

УДК 621.892.31

Курасова Ю.Д. аспірантка спеціальності 102 Хімія

Науковий керівник: Полонський В.А., к.х.н., доцент кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії

(Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро, Україна)

QAІM АНАЛІЗ КЛАСТЕРУ $[Cu^+_2Cl_2(H_2M)_2]^0$

В попередній роботі [1] досліджувались π -комплекси: купрум(I) диаквахлоромалеїнат, купрум(I) моноаквахлоромалеїнат та купрум(I) хлоромалеїнат загального складу $[Cu^+(H_2O)_n(Cl)(MK)]$, де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері, а МК – малеїнова кислота та її депротоновані форми. Але в літературі [2] на відміну від таких сполук є відомості про існування тетраедричних кластерів типу $[Cu^+_2Cl_2L_2]$, де L – молекула органічного ліганду.

В роботі проводились розрахунки електронної густини за теорією QAІM Бейдера та ефективних зарядів за теорією натуральних орбіталей кластеру $[Cu^+_2Cl_2(H_2M)_2]^0$, де H_2M – молекулярна форма малеїнової кислоти. Моделювання виконувалось за допомогою програм Gaussian 09, AIM2000 та AIMALL. Розрахунки виконувались на рівні DFT з функціоналом B3LYP. Атоми Купруму описувались за допомогою базисного набору Wachters+f, всі інші атоми – за допомогою 6-311G(d, p). Більш детально методика розрахунків наведена в роботі [3].

Було з'ясовано, що у кластері $[Cu^+_2Cl_2(H_2M)_2]^0$ обидві молекули малеїнової кислоти утворюють одночасно по два зв'язки з кожним атомом Карбону (C=C)-фрагменту із енергією зв'язування $-129,4$ кДж/моль. При цьому утворюючи цикл з трьох атомів C¹-C²-Cu. Наявність якого підтверджується відповідною критичною точкою (3;+1) зі значенням електронної густини $(-0,10356)$ для обох молекул малеїнової кислоти. Між'ядерні відстані (Cu–C) мають дуже близькі значення (рис.1) $r(Cu^+-C^1) = 2,078$ Å та $r(Cu^+-C^2) = 2,084$ Å і співпадають для обох молекул малеїнової кислоти.

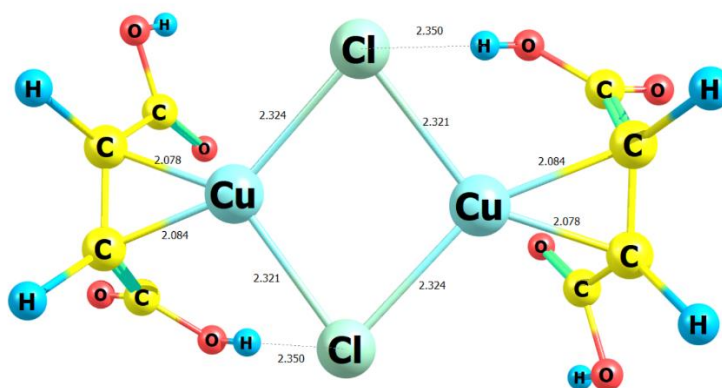


Рисунок 1 – Оптимізована структура кластеру $[Cu^+_2Cl_2(H_2M)_2]^0$

Валентний кут Cl–Cu–Cl складає 98° . Енергія зв'язування для Cu–Cl-фрагментів в середньому складає -94 кДж/моль з між'ядерними відстанями $2,324$ та $2,321$ Å. Кластер $[Cu^+_2Cl_2(H_2M)_2]^0$ має два водневі зв'язки між атомом Хлору $[Cu^+_2Cl_2]$ -фрагменту та атомом Гідрогену карбоксильної групи кислоти з однаковим значенням між'ядерних відстаней ($2,350$ Å) та значенням енергії зв'язування $12,7$ кДж/моль. Таким чином з точки зору розподілу електронної густини кластер $[Cu^+_2Cl_2(H_2M)_2]^0$ утворює стійку систему пов'язаних циклів (рис. 2).

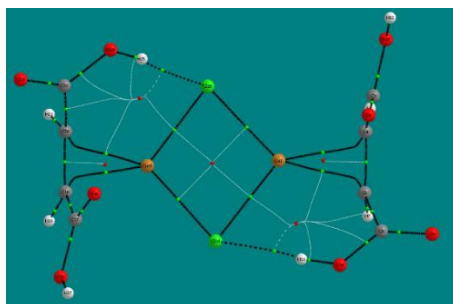


Рисунок 2 – Молекулярний граф кластеру $[\text{Cu}^{+2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$

Два потрійні цикли Cu–C–C (рис. 3а), тетраедричний цикл Cu–Cl–Cu–Cl (рис. 3б) з мінімумом електронної густини у центрі (–0,01551), а також двома великими циклами Cu–C–C–O–H...Cl з мінімумом електронної густини (–0,0665).

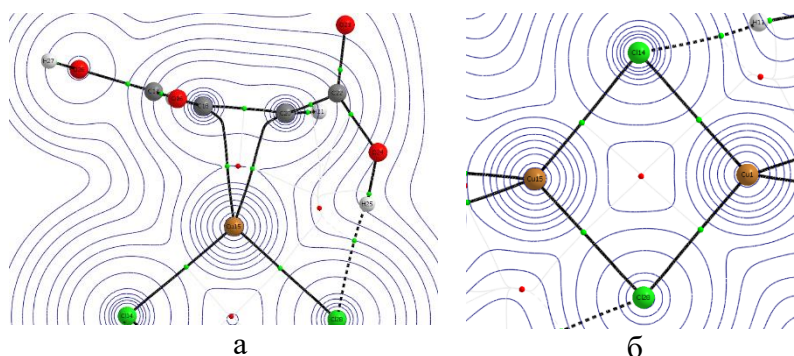


Рисунок 3 – Поверхня електронної густини для фрагментів: а – Cu–C–C, б – Cu–Cl–Cu–Cl

На відміну від кластеру $[\text{Cu}^{+2}\text{Cl}_2]$ у кластері $[\text{Cu}^{+2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$ ($\text{Cu}^{+2}\text{Cl}_2$)-фрагмент має незначний, але помітний нахил (рис. 4). Значення торсіонного кута для такого фрагменту складає $10,34^\circ$.

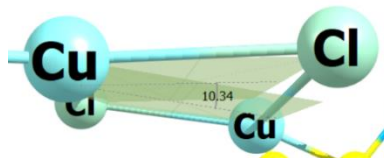


Рисунок 4 – Торсіонний кут ($\text{Cu}^{+2}\text{Cl}_2$)-фрагменту

Також показано, що значення ефективних зарядів для обох атомів Купруму співпадають і становлять 0,632. Аналогічно і для атомів Хлору –0,527. Всі інше припадає на атоми органічних лігандів і становить –0,210.

Список використаних джерел:

1. Kurasova, Y. D., Vargalyuk, V. F., & Volodymyr, A. (2022). Quantum chemical modeling of aquachloro-complexes of Cu^+ with acrylic, maleic and fumaric acids. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(4), 530-536. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.263280>
2. Mak, T. C., Goher, M. A., & Hafez, A. K. (1988). Synthesis and characterization of copper(I) complexes of 4-methylquinoline, and x-ray crystal structure of a discrete, centrosymmetric $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(4\text{-methylquinoline})_3]_2$ complex with a Cu_4Cl_4 core of 'step' geometry. *Inorganica Chimica Acta*, 146(1), 103-110.
3. Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., & Glushkov, V. N. (2019). Features of ($d\pi$ - $p\pi$)-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>