрочняют  $\pi$ -комплексы атомов меди со всеми исследованными ненасыщенными кислотами. Однако в присутствии  $\text{HA}$ , а также всех ионизированных форм  $\pi$ -лигандов, во внутренней координационной сфере может находиться только одна молекула воды. Двухосновные кислоты способны образовывать стабильные комплексы и с двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. Всего выявлено 15 устойчивых  $\pi$ -комплексов, из них с молекулярными формами лигандов – 8 (две с  $\text{HA}$  и по три с  $\text{H}_2\text{M}$  и  $\text{H}_2\text{F}$ ). 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  $\pi$ -связи задействован только один атом углерода.

4. Влияние  $\pi$ -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 іонів 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 M<sub>2</sub>/MCl/MCH<sub>3</sub> (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), O<sub>2</sub> 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 (dπ-pπ)-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- $\pi$  vscation- $\pi$  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  $\pi$ -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  $M_2/MCl/MCH_3$  ( $M = Cu, Ag, and Au$ ). *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 ( $d\pi$ - $\pi$ )-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>