

QТАІМ-аналіз π -комплексів Cu^+ з молекулами етилену

Мироненко Н. В¹, Осокін Є. С.

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

osokin@cf.dnu.dp.ua

В роботі [1] досліджувалась структура π -комплексів Cu^+ з різною кількістю молекул етилену. В даній роботі був проведений детальний QТАІМ-аналіз (quantum theory of atoms in molecules) методом DFT/b3lyp особливостей $d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування між іоном Cu^+ та молекулами етилену. Були розраховані енергетичні ефекти утворення досліджуваних π -комплексів. Послідовне приєднання молекул C_2H_4 супроводжувалось зниженням енергетичного ефекту приблизно в двічі для кожного наступного комплексу. Таким чином, послідовне приєднання першої, другої та третьої молекул етилену супроводжується значеннями енергетичних ефектів $-80,27$, $-46,9$ та $-25,55$ кДж/моль, відповідно. На відміну від перехідного $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$, π -комплекси $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ та $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)]$ не мали негативних частот коливань, тобто відповідали мінімумам на ППЕ. Як і в $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ π -комплекси $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ утворюють по одному π -зв'язку між іонами Cu^+ та молекулами C_2H_4 . Енергія зв'язування π -зв'язку для $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ складала $-126,03$ кДж/моль кожний.

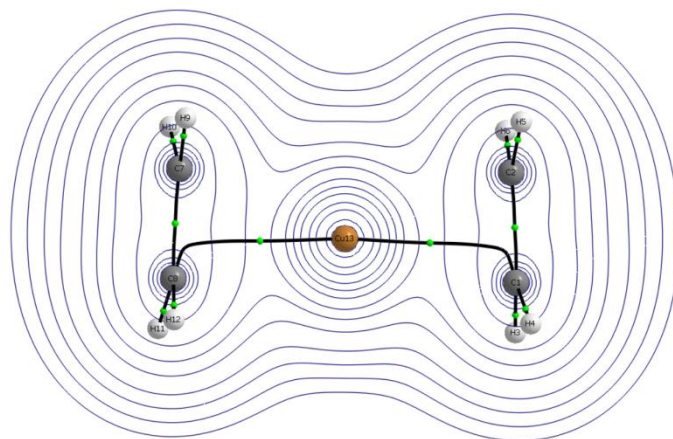


Рис. 1 – Поверхня електронної густини в площині подвійних зв'язків етилену для π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Також були проведені розрахунки ефективного заряду на іонах Cu^+ . Для π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ефективний заряд складає $0,756$. Тобто молекула етилену після $d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування може мати частковий негативний заряд ($-0,244$). Для π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ефективний заряд центрального атома зменшується ще менше, та становить $0,482$. Відповідно, на кожен молекулу етилену для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ припадає $-0,259$. При переході до π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ заряд центрального атома дуже близький за значенням з $[\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, і складає $0,466$. Тобто на молекулу етилену припадає лише $-0,178$, що є в $1,5$ разів менше ніж до π -комплексу з двома молекулами етилену. Цей факт є підтвердженням того, що не зважаючи на певну вірогідність утворення π -комплексу Cu^+ одночасно з трьома молекулами етилену є досить невисокою. Активовані таким чином молекули етилену, можуть вступати в реакції полімеризації.

1. Howard J. A. Electron paramagnetic resonance spectra and structures of copper-ethylene complexes ($\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_4]$, $\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_4)_2$ and $\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_4)_3$) in hydrocarbon matrixes / J. A. Howard, H. A. Joly, B. Mile // Journal of Physical Chemistry. – 1990. – Vol. 94, No. 4. – P. 1275–1279.