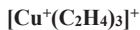


КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРЕХІДНОГО π -КОМПЛЕКСУ

Ясько Г. В., Осокін Є. С., Іванченко М. В.

ТОВ «Дніпровський ліцей Primus Inter Pares School», Дніпро, Україна

osokin@cf.dnu.dp.ua

Одним із перспективних напрямків матеріалознавства є π -комплекси перехідних металів в проміжних ступенях окислення [1]. Особливої уваги в цьому напрямі заслуговують нестабільні інтермедіати у вигляді π -комплексів Cu^+ , які можуть виступати в якості каталізаторів органічного синтезу або ініціаторами полімеризації органічних сполук з ненасиченими $\text{C}=\text{C}$ -фрагментами.

Метою роботи було встановлення геометричної будови та особливостей зв'язування для перехідного π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^+$. Квантово-хімічне моделювання виконувалось з використанням програмних пакетів Gaussian 09 та AIM2000 на рівні DFT/B3LYP, з базисним набором Wachters+f для іонів Cu^+ та 6-311G(d,p) для атомів Карбону та Гідрогену. Водне середовище враховувалось за допомогою універсальної сольватаційної моделі SMD. Наявність $d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування фіксувалось за критичними точками (3;-1).

В роботі було показано, що Cu^+ -іон здатен до утворення одночасно трьох π -зв'язків з молекулами етилену у вигляді інтермедіату $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^+$. Тобто така система є перехідним станом, що підтверджує наявність однієї негативної (уявної) частоти коливань. Міжатомні відстані $\text{Cu}-\text{C}_1$ та $\text{Cu}-\text{C}_2$ мають близькі значення, але, тим не менш, дещо відрізняються один від одного. При цьому для двох молекул C_2H_4 різниця міжатомних відстаней $\text{Cu}-\text{C}_1$ та $\text{Cu}-\text{C}_2$ майже однакова 0,006 та 0,008 Å, а для третьої молекули C_2H_4 ця різниця в двічі більше та становить 0,013 Å (рис. 1).

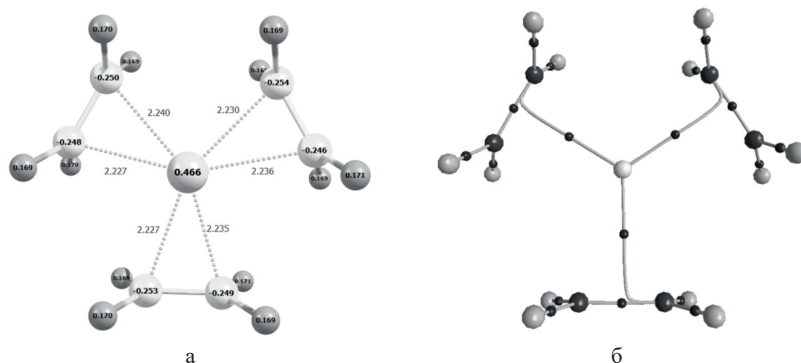


Рис. 1. Перехідний π -комплекс $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^+$: а – геометрична будова, б – молекулярний граф (QAIM)

Але не зважаючи на незначну асиметрію зв'язків QAIM-аналіз електронної гутини показав, що $d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування іону Cu^+ з етиленом відбувається по середині $\text{C}=\text{C}$ -фрагмента у вигляді одного π -зв'язку з кожною молекулою етилену. Енергії цих зв'язків становлять $-87,45$, $-86,70$ та $-86,95$ кДж/моль.

[1] 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.