

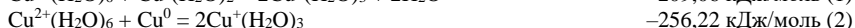
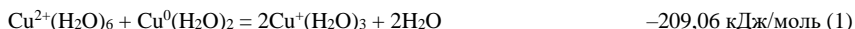
МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЙ ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ ІОНІВ КУПРУМУ В ПРИСУТНОСТІ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

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

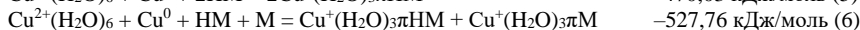
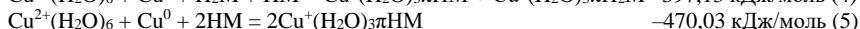
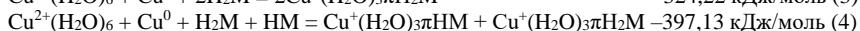
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

osokin@cf.dnu.dp.ua

В попередній роботі [1] вивчались особливості будови та синтезу комплексів Купруму з малеїноювою кислотою (далі – МК). Представляло цікавість дослідити реакції комплексоутворення в процесі диспропорціонування іонів Купруму. Квантово-хімічні розрахунки виконані в програмі Gaussian 09, методика наведена в роботі [1]. Для порівняння моделювались реакції диспропорціонування аквакомплексів Cu^+ :



Утворення аквакомплексу $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ на 47 кДж/моль протікає більш енергетично вигідніше з дегідратованими атомами Cu^0 (2), тому ця реакція бралась за основу для подальшого моделювання реакцій комплексоутворення аквакомплексів Cu^+ з МК в різних дисоційованих (HM^- , M^{2-}), молекулярній (H_2M) формах та їх комбінаціях:



Було встановлено, що в незалежності від ступеня дисоціації малеїнової кислоти, в реакціях диспропорціонування у всіх випадках більш вірогідно утворюються комплекси Cu^+ координованими з молекулами МК за ($\text{C}=\text{C}$)-фрагментом, тобто π -комплекс. У розчині можуть протікати різні реакції диспропорціонування в залежності від співвідношення кількості молекулярних та дисоційованих форм МК, які в свою чергу будуть залежати від рівня кислотності водного середовища. За розрахованою діаграмою розподілення різних форм МК від рН (рис. 1), видно, що при рН $\sim 0-3$ може існувати молекулярна форма МК, а значить і протікання реакції (3) та (4) можливе лише в цьому діапазоні рН. При рН $\sim 4-6$ може протікати реакція (6). Слід зазначити, що при рН > 5 в рівновагу починають включатись іони OH^- . Реакція (7), незважаючи на значний енергетичний ефект не протікає, оскільки при рН ~ 8 повністю гідратовані іони Купруму не існують.

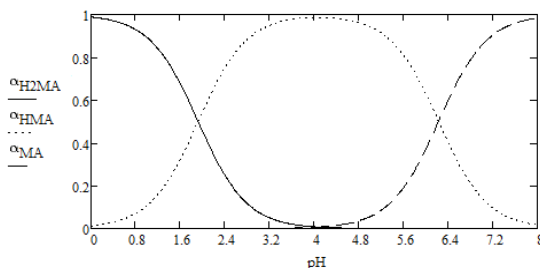


Рис. 1. Діаграма розподілення можливих форм МК від рівня рН

[1] Features of (dπ-pπ)-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.