

UDC 546.05 + 546.06

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF Cu^{2+} ACIDOCHLOROCOMPLEXES CONTAINING ANIONS OF ORGANIC ACIDS

Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Polonskyi*, Yuliia D. Kurasova
Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine
 Received 3 March 2022; accepted 30 March 2022; available online 27 April 2022

Abstract

The results of quantum-chemical modeling of complex structures that can form from Cu^{2+} aqua complexes, chloride ions, and anions of organic acids (malonic, succinic, maleic, fumaric, formic, acetic, propionic, butanoic, and acrylic) are considered. It is shown that the series of organic acids under study forms two linear correlation dependences of pK of Cu^{2+} monosubstituted acidoaquacomplexes on the effective charge of the central atom. One correlation is related to anions of monobasic acids, and the other is related to anions of dibasic acids. Using the parameters of the corresponding pK, $z^*(\text{Cu}^{2+})$ dependence and the results of calculation of $z^*(\text{Cu}^{2+})$ made it possible to determine the pK value for Cu^{2+} acrylate complexes, equal to 1.778, information about which is not available in the literature. The degree of change in the effective charge of Cu^{2+} ions in the $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$ complexes was used to estimate the electron donation power of the ligands: anions of organic acids (-51.95 %) > Cl^- (-47.75 %) > H_2O (-21.45 %). However, in polyligand aquacomplexes, due to the formation of the bidentate hydrate $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$, anions of organic acids are inferior to chloride ions. With the introduction of chlorine anions into the inner coordination sphere of the Cu^{2+} aqua complexes monosubstituted by organic acid anions, a regular weakening of the Cu^{2+} -L bonds is observed. The degree of decrease in $E_b(\text{Cu}^{2+}\text{-L})$ depends on the nature of the organic acid. For saturated structures, ΔE_b is in the range of 2-8 kJ/mol; for unsaturated structures, it reaches 20 kJ/mol. The energy of the reaction of substitution of water molecules in Cu^{2+} acidoaquacomplexes by chlorine anions also changes synchronously (from -4 to -30 kJ/mol).

Keywords: Cu^{2+} complexes; Cl^- ; anions of organic acids; electronic structure; quantum chemical modeling.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АЦИДОХЛОРОКОМПЛЕКСІВ Cu^{2+} , ЩО МІСТЯТЬ АНІОНИ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Віктор Ф. Варгалюк, Володимир А. Полонський, Юлія Д. Курасова

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

Анотація

Розглядаються результати квантово-хімічного моделювання комплексних структур, які можуть утворюватися з аквакомплексів Cu^{2+} , хлорид-іонів та аніонів органічних кислот (малонова, бурштинова, малеїнова, фумарова, мурашина, оцтова, пропіонова, бутанова, акрилова). Показано, що досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві лінійні кореляційні залежності pK монозаміщених ацидоаквакомплексів Cu^{2+} від ефективного заряду центрального атома. Одна відноситься до аніонів одноосновних кислот, інша – до аніонів двоосновних кислот. Використання параметрів відповідної pK, $z^*(\text{Cu}^{2+})$ -залежності та результатів розрахунку $z^*(\text{Cu}^{2+})$ дозволило визначити значення pK для акрилатних комплексів Cu^{2+} , що дорівнює 1.778, відомості щодо якої у літературі відсутні. За ступенем зміни ефективного заряду іонів Cu^{2+} у комплексах $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$ оцінено електронодонорність лігандів: аніони органічних кислот (-51.95 %) > Cl^- (-47.75 %) > H_2O (-21.45 %). Однак, у полілігандних аквакомплексах за рахунок утворення гідрату $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ аніони органічних кислот поступають хлорид-іонам. За умови введення аніонів хлору у внутрішню координаційну сферу монозаміщених аніонами органічних кислот аквакомплексу Cu^{2+} спостерігається закономірне послаблення зв'язків Cu^{2+} -L. Ступінь зменшення $E_b(\text{Cu}^{2+}\text{-L})$ залежить від природи органічної кислоти. Для насичених структур ΔE_b знаходиться в інтервалі 2-8 кДж/моль, для ненасичених – досягає 20 кДж/моль. Синхронно змінюється і енергетика реакції заміщення молекул води в ацидоаквакомплексі Cu^{2+} аніонами хлору (з -4 до -30 кДж/моль). Це, а так само й те, що енергетичний ефект реакції приєднання Cl^- до ацидоаквакомплексів Cu^{2+} з ненасиченими аніонами є ще більшим, досягаючи -62 кДж/моль у присутності фумарат-іонів, створює сприятливі початкові умови для синтезу змішаних ацидохлорокомплексів Cu^{2+} , які містять аніони ненасичених кислот. У розчинах насичених кислот очікується утворення тільки комплексів вигляду $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})]$.

Ключові слова: комплекси Cu^{2+} ; Cl^- ; аніони органічних кислот; електронна будова; квантово-хімічне моделювання.

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

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/jchemtech.v30i1.253575

Вступ

Інтерес до ацидокомплексів купруму обумовлений їхньою здатністю виявляти бактерицидні властивості [1–3] та, за рахунок низької вартості, конкурувати з відповідними препаратами на основі срібла. Однак висока лабільність ацидокомплексів купруму обмежує можливість практичного використання цих сполук в об'єктах, що допускають контакт із водою.

Для вирішення зазначеної проблеми доцільно доповнити ацидокомплекси купруму аніонами хлору, здатними за рахунок своєї полідентатності формувати стійкі поліядерні структури [4–7].

При цьому слід мати на увазі, що якщо цільовим продуктом є гетеролігандні комплексні сполуки типу $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{L}_2)]$, то дуже велика ймовірність того, що в процесі синтезу замість них утворюватиметься суміш більш простих форм $[\text{Cu}(\text{L}_1)]$ та $[\text{Cu}(\text{L}_2)]$, внаслідок негативної взаємодії різних за природою лігандів у межах однієї координаційної сфери.

У цій роботі проведено теоретичне моделювання комплексних структур, які можуть утворюватися у водних розчинах з аквакомплексів Cu^{2+} , хлорид-іонів та аніонів органічних кислот з метою виявлення стійких у водному середовищі ацидохлорокомплексів Cu^{2+} , які є прекурсорами відповідних сполук одновалентного купруму.

У якості органічних кислот використовувались їх двоосновні та одноосновні представники: малонова (H_2Mal), бурштинова (H_2Sc), малеїнова (H_2M), фумарова (H_2F), мурашина (HFor), оцтова (HAc), пропіонова (HPr), бутанова (HBut), акрилова (HA). Додатковим фактором варіативності була природа вуглеводневого ланцюжка: насичений та ненасичений варіанти.

Методика розрахунків

Оптимізація комплексів та лігандів проводилася за допомогою програми Gaussian 09 [8]. Топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(r)$ проводили методом QTAIM [9] за допомогою програми AIM2000 [10]. Базисні набори для різних атомів у системах розрізнялися. Для багатоелектронного атома Купруму використовували повноелектронний базисний набір Wachters+f [11], доцільність чого була доведена в роботах [12–14]. Для атомів Карбону, Оксигену, Гідрогену та Хлору

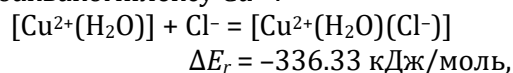
використовували базисний набір 6-311G(d, p). Розрахунки проводили на DFT-рівні з використанням функціоналу B3LYP [15]. Водне середовище враховували за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [16; 17]. Енергії внутрішньомолекулярних контактів розраховувалися за формулою Еспінози [18]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія між'ядерної взаємодії (а. е.), $v(r)$ – густина потенційної енергії у відповідній критичній точці. Розрахунок повної електронної енергії проводили з урахуванням енергії нульових коливань [19; 20]. Енергетичний ефект реакції (ΔE_r) розраховувався як різниця електронних енергій систем (E), що беруть участь у реакції. Значення енергетичного ефекту реакції перераховували за формулою 1 Хартрі (H) = 2625.5 кДж/моль. Цей коефіцієнт перерахунку використовували і для E_b . Для можливості порівнювати об'єкти між собою підтримувалася однакова кількість атомів у системі, що можливе тільки для кластерів з одним конкретним органічним лігандом.

Як базовий формат комплексів обрано пенталігандну структуру, характерну для комплексів Cu^{2+} .

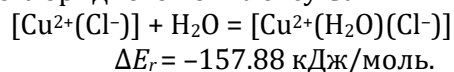
Результати та їх обговорення

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

Їх комплект був доповнений кластером $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}^-)$ для визначення енергетичних параметрів реакції приєднання окремо молекул H_2O та аніонів Cl^- до іону Cu^{2+} . Різницею кластерних систем № 6 та № 4 (табл. 1) є реакція приєднання Cl^- до моноаквакомплексу Cu^{2+} :



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



Зпівставлення отриманих енергетичних ефектів свідчить про значно більшу електронодонорність аніонів хлору в порівнянні з водою. Це проявляється й у ступені зменшення ефективного заряду центрального атома під дією ліганду. Величина $z^*(\text{Cu}^{2+})$ у присутності аніону Cl^-

дорівнює 1.045 (кластер № 5), а у присутності молекули H₂O 1.571 (кластер № 6).

Гістограма рис. 1 демонструє характер покрової зміни енергетичного ефекту реакції приєднання молекул води до

хлорокомплексу Cu²⁺. Зменшення ΔE_r, що спостерігається, закономірно корелює зі зміною z*(Cu²⁺), E_b(Cu-Cl) і E_b(Cu-OH₂) (табл. 1).

Table 1

**Results of quantum-chemical modeling of clusters
[Cu²⁺(Cl)(H₂O)_n](4-n)H₂O and [Cu²⁺(Cl)(L)(H₂O)₃](H₂O), as well as auxiliary systems**

Таблиця 1

**Результати квантово-хімічного моделювання кластерів
[Cu²⁺(Cl)(H₂O)_n](4-n)H₂O и [Cu²⁺(Cl)(L)(H₂O)₃](H₂O), а також допоміжних систем**

№	Clusters	E, H	z*(Cu ²⁺)	E _b , kJ/mol		
				(Cu-Cl)	(Cu-OH ₂)	(Cu-L)
1	[Cu ²⁺ (H ₂ O) ₄ (Cl)]	-2406.3749	0.762	-108.38	-113.11	—
2	[Cu ²⁺ (H ₂ O) ₃ (Cl)](H ₂ O)	-2406.3583	0.791	-114.62	-140.89	—
3	[Cu ²⁺ (H ₂ O) ₂ (Cl)](H ₂ O) ₂	-2406.3240	0.870	-122.07	-176.95	—
4	[Cu ²⁺ (H ₂ O)(Cl)](H ₂ O) ₃	-2406.2829	0.885	-172.55	-199.63	—
5	[Cu ²⁺ (Cl)](H ₂ O) ₄	-2406.2227	1.045	-179.85	—	—
6	[Cu ²⁺ (H ₂ O)](H ₂ O) ₃ Cl	-2406.1548	1.571	—	-240.81	—
7	[Cu ²⁺ (A ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2673.1355	0.793	—	-115.58	-176.82
8	[Cu ²⁺ (A ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₄]	-2673.1508	0.622	-92.75	-80.22	-153.08
9	[Cu ²⁺ (A ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2673.1407	0.677	-93.18	-101.65	-162.34
10	[Cu ²⁺ (HM ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2861.7458	0.785	—	-115.46	-175.29
11	[Cu ²⁺ (HM ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₄]	-2861.7609	0.633	-92.92	-81.01	-149.84
12	[Cu ²⁺ (HM ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2861.7543	0.672	-97.64	-108.60	-151.46
13	[Cu ²⁺ (HF ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2861.7458	0.804	—	-117.30	-171.26
14	[Cu ²⁺ (HF ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₄]	-2861.7694	0.633	-93.22	-81.08	-150.09
15	[Cu ²⁺ (HF ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2861.7564	0.672	-99.09	-106.92	-149.38
16	[Cu ²⁺ (HSc ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2862.9621	0.792	—	-116.47	-172.55
17	[Cu ²⁺ (HSc ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2862.9647	0.728	-57.17	-140.19	-170.04
18	[Cu ²⁺ (HMalon ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2823.6614	0.794	—	-117.16	-173.12
19	[Cu ²⁺ (HMalon ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2823.6642	0.728	-57.30	-124.70	-168.05
20	[Cu ²⁺ (Ac ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2635.0514	0.795	—	-115.65	-175.80
21	[Cu ²⁺ (Ac ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2635.0534	0.721	-54.78	-125.23	-168.34
22	[Cu ²⁺ (Pr ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2674.3479	0.787	—	-116.38	-175.80
23	[Cu ²⁺ (Pr ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2674.3493	0.727	-56.87	-124.88	-168.28
24	[Cu ²⁺ (For ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2595.7425	0.799	—	-115.67	-171.69
25	[Cu ²⁺ (For ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2595.7454	0.728	-56.72	-124.82	-164.88
26	[Cu ²⁺ (But ⁻)(H ₂ O) ₄](Cl)	-2713.6434	0.788	—	-103.32	-176.99
27	[Cu ²⁺ (But ⁻)(Cl)(H ₂ O) ₃](H ₂ O)	-2713.6449	0.724	-56.30	-124.81	-168.93

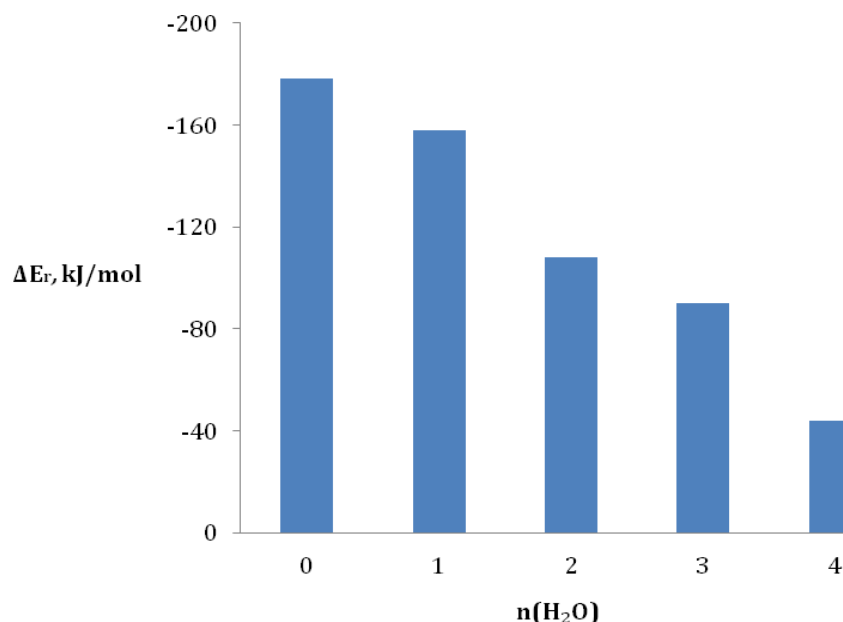


Fig. 1. Histogram of the stepwise change in the energy effect of the addition of water molecules to Cu²⁺ chlorocomplexes

Рис. 1. Гістограма покрокової зміни енергетичного ефекту приєднання молекул води до хлорокомплексів Cu²⁺

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

ацидоаквакомплексів Cu²⁺ (рис. 2). Тому при аналізі полілігандних структур необхідно брати до уваги не індивідуальні параметри аніонів органічних кислот, а виходити з того, що вони впливають на центральний атом у парі з молекулою води. З табл. 2b видно, що бідентатні фрагменти -COO⁻...НОН по електронодонорності поступаються хлорид-іонами в парі з H₂O. Тут Δz*(Cu²⁺) в ацидоаквакомплексах на 6-7 % менше від відповідної величини у хлороаквакомплексах Cu²⁺.

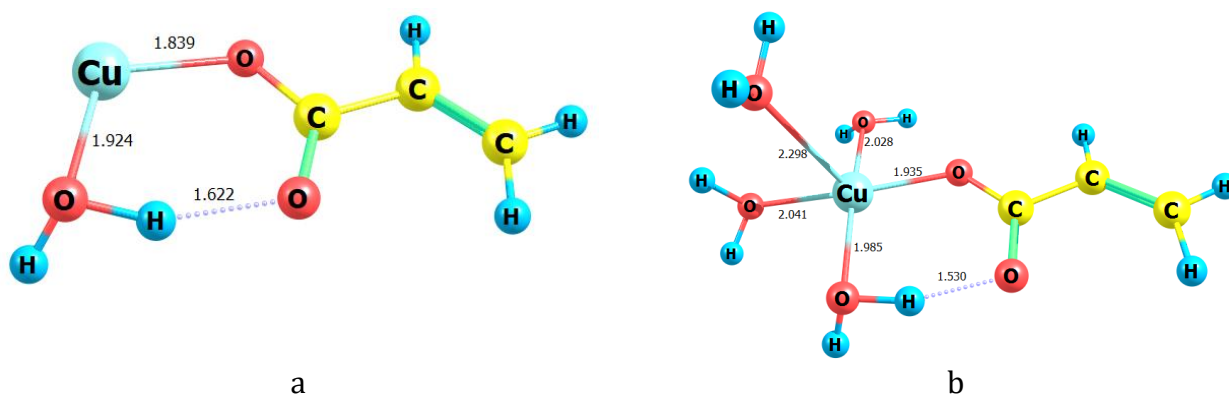


Fig. 2. Structure of [Cu²⁺(H₂O)(A⁻)] (a) and [Cu²⁺(H₂O)₄(A⁻)] (b) complexes

Рис. 2. Структура комплексів [Cu²⁺(H₂O)(A⁻)] (a) и [Cu²⁺(H₂O)₄(A⁻)] (b)

У багатолігандних комплексах (n > 3) через електронне насичення центрального атома вплив електронодонорності лігандів значною мірою нівелюється. Так, при переході від ацидокомплексів [Cu²⁺(H₂O)₄(L)] (кластери 7, 10, 13, 16, 18, 20, 22, 24, 26 табл. 1) до

хлорокомплексів [Cu²⁺(H₂O)₄(Cl⁻)] (кластер 1 табл. 1) величина z*(Cu²⁺) зменшується в середньому на 0.03 e, тобто відхилення Δz*(Cu²⁺) тут становить всього -1.5% (табл. 2с).

The degree of change in the effective charge of Cu^{2+} ions in characteristic representatives of the $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$ (a), $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$ (b) and $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})]$ (c) complexes

Таблиця 2

Ступінь зміни ефективного заряду іонів Cu^{2+} у характерних представниках комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$ (a), $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$ (b) и $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})]$ (c)

(a)						
L	H_2O	Cl^-	Pr^-	A^-	HM^-	HSc^-
$\Delta z^*(\text{Cu}^{2+}), \%$	-21.45	-47.75	-52.05	-51.90	-52.00	-51.0

(b)					
L	Cl^-	Pr^-	A^-	HM^-	HSc^-
$\Delta z^*(\text{Cu}^{2+}), \%$	-55.75	-49.15	-49.00	-49.25	-48.90

(c)					
L	Cl^-	Pr^-	A^-	HM^-	HSc^-
$\Delta z^*(\text{Cu}^{2+}), \%$	-61.90	-60.65	-60.35	-60.40	-60.75

Вкрай малі флуктуації $z^*(\text{Cu}^{2+})$ вказують на незначний вплив природи досліджуваного нами ряду кислот на електронодонорність – COO^- -груп, задіяних в утворенні зв'язків Cu-L в пенталігандних моноацидоаквакомплексах Cu^{2+} . Проте, навіть дуже малі зміни $z^*(\text{Cu}^{2+})$ у присутності аніонів органічних кислот, може бути джерелом корисної інформації. У роботі [23] ми на прикладі широкого ряду монозаміщених аквакомплексів Co^{2+} показали, що інтенсивність взаємодії лігандів з іонами металу комплексоутворювача синхронно відображається на величинах ефективного заряду центрального атома та констант стійкості комплексів (K). Виявлені кореляційні залежності між pK та $z^*(\text{Cu}^{2+})$

дозволяють визначати значення K на підставі теоретичних розрахунків $z^*(\text{Cu}^{2+})$ у межах гомологічного ряду лігандів.

На рис. 3 видно, що досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві кореляційні серії: одна – це комплекси Cu^{2+} з однозарядними аніонами двоосновних кислот (HM^- , F^- , HSc^- , HMal^-), інша – це відповідні комплекси з аніонами одноосновних кислот (Ac^- , Pr^- , But^- , For^-). Наявність тут двох кореляційних серій при незмінності природи донорного атома у лігандів ймовірно обумовлено утворенням другою $-\text{COOH}$ групою двоосновних аніонів водневих зв'язків з внутрішньосферними молекулами води.

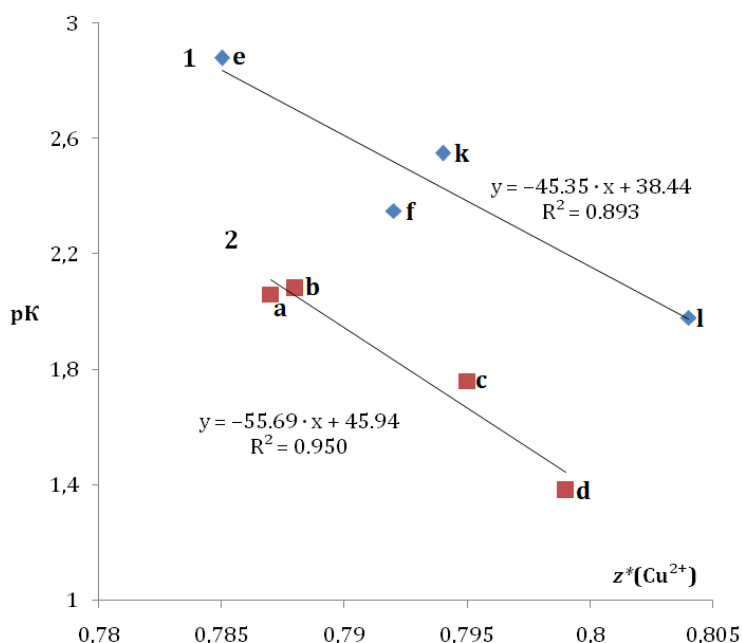


Fig. 3. pK , $z^*(\text{Cu}^{2+})$ – dependencies for the studied ligands. The stability constants of Cu^{2+} monoligand complexes were taken from the following sources: a – Pr^- [24], b – But^- [24], c – Ac^- [25], d – For^- [25], e – HM^- [26], f – HSc^- [27], k – HMal^- [28], l – HF^- [29]

Рис. 3. pK , $z^*(\text{Cu}^{2+})$ – залежність для досліджуваних лігандів. Значення констант стійкості монолігандних комплексів Cu^{2+} взято з таких джерел: а – Pr^- [24], б – But^- [24], с – Ac^- [25], д – For^- [25], е – HM^- [26], ф – HSc^- [27], к – HMal^- [28], л – HF^- [29]

Внаслідок такої взаємодії відбувається відтягування з центрального атома електронної густини, і, відповідно, – збільшення $z^*(\text{Cu}^{2+})$.

Скориставшись параметрами кореляційної залежності ($pK = -55,69 \cdot z^*(\text{Cu}^{2+}) + 45,94$) для одноосновних аніонів (крива 2 рис. 3), ми визначили константу стійкості акрилатних комплексів Cu^{2+} : $K = 0,01667$ ($pK = -55,69 \cdot 0,793 + 45,94 = 1,778$), відомості про яку відсутні. У літературі [30; 31] є кількісна інформація лише про комплекси Cu^{2+} з поліакрилатами. Ймовірно, схильність до полімеризації акрилової кислоти перешкоджає експериментальному визначенню K .

Ситуація з впливом лігандів на $z^*(\text{Cu}^{2+})$ стає принципово іншою у змішаних ацидохлорокомплексах $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$. У цих комплексах $z^*(\text{Cu}^{2+})$ у присутності аніонів насичених кислот практично не змінюється і

має один рівень: $0,725 \pm 0,4 \%$, а в присутності аніонів ненасичених кислот – інший: $0,674 \pm 0,4 \%$.

Диференціація за ознакою «аніони насиченої кислоти – аніони ненасиченої кислоти» проявляється тут і у змінах величин енергій зв'язування $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ та $E_b(\text{Cu}-\text{L})$. Так, значення $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ у комплексах з аніонами насичених кислот становить $55 \pm 2 \%$ кДж/моль, стаючи майже двічі більше ($95 \pm 2 \%$ кДж/моль) у присутності аніонів ненасичених кислот. Введення хлорид іонів в ацидоаквакомплекси Cu^{2+} незначно впливає на енергію зв'язку $\text{Cu}-\text{L}$ у разі аніонів насичених кислот ($\Delta E_b(\text{Cu}-\text{L})$ знаходиться в інтервалі 2–8 кДж/моль), помітно зменшуючи $E_b(\text{Cu}-\text{L})$ у разі аніонів ненасичених кислот: у акрилатних – на 14,48 кДж/моль, фумаратних – на 21,88 кДж/моль, у малеїнатних – на 23,83 кДж/моль (табл. 3).

Table 3

Influence of the nature of anions of organic acids on the energetics of the reaction of formation of Cu^{2+} acidochloroqua complexes and $\text{Cu}^{2+}-\text{L}$ bonds

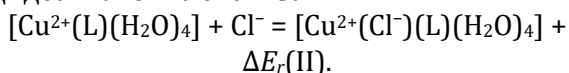
Таблиця 3

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

Anions of unsaturated acids						
L	A ⁻	HM ⁻	HF ⁻			
$\Delta E_r(\text{I}), \text{kJ/mol}$	-13.75	-22.32	-27.86			
$\Delta E_r(\text{II}), \text{kJ/mol}$	-40.37	-39.68	-62.00			
$\Delta E_b(\text{Cu}^{2+}-\text{L}), \text{kJ/mol}$	14.48	23.83	21.8			
Anions of saturated acids						
L	Ac ⁻	Pr ⁻	But ⁻	For ⁻	HSc ⁻	HMal ⁻
$\Delta E_r(\text{I}), \text{kJ/mol}$	-5.25	-4.02	-3.58	-7.69	-6.93	-7.51
$\Delta E_b(\text{Cu}^{2+}-\text{L}), \text{kJ/mol}$	7.46	7.52	8.06	6.81	2.51	5.07

Характерно, що енергетичний ефект реакції заміщення молекули води на аніон Cl^- $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4] + \text{Cl}^- = [\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] + \text{H}_2\text{O} + \Delta E_r(\text{I})$

дуже незначний для комплексів з аніонами насичених кислот, складаючи одиниці кДж/моль, тоді як у присутності аніонів ненасичених кислот $E_r(\text{I})$ вимірюється десятками кДж/моль (табл. 3). Ще більш енергетично вигідною для цього типу аніонів є реакція приєднання хлорид-іонів до ацидоаквакомплексів Cu^{2+} :



Звідси випливає, що у водних розчинах, через відсутність енергетичної переваги, утворення змішаних ацидохлорокомплексів Cu^{2+} , що містять аніони насичених кислот, є малоїмовірним. Тут, при одночасному впливі аніонів хлору та органічних кислот на однорідні аквакомплекси Cu^{2+} , вигідніше

утворюватися індивідуальним монозаміщеним комплексам $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$. І навпаки, – комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$ з аніонами ненасичених кислот будуть домінуючою формою.

Висновки

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

1. Досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві лінійні кореляційні залежності pK монозаміщених ацидоаквакомплексів Cu^{2+} від ефективного заряду центрального атома. Одна відноситься до аніонів одноосновних кислот, інша – до аніонів двоосновних кислот. З використанням параметрів відповідної pK , $z^*(\text{Cu}^{2+})$ -залежності та результатів розрахунку $z^*(\text{Cu}^{2+})$ визначено значення pK для

акрилатних комплексів Cu^{2+} , що дорівнює 1.778, відомості про яку у літературі відсутні.

2. За своєю електронодонорністю, яку можна оцінити за ступенем зміни ефективного заряду іонів Cu^{2+} у комплексах $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$, ліганди, що розглядаються, співвідносяться наступним чином: аніони органічних кислот (-51.95%) $>$ Cl^- (-47.75%) $>$ H_2O (-21.45%). Однак, у полілігандних комплексах за рахунок утворення бідентатного гідрату $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ аніони органічних кислот поступаються хлорид-іонам.

3. Введення аніонів хлору у внутрішню координаційну сферу монозаміщених аніонами органічних кислот аквакомплексів Cu^{2+} призводить до закономірного послаблення зв'язків $\text{Cu}^{2+}-\text{L}$. Ступінь

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

References

- [1] Abbas, S. Y., Basyouni, W. M., & El-Bayouki, K. A. (2018). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of 5-(aryloxy) salicylaldehydes and their copper (II) complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(2), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aoc.4032>
- [2] Didenko, NA, & Ransky, AP (2018). Growth regulatory activity of copper (II) complexes with some thioamides. *Bulletin of Vinnytsia Polytechnic Institute*, 4, 28–35.
- [3] 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>
- [4] Fedorchuk, A. A., Slyvka, Y. I., Goresnik, E. A., Kityk, I. V., Czaja, P., & Mys'kiv, M. G. (2018). Crystal structure and NLO properties of the novel tetranuclear copper (I) chloride π -complex with 3-allyl-2-(allylimino)-1, 3-thiazolidin-4-one. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 644–649. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.017>
- [5] Slyvka, Y. I., Ardan, B. R., & Mys'kiv, 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>
- [6] Hordiichuk, R., Slyvka, Y. I., Kinzhubalo, V. V., Goresnik, E. A., Bednarchuk, T. J., Bednarchuk, O., ... & Mys'kiv, M. G. (2019). Construction of heterometallic and mixed-valence copper (I/II) chloride π -complexes with 1, 2, 4-triazole allyl-derivative. *Inorganica Chimica Acta*, 495, 119012. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119012>
- [7] Jaafar, A., Fix-Tailler, A., Mansour, N., Allain, M., Shebaby, W. N., Faour, W. H., ... & Ibrahim, G. (2020). Synthesis, characterization, antifungal and antibacterial activities evaluation of copper (II), zinc (II) and cadmium (II) chloride and bromide complexes with new (E)-1-(3, 4-dimethoxybenzylidene)-4-methylthiosemicarbazone ligand. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(12), e5988. <https://doi.org/10.1002/aoc.5988>
- [8] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Cioslowski, D. J. (2010). Fox Gaussian 09, Revision C. 01. *Gaussian Inc.*
- [9] Cortés-Guzmán, F., & Bader, R. F. (2005). Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(5–6), 633–662. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.08.022>
- [10] 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.
- [11] 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>
- [12] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., & Glushkov, V. N. (2019). Features of (d π -p 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>
- [13] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A. (2020). Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(2), 153–116. <http://dx.doi.org/10.15421/082016>
- [14] Vargalyuk, V., Okovytyy, S., Polonsky, V., Kramka, 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>
- [15] 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>
- [16] 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)
- [17] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>

- [18] 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)
- [19] Mirzaeva, I. V., Kozlova, S. G., & Krisyuk, V. V. (2021). Quantum Chemical Study of the stability of Copper-Palladium complexes in the gas phase. *Journal of Structural Chemistry*, 62(1), 9-18. <https://doi.org/10.1134/S0022476621010029>
- [20] Faraji, S., Wang, B., Valencia, H. O., & Frapper, G. (2021). Computational discovery of two-dimensional copper chalcogenides CuX (X = S, Se, Te). *Physical Review Materials*, 5(12), 124007.
- [21] Zhang, Y. Y., Wang, M. J., Chang, C. R., Xu, K. Z., Ma, H. X., & Zhao, F. Q. (2018). A DFT study on the enthalpies of thermite reactions and enthalpies of formation of metal composite oxide. *Chemical Physics*, 507, 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.04.004>
- [22] Ying, L. I., Niu, S. L., Wang, Y. Z., Han, K. H., Zhou, W. B., & Jun, W. A. N. G. (2021). Mechanism of N₂O reduction by biomass gasification gas reburning. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49(10), 1435-1443. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60092-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60092-0)
- [23] Vargalyuk, V. F., Borschevich, A. O., Borschevich, L. V., & Serediuk, V. A. (2017). Quantum-chemical analysis of formation reactions of Co²⁺ complexes. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*, 25(1), 15-20. <https://doi.org/10.15421/081703>
- [24] Hume, D. N. (1979). Stability constants of metal-ion complexes. Part B: Organic ligands, (IUPAC chemical data series-no. 22): *DD Perrin, Pergamon Press, Oxford/New York*, 1979, 1263.
- [25] Bunting, J. W., & Thong, K. M. (1970). Stability constants for some 1:1 metal-carboxylate complexes. *Canadian Journal of Chemistry*, 48(11), 1654-1656. <https://doi.org/10.1139/v70-273>
- [26] Arena, G., Cali, R., Cucinotta, V., Grasso, M., Musumeci, S., Rizzarelli, E., ... & Siracusa, G. (1980). Formation and stability of mixed complexes of copper (II) ion and o-phenylenediamine with some mono-, bi-, and tridentate ligands in aqueous solution. *Transition Metal Chemistry*, 5(1), 30-35. <https://doi.org/10.1007/BF01396862>
- [27] Orlova, T. D., Katrovtseva, A. V., Bychkova, S. A., & Fam, T. L. (2011). The thermodynamic characteristics of formation of Copper(II) ion complexes with carboxylic acids in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 85(2), 275-279. <https://doi.org/10.1134/S0036024411020269>
- [28] Morimoto, J. Y., & DeGraff, B. A. (1975). Photochemistry of copper complexes. Copper (II) malonate system. *The Journal of Physical Chemistry*, 79(4), 326-331. <https://doi.org/10.1021/j100571a008>
- [29] Bychkova, S., Vatrovtseva, K., Kozlovsky, E., Tukumova, N., & Sharnin, V. (2005). Study of the complexing properties of dicarboxylic acids with copper(II) ions. *In Chugaev Conference on Coordination Chemistry*, 95.
- [30] Gregor, H. P., Luttinger, L. B., & Loebel, E. M. (1955). Metal-polyelectrolyte complexes. I. The polyacrylic acid-copper complex. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(1), 34-39. <https://doi.org/10.1021/j150523a011>
- [31] Oliynyk, L., Oksana, M., Bernatska, N., & Komarenska, Z. (2021). Investigation the Process Interaction of the Copper Ions (II) with Polyacryl Acid. *Petroleum & Coal*, 63(4), 946-952.