

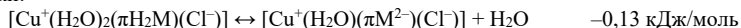
МОДЕЛЮВАННЯ ХЛОРИДНИХ π -АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ Cu^+ З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ З ВИКОРИСТАННЯМ SMD МЕТОДУ

Курасова Ю. Д., Осокін Є. С., Варгалюк В. Ф., Полонський В. А.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна
osokin@cf.dnu.dp.ua

В попередній роботі було проведено моделювання хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з малеїновою кислотою з використанням сольватаційного методу PCM [1], але на даний час вже розроблені нові сучасні методи врахування розчинника, одним серед таких є SMD. В даній роботі моделювались комплекси з використанням методу SMD. Методика виконання квантово-хімічних розрахунків в програмі Gaussian 09 наведена в роботі [2].

Було порівняно розрахунки хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ з малеїновою кислотою (МК) в різних протонованих формах, отримані з використанням різних сольватаційних методів PCM та SMD. З використанням SMD були оптимізовані комплекси загального складу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\pi\text{L})(\text{Cl}^-)]$, де $n = 0 \div 2$, а L – молекулярна та депроновані форми МК (H_2M , HM^- , M^{2-}), за виключенням комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)]$, у якого одна молекула води у внутрішній координаційній сфері переходить у зовнішню координаційну сферу. Конформаційний аналіз показав, як торсійний кут ($\text{C}=\text{C}-\text{Cu}^+-\text{Cl}$) та ($\text{C}=\text{C}-\text{Cu}^+-\text{O}$) впливає на енергію системи. Для прикладу наведені дві конформації, серед яких, конформація на рис. 1.а є більш енергетично вигідною ніж конформація на рис. 1.б на 25 кДж/моль. Порівняння розрахунків з використанням SMD та PCM методів, показало, що для останнього методу комплекси складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\pi\text{M}^{2-})(\text{Cl}^-)]$ не утворюються. Будь-які спроби оптимізації призводили до утворення відповідних σ -комплексів. Було встановлено існування рівноваги в якій молекула води рівновірно може переходити із внутрішньої координаційної сфери у зовнішню та навпаки:



Подібна ситуація спостерігається і для відповідних комплексів з HM^- , в цьому випадку енергетичний ефект складає $-13,03 \text{ кДж/моль}$.

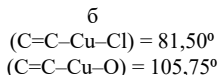
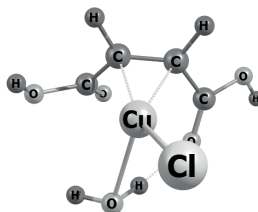
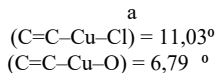
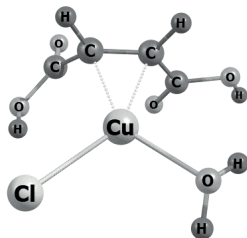


Рис. 1. Деякі конформації комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]$

[1] Осокін Є. С. Вплив хлорид-аніонів на $d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування іонів Купруму(І) з малеїновою кислотою у складі аквакомплексів / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Комп'ютерне моделювання в хімії, комп'ютерні методи для синтезу нових речовин. – 2020. – С. 304–307.

[2] Features of ($d\pi$ - $p\pi$)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27, No. 2. – P. 148–157.