ОСОБЛИВОСТІ dπ-pπ-ЗВ'ЯЗУВАННЯ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ АКРИЛОВОЇ ТА МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ З АТОМАМИ КУПРУМУ В НИЗЬКИХ СТУПЕНЯХ ОКИСНЕННЯ

Осокін Є. С., Варгалюк В. Ф., Полонський В. А.
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
osokin@cf.dnu.dp.ua

В попередніх роботах з'ясовано, що в процесі електровідновлення йонів Cu^{2+} в присутності акрилової кислоти (АК) або акрилонітрилу (АА) утворюються стійкі π-комплекси Купруму в низьких ступенях окиснення 0 та +1. Але не достатньо вивченими є їх біфункціональні аналоги – цис-2-бутендіова кислота або малеїнова кислота (МК) та цис-2-бутен-1,3-діамід (ЦБА).

Метою даної роботи було теоретичне дослідження та порівняння впливу деяких похідних сполук акрилової та малеїнової кислоти типу CH_2=CH(C=O)−R та R−(C=O)CH=CH(C=O)−R (де R – OH, NH_2) на ефективність dπ-pπ-зв'язування з Cu^0 та Cu^+ у складі аквакомплексів. Оптимізація комплексів та лігандів проводилась за допомогою програми Gaussian 09 з використанням базисного набору Wachters+f для атомів Купруму, та базису 6-311G(d, p) для атомів Карбону, Оксигену, Нітрогену, Гідрогену. За допомогою програми AIM2000 проведено топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини ρ(r) за методом Бейдера. Існування міжатомної взаємодії було зафіксовано за наявністю критичної точки типу (3, −1) між двома невалентно зв'язаними атомами Cu^z (z = +1, 0) та sp^2-гібридним атомом Карбону. Енергії знайдених внутрішньомолекулярних невалентних контактів розраховані за формулою Еспінози: $E_b = 0{,}5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія міжатомної взаємодії (а.о.), $v(r)$ – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці. Були знайдені найбільш енергетично вигідні π-комплекси з Cu^0 та Cu^+: $Cu^+(H_2O)_n$–πL, $Cu^0(H_2O)_n$–πL, де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері (1 ÷ 3), L – АК, АА, МК, ЦБА. За результатами моделювання встановлено, що для дисоційованих форм МК енергії dπ-pπ-зв'язку у π-комплексах Купруму дещо менші ніж у аналогічних молекулярних формах. Розрахунки енергій міжатомної взаємодії показали (табл.), що наявність додаткової функціональної групи –OH або −NH_2 майже не впливає на енергію зв'язування з іонами Cu^+. Встановлено, що енергія зв'язування подвійного C=C-зв'язку вказаних речовин з іонами Купруму суттєво зростає зі зменшенням його ступеня окислення. Всі ліганди утворюють по одному dπ-pπ-зв'язку з даними іонами Купруму. Для Cu^+ критична точка невалентного зв'язку розташовується між атомами C_1 та C_2 вінільного фрагменту МК на відміну від ЦБА, в якому відбувається помітне зміщення зв'язку до C_1. Така ж тенденція спостерігається для всіх досліджуваних лігандів з атомами Купруму.

Таблиця. Енергії dπ-pπ-зв'язку та міжатомні відстані Cu^z–$C_{1,2}$

π-комплекс	E_b(Cu^z–C_1), кДж/моль	r_b(Cu^z–C_1), Å	r_b(Cu^z–C_2), Å
$Cu^+(H_2O)_3$–πАК	−130,87	2,07	2,08
$Cu^+(H_2O)_3$–πАА	−130,84	2,06	2,08
$Cu^+(H_2O)_3$–πМК	−129,75	2,07	2,08
$Cu^+(H_2O)_3$–πЦБА	−126,80	2,07	2,52
$Cu^0(H_2O)$–πАК	−154,12	1,96	2,51
$Cu^0(H_2O)_2$–πАА	−131,42	2,03	2,21
$Cu^0(H_2O)_2$–πМК	−135,07	2,01	2,36
$Cu^0(H_2O)_2$–πЦБА	−137,20	2,01	2,52