

# ОСОБЛИВОСТІ dπ-pπ-ЗВ'ЯЗУВАННЯ АТОМІВ ТА ЙОНІВ КУПРУМУ З МАЛЕЇНОВОЮ ТА ФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ

**Е.С. Осокін**, аспірант, **В.Ф. Варгалюк**, докт. хім. наук, проф.,  
**В.А. Полонський**, канд. хім. наук, доц.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
49000 Дніпро, пр. Гагаріна, 72  
[osokin@cf.dnu.dp.ua](mailto:osokin@cf.dnu.dp.ua)*

У попередніх дослідженнях [1] встановлено, що іони Cu(I) з ненасиченими карбоновими кислотами за рахунок dπ-pπ-зв'язування, здатні до утворення стійких комплексних сполук, які мають ряд цінних властивостей.

В даній роботі був проведений теоретичний аналіз вірогідних π-координованих аквакомплексів Cu(I), Cu(0) з малеїною та фумаровою кислотами у водному розчині. Мета якого встановити, які особливості будови даних комплексних сполук впливають на ефективність dπ-pπ-зв'язування лігандів з Cu<sup>0</sup> або Cu<sup>+</sup> у складі аквакомплексів.

Топологія електронної густини аналізувалась за допомогою програмного пакету AIM2000. Оптимізація комплексів та лігандів проводилась за допомогою програми Gaussian 09. Для атомів купруму був використаний базисний набір Wachters+f, для атомів C, O, H – базисний набір 6-311G(d, p). Всі розрахунки проводились на рівні DFT за допомогою функціоналу B3LYP. Сольватаційні ефекти були враховані за допомогою моделі поляризаційного континууму. Існування міжатомної взаємодії було зафіксовано за наявністю критичної точки типу (3, -1).

За різницями ΔE<sub>ZPE</sub> було встановлено, що комплекси з найбільшою кількістю молекул води у внутрішній координаційній сфері є найстабільнішими. Таким чином, було встановлено, що найстабільнішими комплексними сполуками для Cu<sup>+</sup> або Cu<sup>0</sup> з малеїною кислотою для молекулярних та дисоційованих форм є [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-πH<sub>2</sub>M](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)-πHM](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-πM](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-πH<sub>2</sub>M](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)-πHM](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)-πM](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. Аналогічно з фумаровою кислотою, це [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-πH<sub>2</sub>F](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-πHF](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-πF](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-πH<sub>2</sub>F](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)-πHF](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, [Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)-πF](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. В процесі моделювання було визначено, що для більшості π-комплексів Cu(I) з лігандами дисоційованими за першим ступенем характерне утворення одночасно π- та σ-зв'язку. Для комплексів купруму з фумаровою кислотою Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-πH<sub>2</sub>F, Cu<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-πH<sub>2</sub>F та Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-πF<sup>2-</sup> на відміну від малеїнової кислоти, було зафіксовано утворення двох критичних точок (3, -1), що говорить про наявність одночасно двох π-зв'язків з купрумом. Спроби оптимізації π-координованих білігандних комплексів Cu(I) з досліджуваними лігандами, призводять до руйнування одного з π-зв'язків та утворенням σ-зв'язку.

## Література

1. Электроосаждение меди в присутствии π-связывающих органических соединений/ В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонский, О.С. Стець, А.І. Щукін. – 2015. – С. 234–235.