

UDC 621.892.31

## QUANTUM CHEMICAL MODELING OF AQUACHLOROCOMPLEXES OF Cu<sup>+</sup> WITH ACRYLIC, MALEIC AND FUMARIC ACIDS

Yuliia D. Kurasova, Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Polonskyi

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

Received 17 October 2022; accepted 22 December 2022; available online 26 January 2023

### Abstract

The laws of the combined action of  $\sigma$ - and  $\pi$ -ligands on the electronic structure and thermodynamic parameters of Cu<sup>+</sup> acidoaquachlorocomplexes were investigated using the method of quantum chemical modeling. It was found that anhydrous chloride complexes with molecules of unsaturated organic acids (acrylic, maleic, fumaric) have the best energy characteristics. They achieve the maximum binding energies of the central atom with the chloride ion ( $151 \pm 2$  kJ/mol) and the organic ligand ( $130 \pm 1$  kJ/mol), which are practically independent of the nature of the acid. The addition of water molecules to [Cu<sup>+</sup>(L)(Cl<sup>-</sup>)] is energetically beneficial in all cases. The value of  $\Delta E_r$  depends on the nature of the organic acid, its form of existence (molecules, anions), and the number of water molecules. Therefore, it varies in a wide range of values (10–60 kJ/mol). Hydration promotes the transition from  $\sigma$ -bonding by the central atom of anionic forms of organic ligands to  $\pi$ -bonding. Stable  $\pi$ -complexes [Cu<sup>+</sup>(L)(Cl<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)] exist with all forms of the studied acids. At the same time, the transition from the molecular form of organic acids to the anionic one totally worsens both the energetics of  $\sigma$ -bonds of Cu<sup>+</sup> with chlorine anions and water molecules, as well as the energetics of  $\pi$ -bonds. The antagonism of the combined action of  $\sigma$ -ligands in [Cu<sup>+</sup>(L)(Cl<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)] was quantified by the change in the effective charge of the central atom. It was shown that in complexes with the molecular form of the studied unsaturated acids, chlorine anions reduce the electron donation of water molecules by 86 %, and water molecules reduce the electron donation of Cl<sup>-</sup> by 35 %.

**Keywords:** acidoaquachlorocomplexes Cu<sup>+</sup>; unsaturated organic acids; quantum chemical modeling.

## КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АКВАХЛОРОКОМПЛЕКСІВ Cu<sup>+</sup> З АКРИЛОВОЮ, МАЛЕЇНОВОЮ ТА ФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ

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

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

### Анотація

Методом квантово-хімічного моделювання досліджено закономірності сумісної дії  $\sigma$ - та  $\pi$ -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів Cu<sup>+</sup>. Встановлено, що найкращі енергетичні характеристики мають безводні хлоридні комплекси з молекулами ненасичених органічних кислот (акрилова, малеїнова, фумарова). В них досягаються максимальні значення енергій зв'язування центрального атома з хлорид-йоном ( $151 \pm 2$  кДж/моль) та органічним лігандом ( $130 \pm 1$  кДж/моль), які практично не залежать від природи кислоти. Приєднання до [Cu<sup>+</sup>(L)(Cl<sup>-</sup>)] молекул води в усіх випадках є енергетично вигідним. Величина  $\Delta E_r$  залежить від природи органічної кислоти, форми її існування (молекули, аніони), кількості молекул води. Тому коливається в широкому інтервалі значень (10 – 60 кДж/моль). Гідратація сприяє переходу від  $\sigma$ -зв'язування центральним атомом аніонних форм органічних лігандів до  $\pi$ -зв'язування. Стабільні  $\pi$ -комплекси [Cu<sup>+</sup>(L)(Cl<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)] існують з усіма формами досліджених кислот. У той же час, перехід від молекулярної форми органічних кислот до аніонної тотально погіршує як енергетику  $\sigma$ -зв'язків Cu<sup>+</sup> з аніонами хлору та молекулами води, так і енергетику  $\pi$ -зв'язків. За зміною ефективного заряду центрального атома кількісно оцінена антагоністичність сумісної дії  $\sigma$ -лігандів в [Cu<sup>+</sup>(L)(Cl<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)]. Показано, що в комплексах з молекулярною формою досліджених ненасичених кислот аніони хлору зменшують електронодонорність молекул води на 86 %, а молекули води зменшують електронодонорність Cl<sup>-</sup> на 35 %.

**Ключові слова:** ацидоаквахлорокомплекси Cu<sup>+</sup>; ненасичені органічні кислоти; квантово-хімічне моделювання.

\*Corresponding author: e-mail address: polva57@gmail.com

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i4.263280

## Вступ

Перспектива використання комплексів купруму з органічними лігандами у якості бактерицидних препаратів [1–8] визначає наявний інтерес до їх всебічного дослідження. Серед цих речовин окрему групу складають комплекси з органічними кислотами та їх похідними. Характерно, що переважна більшість робіт присвячена дослідженню ацидокомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  [9–13]. Інформація у науковій літературі стосовно ацидокомплексів  $\text{Cu}^+$  вкрай обмежена. У той самий час відомо, що у разі використання в якості лігандів ненасичених органічних сполук стає можливим зв'язування йонів  $\text{Cu}^+$  вільною групою з утворенням стабільного п-комплексу [14–18].

У [19] нами розглядалися умови існування у водному середовищі ацидохлорокомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  як прекурсорів синтезу на їх основі відповідних сполук  $\text{Cu}^+$  шляхом одноелектронного відновлення [20]. Було встановлено, що термодинамічно стійкі гетеролігандні структури  $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$  формуються лише у випадку присутності у їхній координаційній сфері аніонів ненасичених органічних кислот.

Виходячи з цього, ми обрали об'єктом дослідження ацидохлорокомплекси  $\text{Cu}^+$  з аніонами акрилової (НА), малеїнової ( $\text{H}_2\text{M}$ ) та фумарової ( $\text{H}_2\text{F}$ ) кислот. Враховуючи здатність йонів  $\text{Cu}^+$  до (dπ–pπ)-зв'язування з вільним фрагментом органічних лігандів, розглядалась також можливість утворення комплексів з молекулярною формою вказаних кислот.

## Методика розрахунків

Для виявлення термодинамічно стійких комплексних форм проводили квантово-хімічне моделювання кластерів  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{2-n}$  за значень  $n = 0, 1, 2$ . Оптимізацію та аналіз функцій розподілу електронної густини  $\rho(r)$  методом QTAİM [21] проводили за допомогою програми Gaussian 09 [22] та AIM2000 [23], відповідно. Всі розрахунки проводили з використанням DFT-методу з використанням гібридного функціоналу B3LYP [24]. Атоми Купруму описували базисним набором Wachters+f [25], який також використовували і в попередніх роботах [19; 26]. Для атомів Карбону, Оксигену, Гідрогену та Хлору використовували базисний набір 6-311G(d, p) [27; 28]. Водне середовище враховували за допомогою моделі поляризаційного континууму РСМ [29; 30]. Енергії внутрішньомолекулярних контактів розраховували за формулою Еспінози [31]:

$$E_b = 0.5 \cdot v(r),$$

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 [32; 33]. Енергетичний ефект реакції ( $\Delta E_r$ ) розраховувався як різниця електронних енергій систем ( $E_e$ ), що беруть участь у реакції.

## Результати та їх обговорення

Результати розрахунків електронної енергії об'єктів дослідження та розподілу заряду на центральному атомі і лігандах представлені в табл. 1 і табл. 2.

Table 1  
Values of total electronic energy of complexes ( $E_e$ ) and binding energies of  $\text{Cu}^+$  ions with chlorine anions ( $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ ) and vinyl fragment of organic acid ( $E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C})$ )

Таблиця 1

Величини загальної електронної енергії комплексів ( $E_e$ ) та енергій зв'язування йонів  $\text{Cu}^+$  з аніонами хлору ( $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ ) і вільним фрагментом органічної кислоти ( $E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C})$ )

№	$\pi$ -complexes	$-E_e$ , H	$-E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ , kJ/mol	$-E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C})$ , kJ/mol
1	$[\text{Cu}^+(\text{HA})(\text{Cl}^-)]$	2520.84247	149.32	128.35
2	$[\text{Cu}^+(\text{HA})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$	2520.85896	114.30	130.28
3	$[\text{Cu}^+(\text{HA})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$	2520.86836	108.81	124.63
4	$[\text{Cu}^+(\text{A}^-)(\text{Cl}^-)]$	2520.39609	127.37	93.25
5	$[\text{Cu}^+(\text{A}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$	2520.40817	120.98	108.72
6	$[\text{Cu}^+(\text{A}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$	2520.42386	104.64	115.68
7	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$	2709.44355	150.34	130.40
8	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$	2709.45533	126.22	113.20
9	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$	2709.47857	98.91	123.56
10	$[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$	2709.01955	121.08	107.10
11	$[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$	2709.03591	96.75	115.97
12	$[\text{Cu}^+(\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$	2708.56787	116.51	108.80
13	$[\text{Cu}^+(\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$	2708.57603	87.33	118.62
14	$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)]$	2709.44323	152.78	130.32

				Продовження табл. 1
15	[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> F)(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	2709.46504	114.70	131.49
16	[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> F)(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2709.47547	106.21	124.90
17	[Cu <sup>+</sup> (HF <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	2709.01933	97.37	110.90
18	[Cu <sup>+</sup> (HF <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2709.03510	95.92	121.50
19	[Cu <sup>+</sup> (F <sup>2-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )]	2708.54915	139.55	126.96
20	[Cu <sup>+</sup> (F <sup>2-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	2708.56986	109.66	120.87
21	[Cu <sup>+</sup> (F <sup>2-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2708.57439	90.54	119.89

Table 2

Values of the effective charge of the structural elements of the complexes: Cu<sup>+</sup> ions (Z\*(Cu<sup>+</sup>)), chlorine anions (Z\*(Cl)), water molecules (Z\*(H<sub>2</sub>O)), organic ligands (Z\*(L))

Таблиця 2

Величини ефективного заряду структурних елементів комплексів: іонів Cu <sup>+</sup> (Z*(Cu <sup>+</sup> )), аніонів хлору (Z*(Cl)), молекул води (Z*(H <sub>2</sub> O)), органічних лігандів (Z*(L))					
№	π-complexes	Z*(Cu <sup>+</sup> ), e	Z*(Cl), e	Z*(H <sub>2</sub> O), e	Z*(L), e
1	[Cu <sup>+</sup> (HA)(Cl <sup>-</sup> )]	0.284	-0.550	—	0.265
2	[Cu <sup>+</sup> (HA)(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	0.393	-0.650	0.164	0.093
3	[Cu <sup>+</sup> (HA)(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.348	-0.681	0.239	0.094
4	[Cu <sup>+</sup> (A <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )]	0.248	-0.660	—	-0.587
5	[Cu <sup>+</sup> (A <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	0.286	-0.685	0.059	-0.661
6	[Cu <sup>+</sup> (A <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.288	-0.719	0.142	-0.710
7	[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> M)(Cl <sup>-</sup> )]	0.308	-0.546	—	0.238
8	[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> M)(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	0.409	-0.649	0.116	0.125
9	[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> M)(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.381	-0.647	0.257	0.010
10	[Cu <sup>+</sup> (HM <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	0.321	-0.685	0.061	-0.698
11	[Cu <sup>+</sup> (HM <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.352	-0.726	0.194	-0.82
12	[Cu <sup>+</sup> (M <sup>2-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	0.244	-0.707	0.01	-1.549
13	[Cu <sup>+</sup> (M <sup>2-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.276	-0.764	0.137	-1.648
14	[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> F)(Cl <sup>-</sup> )]	0.345	-0.574	—	0.229
15	[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> F)(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	0.442	-0.613	0.172	-0.001
16	[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> F)(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.444	-0.663	0.256	-0.037
17	[Cu <sup>+</sup> (HF <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	0.380	-0.738	0.150	-0.792
18	[Cu <sup>+</sup> (HF <sup>-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.379	-0.723	0.203	-0.859
19	[Cu <sup>+</sup> (F <sup>2-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )]	0.186	-0.610	—	-1.576
20	[Cu <sup>+</sup> (F <sup>2-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)]	0.281	-0.698	0.060	-1.643
21	[Cu <sup>+</sup> (F <sup>2-</sup> )(Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.309	-0.752	0.172	-1.729

Оскільки в комплексах [Cu<sup>+</sup>(HM<sup>-</sup>)(Cl<sup>-</sup>)], [Cu<sup>+</sup>(HF<sup>-</sup>)(Cl<sup>-</sup>)] і [Cu<sup>+</sup>(M<sup>2-</sup>)(Cl<sup>-</sup>)] π-зв'язок не утворюється, вони нами не розглядалися.

Як і можна було очікувати, основні закономірності взаємодії у внутрішній координаційній сфері типових π-лігандів (молекули та аніони ненасичених органічних кислот) і σ-лігандів (H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>), виявлені та описані в [10] для комплексів [Cu<sup>+</sup>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>], тут зберігаються. Однак в характері сумісної дії H<sub>2</sub>O і Cl<sup>-</sup> є певні особливості.

За відсутності молекул H<sub>2</sub>O у внутрішній координаційній сфері комплексів [Cu<sup>+</sup>(L)(Cl<sup>-</sup>)] величини E<sub>b</sub>(Cu-Cl) і E<sub>b</sub>(Cu-C) практично не залежать від природи органічної кислоти. Так, в акрилатних, малеїнатних і фумаратних комплексах E<sub>b</sub>(Cu-C) набуває значень -128.35 кДж/моль, -130.40 кДж/моль, -130.32 кДж/моль, а E<sub>b</sub>(Cu-Cl) відповідно -149.32 кДж/моль, -150,34 кДж/моль, -152.78 кДж/моль (табл.1). Це, вочевидь, обумовлено відсутністю помітного впливу їх структурних елементів на (дп-рп)-взаємодію ненасиченого (-C=C-)фрагмента органічного

ліганда з Cu<sup>+</sup> іоном. На стабільність розподілу електронної густини вказує і те, що ефективний заряд органічних лігандів в безводних ацидохлорокомплексах Cu<sup>+</sup> в процесі переходу від одноосновної кислоти до двоосновної майже не змінюється: Z\*(HA) = 0.265 e, Z\*(H<sub>2</sub>M) = 0.238 e (табл. 2).

Після введення до ацидохлорокомплексів Cu<sup>+</sup> молекули води спостерігається очікуване зменшення енергії зв'язку Cu-Cl, обумовлене взаємним антагоністичним характером дії σ-лігандів, якими є Cl<sup>-</sup> і H<sub>2</sub>O [10]. В акрилатних комплексах E<sub>b</sub>(Cu-Cl) зменшується до -114.30 кДж/моль, в малеїнатних до -126.22 кДж/моль, в фумаратних до -114.70 кДж/моль. Деяке відхилення в малеїнатних комплексах від середнього рівня обумовлене утворенням тут внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку між протоном H<sub>2</sub>O і карбоксильним киснем (рис. 1, структура б). В акрилатних і фумаратних моноаквахлорокомплексах Cu<sup>+</sup> такий зв'язок не утворюється (рис. 1, структури а, с), тому в них

електронодонорність води проявляється у максимальному ступені.

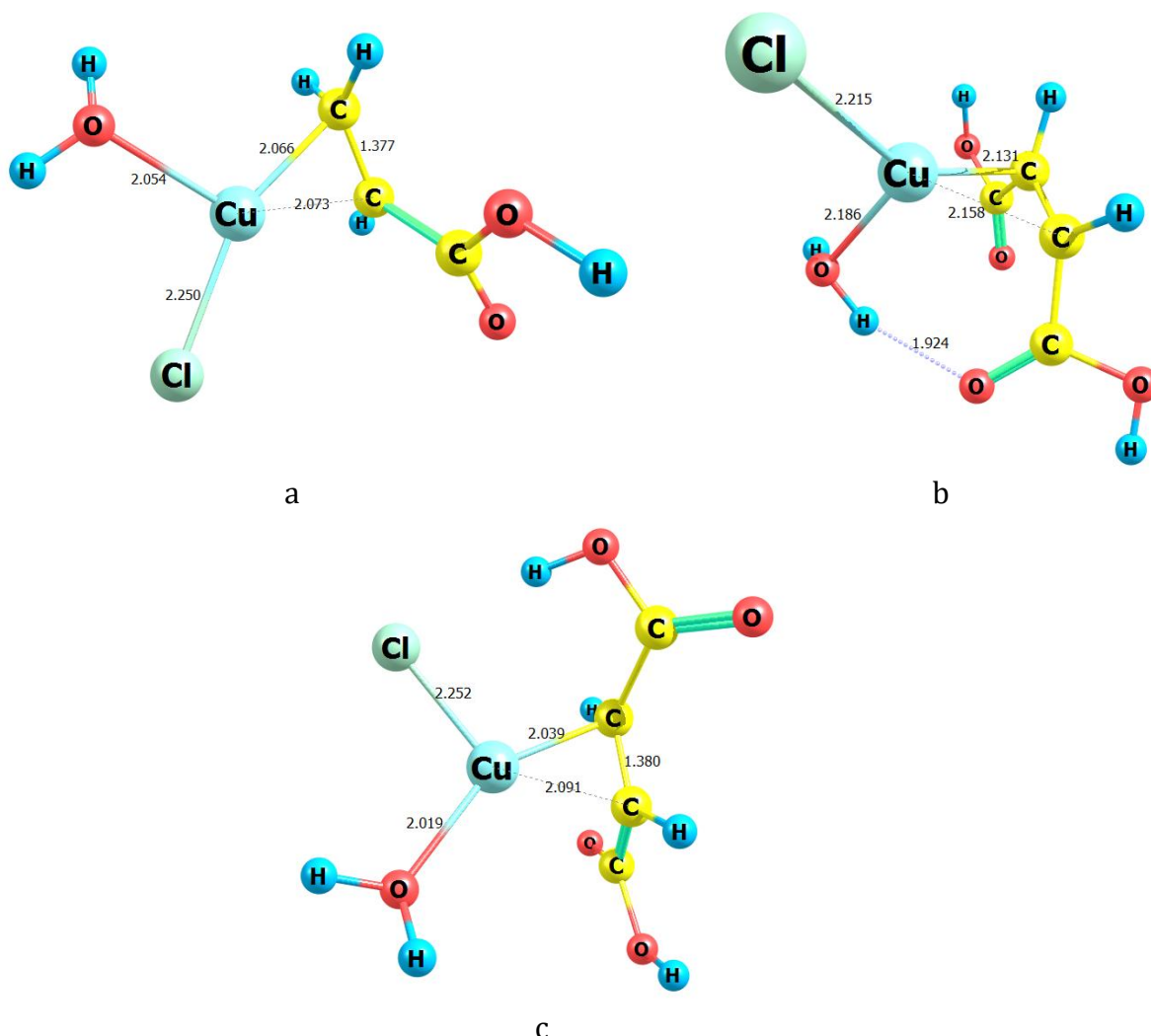


Fig. 1. Structure of complexes  $[\text{Cu}^+(\text{HA})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  (a),  $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  (b), and  $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  (c)  
Рис. 1. Структури комплексів  $[\text{Cu}^+(\text{HA})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  (a),  $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  (b), та  $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{F})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  (c)

Слід відмітити, що процес приєднання молекул води до комплексів  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$  в усіх випадках є енергетично вигідним (табл. 3). Величина  $\Delta E_r$  залежить від природи органічної кислоти, її форми існування (молекули, аніони), кількості молекул води.

Тому коливається в широкому інтервалі значень: від 10 до 60 кДж/моль. Енергетичний ефект приєднання першої молекули  $\text{H}_2\text{O}$  змінюється дещо менше. Величина  $-\Delta E_r$  (1) знаходиться в інтервалі 30–60 кДж/моль.

Table 3

**Energetic effect of joining water molecules**  
 $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})] + \Delta E_r$  (1)  
 $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2] + \Delta E_r$  (2)

Таблиця 3

**Енергетичний ефект приєднання молекул води**  
 $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})] + \Delta E_r$  (1)  
 $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2] + \Delta E_r$  (2)

L	HA	A <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> M	HM <sup>-</sup>	M <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> F	HF <sup>-</sup>	F <sup>2-</sup>
$-\Delta E_r$ (1), kJ/mol	43.28	31.72	30.94	—	—	57.26	—	54.37
$-\Delta E_r$ (2), kJ/mol	24.69	41.20	61.02	42.94	21.42	27.39	41.40	11.91

У роботі [10] вказувалось на синергічний вплив молекул води на енергію π-зв'язування в комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$ . Цей ефект спостерігається і при переході від ацидокомплексів  $[\text{Cu}^+(\text{L})]$  з органічними

ненасиченими кислотами до ацидохлорокомплексів  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ . Під дією аніонів хлору  $E_b(\text{Cu}-\text{C})$  в акрилатних комплексах зростає з  $-121.02$  кДж/моль до  $-128.35$  кДж/моль, в малеїнатних з

-95.53 кДж/моль до -130.40 кДж/моль, в фумаратних з -119.03 кДж/моль до -130.32 кДж/моль. Тому очікувалось, що сумісна дія схожих  $\sigma$ -лігандів ( $\text{Cl}^-$  та  $\text{H}_2\text{O}$ ) буде виражена у подальшому помітному зростанні  $E_b(\text{Cu}-\text{C})$ . Однак отримані нами результати (табл. 1) цього не підтвердили. Перехід від  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$  до  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  у випадку акрилатних і фумаратних комплексів мало змінив  $E_b(\text{Cu}-\text{C})$ : з -128.35 кДж/моль до -130.28 кДж/моль (акрилатні комплекси) і з -130.32 кДж/моль до -131.49 кДж/моль (фумаратні комплекси). А в малеїнатних комплексах  $E_b(\text{Cu}-\text{C})$  навіть помітно зменшилась: з -130.40 кДж/моль до -113.20 кДж/моль, вірогідно, завдяки появі внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, про який згадувалось вище.

Перехід від молекулярної форми органічних кислот у складі комплексів  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  до їх однозарядних аніонів зменшує  $E_b(\text{Cu}-\text{C})$  і  $E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$ . Найбільшою є різниця енергій зв'язування  $\text{Cu}^+$  з атомом карбону ( $-\text{C}=\text{C}-$ )-фрагмента при заміні молекул  $\text{HA}$  і  $\text{H}_2\text{F}$  на  $\text{A}^-$  і  $\text{HF}^-$ : 21.56 кДж/моль і 20.59 кДж/моль відповідно. У випадку малеїнат-іонів  $\Delta E_b(\text{Cu}-\text{C}) = 6.10$  кДж/моль.

Аніони  $\text{HF}^-$  мають найбільший вплив і на енергію зв'язування  $\text{Cu}^+$  з аніонами хлору. Тут  $\Delta E_b(\text{Cu}-\text{Cl}) = 17.33$  кДж/моль. Суттєво менші значення  $\Delta E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$  реалізуються в присутності  $\text{A}^-$  і  $\text{HM}^-$ : -6.38 кДж/моль і 5.14 кДж/моль.

Окремої уваги заслуговує аналіз розподілу електронної густини між структурними елементами комплексів  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$ . У табл. 2 представлені результати розрахунку ефективного заряду центрального атома ( $Z^*(\text{Cu}^+)$ ) та лігандів  $Z^*(\text{L})$ ,  $Z^*(\text{Cl}^-)$ ,  $Z^*(\text{H}_2\text{O})$ .

Як видно з цієї таблиці, входження молекули води у внутрішню координаційну сферу  $\pi$ -комплексів  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$  призводить до характерних змін величин  $Z^*$ . Ефективний заряд аніонів хлору стає більш негативним, а йонів  $\text{Cu}^+$  – більш позитивним. Це є результатом взаємного послаблення електронодонорності  $\text{Cl}^-$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Дія другої молекули води більш складна. У деяких випадках (акрилатні комплекси) зберігається загальна направленість, зменшується лише інтенсивність впливу. В інших –  $Z^*(\text{Cu})$  або не змінюється (фумаратні комплекси), або навіть зменшується (малеїнатні комплекси). Розгляд змін  $Z^*$  інших лігандів вказує на визначальний вплив на них структури комплексів, насамперед, – внутрішньомолекулярних водневих зв'язків.

Щоб оцінити результат конкуруючої дії аніонів хлору та молекул води на центральний атом, ми у якості діагностичного параметра обрали зміну ефективного заряду іонів  $\text{Cu}^+$  в  $\pi$ -комплексах з різною комбінацією  $\sigma$ -лігандів при сталому  $\pi$ -ліганді ( $\Delta Z^*(\text{Cu})$ ). Ці відомості представлені у табл. 4.

Table 4

The change of effective charge of  $\text{Cu}^+$  ions upon introduction of  $\text{Cl}^-$  anions and water molecules into  $[\text{Cu}^+(\text{L})]$  complexes ( $\Delta Z^*(\text{Cu})$ )

Таблиця 4

Зміна ефективного заряду іонів  $\text{Cu}^+$  при введенні до комплексів  $[\text{Cu}^+(\text{L})]$  аніонів  $\text{Cl}^-$  і молекул води ( $\Delta Z^*(\text{Cu})$ )

Лігандне оточення $\text{Cu}^+$	$\text{HA}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{HA}, \text{Cl}^-$	$\text{HA}, \text{Cl}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{M}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{M}, \text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{M}, \text{Cl}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{F}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{F}, \text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{F}, \text{Cl}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$
$\Delta Z^*(\text{Cu}), e$	-0.253	-0.409	-0.300	-0.200	-0.365	-0.264	-0.236	-0.410	-0.312

З табл. 4 видно, що більша електронодонорність аніонів хлору порівняно з молекулами води проявляється у суттєво більшому зменшенні  $Z^*(\text{Cu})$  в комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$  відносно  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ . А в змішаних комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  величина  $\Delta Z^*(\text{Cu})$  знаходиться приблизно посередині між  $\Delta Z^*(\text{Cu})$  в комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$  і  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ , тобто є компромісною, що є проявом антагонізму в дії  $\text{Cl}^-$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Якщо прийняти, що за сталого характеру  $\pi$ -зв'язків в акрилатних, малеїнатних та

фумаратних комплексах електронодонорність  $\text{Cl}^-$  і  $\text{H}_2\text{O}$  змінюється однаково, то можна скласти відповідні три рівняння

$$Z^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}] = xZ^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{H}_2\text{O}] + yZ^*(\text{Cu})[\text{L}, \text{Cl}^-]$$

для трьох  $\text{L}$ :  $\text{HA}$ ,  $\text{H}_2\text{M}$  і  $\text{H}_2\text{F}$ . Тут:

$x$  – частка від електронодонорності молекул води в комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ , яка реалізується в комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ ;

$y$  – частка від електронодонорності аніонів хлору в комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ , яка реалізується в комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ ;

$Z^*(Cu)[L, Cl^-, H_2O]$  – ефективний заряд іонів  $Cu^+$  в комплексах  $[Cu^+(L)(Cl^-)(H_2O)]$ ;

$Z^*(Cu)[L, H_2O]$  – ефективний заряд іонів  $Cu^+$  в комплексах  $[Cu^+(L)(H_2O)]$ ;

$Z^*(Cu)[L, Cl^-]$  – ефективний заряд іонів  $Cu^+$  в комплексах  $[Cu^+(L)(Cl^-)]$ .

Рішенням вказаної системи рівнянь з використанням даних табл. 4 були знайдені величини  $x = 0.14$  і  $y = 0.65$ , які вказують на те, що в комплексах  $[Cu^+(L)(Cl^-)(H_2O)]$  аніони хлору зменшили електронодонорність  $H_2O$  на  $86\% = (1 - 0.14) \cdot 100$ , а молекули  $H_2O$  зменшили електронодонорність  $Cl^-$  на  $35\% = (1 - 0.65) \cdot 100$ . Як ми бачимо, слабкий ліганд ( $H_2O$ ) інтенсивніше пригнічується сильним ( $Cl^-$ ), ніж сам може подіяти на нього.

Отримані результати вказують на продуктивність використання інформації про зміну ефективного заряду центрального атома не лише для визначення констант стійкості комплексів, як це було продемонстровано в роботах [19; 34], а й для кількісної оцінки взаємодії лігандів у внутрішній координаційній сфері.

## Висновки

Аналіз результатів квантово-хімічного моделювання кластерів  $[Cu^+(L)(Cl^-)(H_2O)_n](H_2O)_{2-n}$  дозволив виявити наступні закономірності сумісної дії  $\sigma$ - та  $\pi$ -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлоро-комплексів  $Cu^+$ .

## References

- [1] Obaleye J. A., Ajibola A. A., Bernardus V. B., Hosten E. C. & Ozarowski, A. (2020). Synthesis, spectroscopic, structural and antimicrobial studies of a dimeric complex of copper(II) with trichloroacetic acid and metronidazole. *Inorganica Chimica Acta*, 503(1), 119404. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119404>
- [2] Santiago P.H.O., Santiago M. B., Martins C. H. G., & Gatto, C. C. (2020). Copper(II) and zinc(II) complexes with Hydrazone: Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface and antibacterial activity. *Inorganica Chimica Acta*, 508(1), 119632. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119632>
- [3] Abbas, S. Y., Basyouni, W. M., & El-Bayouki, K. A. (2018). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of 5-(arylaazo) salicylaldimines and their copper (II) complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(2), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aoc.4032>
- [4] Didenko, N. O., Ransky, A.P. (2018). Growth regulatory activity of copper (II) complexes with some thioamides. *Bulletin of Vinnytsia Polytechnic Institute*, 4, 28–35.
- [5] Świdorski G., Wojtulewski S., Kalinowska M., Świsłocka R., Wilczewska A. Z., Pietryczuk A., ... & Lewandowska, W. (2020). The influence of selected transition metal ions on the structure, thermal and microbiological properties of pyrazine-2-carboxylic acid. *Polyhedron*, 175(1), 114173. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114173>
- [6] Sousa I., Claro V., Pereira J. L., Amaral A.L., Cunha-Silva L., Castro B., Castro, ... & Gameiro, P. (2012). Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper(II) levofloxacin ternary complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 110(1), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.02.003>
- [7] Łodyga-Chruscińska E., Pilo M., Zucca A., Garrriba E., Klewicka E., Rowińska-Żyrek M., ... & Cheshchevik, V. T. (2018). Physicochemical, antioxidant, DNA cleaving properties and antimicrobial activity of fisetin-copper chelates. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 180 (1), 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.12.006>
- [8] Guz-Regnera K., Komarnicka U. K., Futoma-Kołodziej B., Wernecki M., Cal M., Kozieł S., ... & Bugla-Płoskońska, G. (2020). Antibacterial activity and action mode of Cu(I) and Cu(II) complexes with phosphines derived from fluoroquinolone against clinical and multidrug-resistant bacterial strains. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 210(1), 111124. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2020.111124>
- [9] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Stets, N. V., Shchukin, A. I. (2014). Microbiological properties of

1. Найбільш прийнятні енергетичні характеристики мають безводні хлоридні комплекси з молекулами ненасичених органічних кислот. У них досягаються максимальні значення енергій зв'язування центрального атома з хлорид-іоном ( $151 \pm 2$  кДж/моль) та органічним лігандом ( $130 \pm 1$  кДж/моль), які практично не залежать від природи кислоти.

2. Приєднання до  $[Cu^+(L)(Cl^-)]$  молекул води є термодинамічно вигідним процесом ( $\Delta E_r = 10-60$  кДж/моль), який сприяє переходу від  $\sigma$ -зв'язування центральним атомом аніонних форм органічних лігандів до  $\pi$ -зв'язування. Стабільні  $\pi$ -комплекси  $[Cu^+(L)(H_2O)(Cl^-)]$  існують з усіма формами досліджених кислот.

3. Перехід від молекулярної форми органічних кислот до аніонної в усіх випадках приводить до зміни як енергетики  $\sigma$ -зв'язків  $Cu^+$  з аніонами хлору та молекулами води, так і енергетики  $\pi$ -зв'язків.

4. За зміною ефективного заряду центрального атома кількісно оцінена антагоністичність сумісної дії  $\sigma$ -лігандів в  $\pi$ -комплексах  $[Cu^+(L)(Cl^-)(H_2O)]$ . Встановлено, що в комплексах з молекулярною формою досліджених ненасичених кислот аніони хлору зменшують електронодонорність молекул води на  $86\%$ , а молекули води зменшують електронодонорність  $Cl^-$  на  $35\%$ .

- 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>
- [10] Skorik N. A., Filippova M. M., Bukholtseva E. I., & Malkov, V. S. (2015). Complex connections of cobalt (II), copper (II) and zinc with 2-methoxycarbonylaminothiazolone-4. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 60(6), 729-735. <https://doi.org/10.1134/S0036023615060157>
- [11] Kondratenko, Y., Zolotarev, A.A., Ignatyev, Ugolrov V., & Kochina, T. (2020). Synthesis, crystal structure and properties of copper(II) complexes with triethanolamine and carboxylic acids (succinic, salicylic, cinnamic). *Transition Metal Chemistry*, 45(1), 71-81. <https://doi.org/10.1007/s11243-019-00359-7>
- [12] Oybek I. K., Ruzmetov A., Ibragimov A. B., Ashurov, J. M., Khasanov S. B., Eshchanov E. U., & Ibragimov, B. T. (2022). Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the binuclear Cu(II) complex with 4-nitrobenzoic acid and triethanolamine. *Chemical Data Collections*, 37, 100802B. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100802>
- [13] Skorik N. A., Filippova M. M., Bukhol'tseva E. I., Mal'kov V. S. & Kurzina, I. A. (2015). Cobalt(II) and copper(II) complexes with carboxylic acids, imidazole, and 2-methylimidazole. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 60(1), 729-735. <https://doi.org/10.1107/S205698902200531X>
- [14] Yanchak, A. I., Slyvka, Y. I., Kinzhalyo, V. V., Bednarchuk, T. J., & Myskiv, M. G. (2019). The First Copper(I) Halide  $\pi$ -Complexes with Allyl Derivatives of Urea and Parabanic Acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 3, 67-73. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-67-73>
- [15] Slyvka, Yu. (2019). Copper(I) chloride and copper(I) perchlorate  $\pi$ -complexes with 2-allylthio-5-methyl-1,3,4-thiadiazole: synthesis and crystal structure. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*, 60(1), 155-162. <https://doi.org/10.30970/vch.6001.155>
- [16] Brathwaite A. D., Ward T. B., Walters R. S., & Duncan, M. A (2015). Cation- $\pi$  and CH- $\pi$  Interactions in the Coordination and Solvation of Cu<sup>+</sup> (acetylene)<sub>n</sub>Complexes. *J. Phys. Chem*, 119 (22), 5658-5667. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b03360>
- [17] Slyvka, Y. I., Ardan, B. R., & Mys'kiv, M. G. (2018). Copper (I) chloride  $\pi$ -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>
- [18] Ardan, B., Kinzhalyo, V., Slyvka, Y., Shyyka, O., Lukyanov, M., Lis, T., Myskiv, M. (2017). Ligand-forced dimerization of copper (I)-olefin complexes bearing a 1, 3, 4-thiadiazole core. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 73(1), 36-46. <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
- [19] Vargalyuk, V. F., Polonskyk, V. A., Kurasova, Y. D. (2022). Quantum chemical modeling of Cu<sup>2+</sup> acidochlorocomplexes containing anions of organic acids. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(1), 44-51. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i1.253575>
- [20] Vargalyuk, V. F., Polonskyk, V. A., Osokin, Y. S., (2020). Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of Cu<sup>2+</sup>-ions. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(3), 231-241. <https://doi.org/10.15421/082025>
- [21] Cortés-Guzmán, F., & Bader, R. F. (2005). Complementarity of QAIM 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>
- [22] 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.*
- [23] 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.
- [24] 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), 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [25] 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>
- [26] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonskyk, 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>
- [27] Krishnan, R. B., Binkley, J. S., Seeger, R., & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1), 650-654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
- [28] Frisch, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of chemical physics*, 80(7), 3265-3269. <https://doi.org/10.1063/1.447079>
- [29] 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)
- [30] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999-3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [31] 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)
- [32] 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>
- [33] 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. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.124007>
- [34] Vargalyuk, V. F., Borschevich, A. O., Borschevich, L. V., Serediuk, V. A. (2017). Quantum-chemical analysis of formation reactions of Co<sup>2+</sup> complexes. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*, 25(1), 15-20. <https://doi.org/10.15421/081703>