

**π-КОМПЛЕКСИ ІОНІВ Cu<sup>+</sup> З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ  
У ТРИПЛЕТНОМУ СТАНІ**

*Осокин С. С., Варгалюк В. Ф., Полонський В. А.*

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

Одним із перспективних класів металоорганічних сполук є комплекси перехідних металів та речовин з ненасиченими С=C-фрагментом, оскільки вони проявляють високі каталітичні, мікробіологічні та оптичні властивості. Серед таких сполук слід відмітити π-комплекси Cu<sup>+</sup> з ненасиченими органічними кислотами. В попередніх роботах, досліджувались π-комплекси іонів Cu<sup>+</sup> з малеїновою кислотою [1]. Але механізм утворення таких π-комплексів остаточно не з'ясований.

Тому метою даної роботи була оцінка можливості протікання реакцій утворення π-комплексів іонів Cu<sup>+</sup> з малеїновою кислотою (МК), які супроводжуються внутрішніми електронними переходами в іонах Cu<sup>+</sup>. Також розглядалися особливості будови π-комплексів іонів Cu<sup>+</sup> з МК у триплетному стані. Порівнювались системи в синглетному (основному) та збудженому (триплетному) станах, останні помічені астериском «\*». Методологія проведення квантово-хімічних розрахунків наведена в роботі [1].

Аналіз переходу триплетного в синглетний стан іонів Cu<sup>+</sup> в π-комплексах з МК показав, що цей процес протікає самовільно, через спарювання електронів на зовнішній 3d-орбіталі Cu<sup>+</sup>. Було встановлено, що з дисоційованою за першим ступенем молекулою МК в якості ліганду енергетичний ефект спарювання електронів в іонах Cu<sup>+</sup> є найбільшим. При цьому проглядається тенденція, де зі зменшення кількості води у внутрішній координаційній сфері різниця енергетичного ефекту внутрішнього електронного переходу іонів Cu<sup>+</sup> між молекулярними та дисоційованими формами лігандів зменшується. Для дегідратованих π-комплексів (реакції 4 та 8) ця різниця близька до нуля.

[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -πH <sub>2</sub> M]* → [Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -πH <sub>2</sub> M]	-131,63 кДж/моль (1)
[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -πH <sub>2</sub> M]* → [Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -πH <sub>2</sub> M]	-141,78 кДж/моль (2)
[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)-πH <sub>2</sub> M]* → [Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)-πH <sub>2</sub> M]	-145,27 кДж/моль (3)
[Cu <sup>+</sup> -πH <sub>2</sub> M]* → [Cu <sup>+</sup> -πH <sub>2</sub> M]	-143,35 кДж/моль (4)
[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -πHM <sup>-</sup> ]* → [Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -πHM <sup>-</sup> ]	-238,68 кДж/моль (5)
[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -πHM <sup>-</sup> ]* → [Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -πHM <sup>-</sup> ]	-243,12 кДж/моль (6)
[Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)-πHM <sup>-</sup> ]* → [Cu <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)-πHM <sup>-</sup> ]	-157,10 кДж/моль (7)
[Cu <sup>+</sup> -πHM <sup>-</sup> ]* → [Cu <sup>+</sup> -πHM <sup>-</sup> ]	-143,73 кДж/моль (8)

Виявилось, що для деяких π-комплексів МК з іонами Cu<sup>+</sup> в триплетному стані торсійний кут вуглецевого скелету МК в декілька десятків разів перевищував значення відносно π-комплексів з іонами Cu<sup>+</sup> в синглетному стані. Найбільше відхилення торсійного кута вуглецевого скелету МК спостерігалось для π-комплексів [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)-πHM<sup>-</sup>]\* та [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-πH<sub>2</sub>M]\*, і становило 146° та 152° відповідно. Для π-комплексів [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)-πHM<sup>-</sup>]\* та [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-πHM<sup>-</sup>]\* спостерігаються аномально близькі значення електронної енергії системи. Для інших π-комплексів подібних випадків не спостерігалось. Таким чином, при однакових умовах можливе існування обох π-комплексів [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)-πHM<sup>-</sup>]\* та [Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-πHM<sup>-</sup>]\*, що в свою чергу може специфічним чином вплинути на подальше утворення π-комплексів для синглетного стану іонів Cu<sup>+</sup>.

[1] Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonsky V. A., Glushkov V. N. Features of (dπ-π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. Vol. 27. P. 148–157.