

ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСУ ГІДРАТАЦІЇ ФУМАРАТНИХ π -АЦИДОКОМПЛЕКСІВ Cu^+ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
м. Дніпро, Україна
e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

В попередніх роботах [1, 2] моделювались π -комплекси купруму з деякими ненасиченими сполуками, зокрема фумаровою кислотою (ФК) та була показана енергетика послідовного входження молекул води до внутрішньої координаційної сфери π -ацидокомплексів Cu^+ у водному розчині. Але в якості енергетичного параметру була обрана лише сума повної електронної енергії системи з поправкою на нульові коливання (Sum of electronic of zero point energy) (далі ΔE_{ZPE}). Тому було доречним порівняти цю енергію з іншими розрахунковими термодинамічними параметрами, такими як тепловий ефект реакції (ΔH) та зміна вільної енергії Гібса реакції (ΔG). Методика ab initio розрахунків наведена в роботі [1].

Окремо порівнювались між собою значення ΔH , ΔG та ΔE_{ZPE} (були розраховані в роботі [1]) реакцій послідовного приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери π -ацидокомплексів з ФК в різних ступенях дисоціації. Розрахунки показали, що для всіх систем ΔG має найвище значення енергії, ΔH – найнижче, а ΔE_{ZPE} завжди займає проміжне значення. Але при цьому вигляд самих кривих в залежності від ступеня дисоціації ліганду ФК суттєво відрізняються (рис. 1, рис. 2, рис. 3).

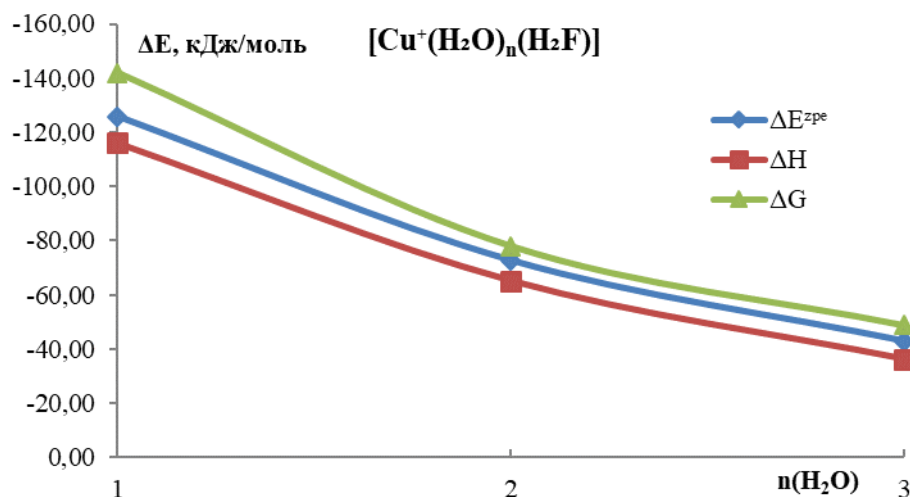


Рис. 1 – Енергетика послідовного приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{F})]$

Наприклад для молекулярної форми ліганду (комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{F})]$) досліджувані розрахункові термодинамічні параметри мають досить близькі значення (з різницею між собою від 5 до 26 кДж/моль), а також поступову, майже лінійну тенденцію зменшення енергії за абсолютним значенням в залежності від кількості приєднаних молекул води до внутрішньої координаційної сфери π -комплексу Cu^+ у водному розчині (рис. 1).

Для комплексів з дисоційованим за першим ступенем лігандом ФК $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HF}^-)]$ досліджувані розрахункові термодинамічні параметри суттєво розходяться в реакціях приєднання другої молекули води. При цьому термодинамічні параметри приєднання третьої молекули води мають близькі значення енергії (з різницею між собою від 5 до 26 кДж/моль) (рис. 2).

У випадку комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{F}^{2-})]$ з повністю дисоційованою формою ліганду ФК на відміну від $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HF}^-)]$ термодинамічні параметри приєднання другої молекули води мають дуже близькі значення (від 0,4 до 2,5 кДж/моль). Але у випадку приєднання першої та третьої молекули води значення термодинамічних параметрів відрізняються один від одного більш суттєво (від 6,7 до 18,7 кДж/моль) (рис. 3). Можна зробити висновок, що на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ послідовного приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{ФК})]$ має більшу подібність до теплового ефекту реакції ніж до вільної енергії Гібса.

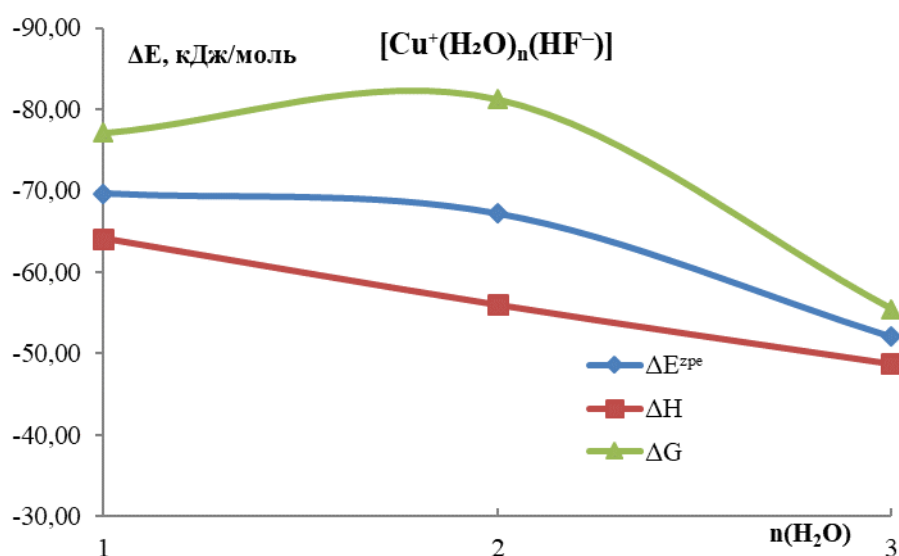


Рис. 2 – Енергетика послідовного приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HF}^-)]$

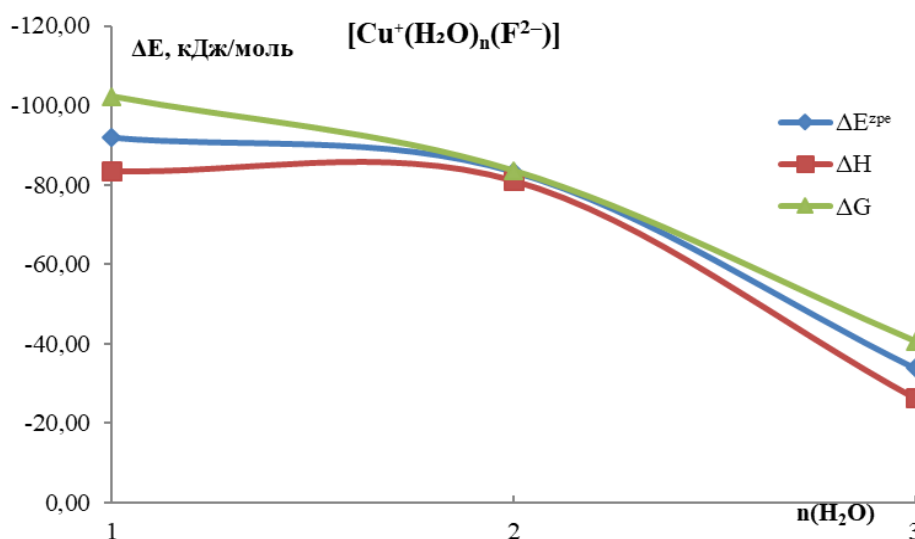


Рис. 2 – Енергетика послідовного приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{F}^{2-})]$

Література:

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

2. Варгалюк В. Ф. Утворення π -комплексів атомів купруму з акриловою, малеїною та фумаровою кислотами у водному середовищі / В. Ф. Варгалюк, Є. С. Осокін, В. А. Полонський // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2020. – Vol. 28, No 2. – P. 153–160.