

УДК 544.188:544.353.2

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ В АЦЕТОНИТРИЛЕ:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ****Д.О. Новиков ^{*,a}, О.Н. Калугин ^{*,b}**

** Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра неорганической химии пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

a. e-mail: dmitrynovikovs@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3584-4521

b. e-mail: onkalugin@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3273-9259

В работе представлены результаты квантово-химического исследования сольватоккомплексов катиона меди (II) с ацетонитрилом (AN), тетрафтороборат анионом (BF_4^-) и 3-гидроксифлавоном (flv) состава $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ с использованием теории функционала плотности (DFT) на уровне M06-2X/6-311++G(d,p). При интерпретации полученных результатов особое внимание уделено геометрии сольватоккомплексов, а также топологии электронной плотности в терминах нековалентных взаимодействий (NCI). Было установлено что молекула flv является монодентатным лигандом, координирующимся атомом кислорода карбонильной группы по отношению к катиону меди (II). При образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ внутримолекулярная водородная связь между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы, существующая в изолированной молекуле flv, разрывается. При образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ разрыв внутримолекулярной водородной связи сопровождается значительным разворотом подвижного фенильного кольца относительно планарного хромонового фрагмента молекулы flv. В случае вхождения BF_4^- аниона в первую координационную сферу катиона меди (II) образуется внутримолекулярная водородная связь между атомом водорода гидроксильной группы молекулы flv и ближайшим атомом фтора аниона BF_4^- . Анализ нековалентных взаимодействий показал, что водородная связь между атомом водорода гидроксильной группы и ближайшим атомом фтора BF_4^- аниона оказывается гораздо прочнее, чем внутримолекулярная водородная связь в молекуле flv. Данное обстоятельство, а также тот факт, что фенильное кольцо молекулы flv в комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ оказывается внутренне-стабилизированным слабым Ван-дер-Ваальсовым притяжением между атомами кислорода хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца, позволяет заключить, что комплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ является более стабильным по сравнению с $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, тетрафтороборат меди, ацетонитрил, 3-гидроксифлавонон, комплексообразование, водородная связь.

Введение

Флавонолы представляют собой хорошо известный класс природных полифенольных производных, имеющих широкую биологическую активность [1]. Данный класс соединений является антиоксидантами [2] и хелатирующими агентами для множества металлов [3-5]. Благодаря эффекту внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT механизм) [6], флавоноиды активно используются как флуоресцентные зонды для различных сред [7-8], ферментов [9] и катионов металлов [10-11]. В исследованиях процессов комплексообразования катионов металлов с флавонолом наряду с перхлоратами зачастую используют тетрафторобораты благодаря хорошей растворимости соответствующих солей как в воде, так и в неводных растворителях, а также большей безопасности по сравнению с перхлоратами [12-13].

Одним из наиболее распространенных методов исследования комплексов металлов с флавоноидами является спектроскопия [14-16]. О природе взаимодействия лиганда с центральным атомом судят по изменению пиков поглощения либо флуоресценции флавонолов, а также по появлению новых полос. Такой подход позволяет ответить на вопрос существования ESIPT механизма в данном комплексе, однако другие аспекты микроструктуры сольватоккомплекса остаются в тени. Наиболее детальную информацию о микроструктуре подобных комплексов можно получить методами квантовой химии.

Теория функционала плотности (DFT) часто применяется для исследования структуры систем, содержащих металл и органический лиганд [17-31]. Полученные таким образом результа-

ты, более чем удовлетворительно коррелируют с информацией, полученной из альтернативных методов исследования структуры комплексов. Обменно-корреляционный гибридный функционал B3LYP [32-33] является наиболее часто встречаемым методом DFT в применении к подобным системам [26-31]. Однако, ряд исследований показал, что данный функционал является неточным для систем со значительным дисперсионным взаимодействием [34-35], которые проявляются в комплексах, содержащих d-металл. Два подхода, позволяющих избежать эту проблему это – DFT-D2 метод [36-38] и потенциалы группы Миннесота [39]. Было показано, что оба эти подхода позволяют добиться значительного улучшения точности расчета, сравнивая результаты последних с уже имеющимися в GMTKN30 [40-41] базе данных термодинамики, кинетики и нековалентных взаимодействий [42]. Однако, было показано, что для описания нековалентных взаимодействий в системах, содержащих переходный металл, более предпочтительным является использование именно функционалов группы M06, например, M06-2X [39, 43]. Также, выбор функционала M06-2X предпочтителен для систем с высокой подвижностью лигандов, где минимум энергии выражен неявно [39].

Методы квантовой химии кроме детальной информации о структуре молекул и ион-молекулярных комплексов позволяют также детально исследовать распределение электронной плотности в подобного рода системах. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют методы, позволяющие анализировать не только валентные взаимодействия, но и слабые нековалентные взаимодействия в межмолекулярных и ион-молекулярных комплексах. Среди целого ряда методов анализа топологии электронной плотности (теория Бейдера, метод NBO и др.) особого внимания заслуживает подход, основанный на анализе приведенного градиента электронной плотности [44]:

$$s = \frac{1}{2(3\pi)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (1)$$

где ρ – электронная плотность.

Индекс нековалентных взаимодействий (s) позволяет изучить домены электронной плотности, которые соотносятся со слабыми взаимодействиями, а именно – как домены, имеющие низкое значение электронной плотности и нулевой градиент электронной плотности (1). Сила и природа взаимодействия (притяжение либо отталкивание) могут быть установлены путем умножения электронной плотности на знак второго собственного значения Гессииана плотности (λ_2) [44].

Целью данной работы было исследование микроструктуры различных сольватоккомплексов катиона $\text{Cu}(\text{II})$ в ацетонитриле с BF_4^- анионом и молекулой 3-гидроксифлавона (flv) в качестве лигандов. Спектроскопией абсорбции рентгеновских лучей (EXAFS) было установлено что сольватоккомплекс $\text{Cu}(\text{II})$ в ацетонитриле имеет октаэдрическую структуру, координируя 6 молекул растворителя вокруг центрального атома [45]. Из результатов кондуктометрического эксперимента известно, что сольватоккомплексы двухзарядных катионов металлов в ацетонитриле могут либо содержать либо не содержать анион в первой координационной сфере центрального атома [46]. Поэтому были изучены все возможные комбинации сольватоккомплекса $\text{Cu}(\text{II})$ в ацетонитриле, а именно: $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ исходя из того, что в реальном эксперименте предполагается изучение ацетонитрильных растворов $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$. Дополнительно была исследована планарная конформация молекулы flv. Особое внимание было уделено внутримолекулярной водородной связи в молекуле flv при формировании сольватоккомплексов, так как от этого напрямую зависит возможность ESIPT перехода в исследуемых системах.

Методика проведения расчетов

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием теории функционала плотности (DFT) в программном пакете Gaussian 09 [47] с использованием функционала M06-2X в базисе 6-311++G(d,p). Как было показано в работе [48], использование функционала M06-2X в комбинации с трижды-дзета валентно-ращепленным базисом Попла с поляризационными функциями на атомах водорода и тяжелых атомах (6-311++G(d,p)) является удовлетворительным компромиссом с точки зрения структурных, энергетических и электронных свойств систем

со значительным дисперсионным взаимодействием. Для расчетов были использованы сетка интегрирования, задаваемая внутренним ключом “Ultrafine” с критериями сходимости по умолчанию. После оптимизации геометрии следовал анализ на отсутствие отрицательных гармонических частот, чтобы убедиться в достижении истинного минимума энергии. Все расчеты были выполнены в среде растворителя (ацетонитрила) в рамках модели реактивного поля Онзагера [49]. К сожалению, выполнить оптимизацию геометрии комплексов, особенно содержащих молекулу 3-гидроксифлавона, с использованием более совершенных методов описания эффектов среды, включая различные варианты PCM и COSMO, не удалось.

Исследование нековалентных взаимодействий было проведено с использованием программного пакета MultiWFN [50], используя равномерное построение пространственной сетки с шагом в 0.1 а.е. Слабые нековалентные взаимодействия были идентифицированы на соответствующей сетке по значению электронной плотности $\rho < 0.05$ а.е.

Результаты и обсуждение

Геометрия комплексов

Оптимизация геометрии молекулы flv была проведена для планарной конформации, в которой атом водорода гидроксильной группы развернут в сторону карбоксильной группы хромонового фрагмента молекулы. При этом наблюдался незначительный разворот фенильного кольца относительно хромонового фрагмента (Рис. 1). Двугранный угол между атомами $\angle C_3C_2C_{11}C_{16}$ составил -17.7° . Подобные результаты хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами с использованием теории функционала плотности, проведенными на уровнях B3LYP/6-31G*[51] и B3LYP/6-31G(d,p) [52]. Помимо этого, ранее было проведено рентгено-структурное исследование монокристаллов flv [53]. Сравнение геометрических характеристик, полученных экспериментальным и расчетным методами приведено в Таблице 1. Высокая сходимость исходной геометрии молекулы flv, рассчитанной методом M06-2X/6-311++G(d,p) с экспериментальными рентгеноструктурными данными свидетельствует о корректности выбора метода учета функционала плотности и набора базисных функций.

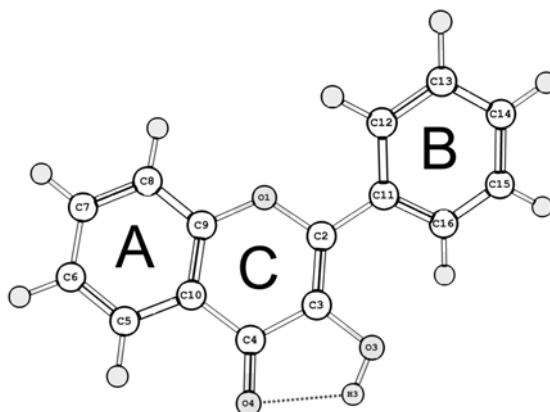


Рисунок 1. Оптимизированная структура планарной конформации молекулы 3-гидроксифлавона.

Геометрия комплексов $[Cu(fl\nu)(AN)_5]^{2+}$ и $[Cu(fl\nu)(BF_4)(AN)_4]^+$, представленная в Таблице 1, свидетельствует о том, что комплексообразование молекулы flv с катионом меди (II) существенно не влияет на длины и углы связей кольца А хромонового фрагмента и фенильного кольца В молекулы flv. Однако в кольце С хромонового фрагмента при комплексообразовании длины связей O_1C_2 и C_3C_4 уменьшаются, в то время как длина связей C_2C_3 и C_4O_4 увеличивается. Длина связи C_4C_{10} остается постоянной в системе $[Cu(fl\nu)(AN)_5]^{2+}$, и уменьшается в системе $[Cu(fl\nu)(BF_4)(AN)_4]^+$. Подобный феномен был обнаружен ранее, при исследовании систем $[MgClO_4(AN)_5]^+$ и $[Ni(AN)_6]^{2+}$ [46].

В Таблице 2 приведены расстояния между атомом Cu(II) и координирующими центрами лигандов в исследованных комплексах. В сольватокмлексе $[Cu(AN)_6]^{2+}$ было обнаружено искажение тетраэдрической структуры, обусловленное эффектом Яна-Теллера [54], при этом осе-

вые молекулы лиганда оказываются на большем от центрального атома расстоянии (2.33\AA), чем экваториальные (2.07\AA). В комплексах состава $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ молекула flv и BF_4^- анион замещают молекулы ацетонитрила, находящиеся именно в экваториальной плоскости центрального атома, при этом искажение октаэдрической структуры сохраняется. Следует обратить внимание, что в комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$, молекула flv и BF_4^- анион находятся ближе к атому $\text{Cu}(\text{II})$, чем соответствующие частицы в комплексах $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$. Также, расстояния от осевых молекул ацетонитрила до центрального атома (2.12\AA и 2.24\AA) сокращаются. Это свидетельствует о структуроукрепляющем эффекте BF_4^- аниона на комплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$.

Таблица 1. Геометрические характеристики молекулы flv (**Ia**), а также комплексов $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ (**II**) и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ (**III**), полученные методом M06-2X/6-311++G(d,p). Для сравнения приведены соответствующие параметры по экспериментальным рентгеноструктурным данным монокристалла 3-гидроксифлавона [45] (**Ib**)

Связь	Ia	Ib	II	III	Угол	Ia	Ib	II	III
O_1C_2	1.363	1.369	1.349	1.347	$\text{O}_1\text{C}_2\text{C}_3$	120.2	119.7	122.3	120.7
C_2C_3	1.358	1.363	1.365	1.372	$\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$	121.9	122.8	120.4	120.2
C_3C_4	1.460	1.457	1.449	1.438	$\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_{10}$	115.4	116.0	115.5	117.0
C_4C_{10}	1.457	1.446	1.456	1.439	$\text{C}_4\text{C}_{10}\text{C}_9$	118.7		119.6	118.5
C_{10}C_5	1.404	1.387	1.407	1.410	$\text{C}_9\text{C}_{10}\text{C}_5$	119.3	117.9	118.9	119.1
C_5C_6	1.377	1.366	1.376	1.374	$\text{C}_{10}\text{C}_5\text{C}_6$	120.1	121.2	120.1	119.8
C_6C_7	1.405	1.372	1.406	1.409	$\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_7$	119.8	120.8	120.0	120.1
C_7C_8	1.379	1.385	1.379	1.378	$\text{C}_6\text{C}_7\text{C}_8$	121.0	120.1	121.0	121.1
C_8C_9	1.398	1.401	1.396	1.397	$\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9$	118.8	118.7	118.5	118.4
C_9C_{10}	1.394	1.392	1.394	1.397	$\text{C}_8\text{C}_9\text{C}_{10}$	121.0	121.2	121.5	121.5
C_9O_1	1.352	1.377	1.355	1.352	$\text{C}_{10}\text{C}_9\text{O}_1$	122.1	123.4	121.4	121.2
C_2C_{11}	1.471	1.474	1.475	1.472	$\text{C}_9\text{O}_1\text{C}_2$	121.7	120.2	120.7	121.9
$\text{C}_{11}\text{C}_{16}$	1.401	1.389	1.399	1.402	$\text{O}_1\text{C}_2\text{C}_1$	112.2	111.1	112.2	112.6
$\text{C}_{16}\text{C}_{15}$	1.389	1.364	1.391	1.389	$\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$	121.7	122.7	121.3	122.0
$\text{C}_{15}\text{C}_{14}$	1.391	1.400	1.391	1.391	$\text{C}_{11}\text{C}_{16}\text{C}_{15}$	120.0	121.0	120.0	119.8
$\text{C}_{14}\text{C}_{13}$	1.391	1.377	1.391	1.392	$\text{C}_{16}\text{C}_{15}\text{C}_{14}$	120.6	121.3	120.1	120.6
$\text{C}_{13}\text{C}_{12}$	1.387	1.397	1.387	1.387	$\text{C}_{15}\text{C}_{14}\text{C}_{13}$	119.6	118.5	120.0	119.8
$\text{C}_{12}\text{C}_{11}$	1.401	1.394	1.399	1.402	$\text{C}_{14}\text{C}_{13}\text{C}_{12}$	120.2	120.0	120.2	120.1
C_4O_4	1.226	1.232	1.238	1.257	$\text{C}_{13}\text{C}_{12}\text{C}_{11}$	120.5	121.3	120.0	120.4
C_3O_3	1.351	1.357	1.354	1.344	$\text{C}_{12}\text{C}_{11}\text{C}_{16}$	119.1	117.8	119.1	119.2
O_3H_3	0.973	0.960	0.964	0.981	$\text{C}_3\text{C}_4\text{O}_4$	119.3	119.8	123.6	119.8
	Расстояния				$\text{O}_4\text{H}_3\text{O}_3$	118.0	120.8	157.3	103.6
$\text{O}_4\dots\text{O}_3$	2.631	2.677	2.716	2.715	$\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3$	83.2	82.5	59.08	80.76
$\text{O}_4\dots\text{H}_3$	2.030	2.200	3.625	2.312	$\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_3$	104.8	109.0	110.7	111.1
$\text{C}_4\dots\text{H}_3$	2.244	-	3.172	2.448	$\text{C}_3\text{O}_3\text{Cu}$	-	-	96.57	80.38
$\text{O}_3\dots\text{Cu}$	-	-	3.452	3.768	$\text{C}_4\text{O}_4\text{Cu}$	-	-	152.7	131.5
$\text{O}_4\dots\text{Cu}$	-	-	2.026	1.996	$\text{O}_3\text{H}_3\text{Cu}$	-	-	28.95	111.6
$\text{O}_3\dots\text{B}$	-	-	-	3.228	$\text{O}_3\text{H}_3\text{F}^*$	-	-	-	158.1
$\text{O}_4\dots\text{B}$	-	-	-	3.784	$\text{H}_3\text{F}^*\text{B}$	-	-	-	103.0
$\text{H}_3\dots\text{B}$	-	-	-	2.484	$\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$	-17.7	5.5	-43.1	23.42
$\text{H}_3\dots\text{F}^*$	-	-	-	1.738	$\text{C}_4\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_3$	-179.2	-	157.4	20.82
-	-	-	-	-	$\text{C}_4\text{C}_3\text{O}_3\text{Cu}$	-	-	2.37	-24.9

Нековалентные взаимодействия в исследованных системах

Нековалентные взаимодействия в исследованных системах показаны в виде изоповерхностей на соответствующих рисунках 2 и 3. Синим цветом обозначено сильное притяжение, зеленым – слабое взаимодействие, красным – сильное отталкивание. Сферические кольца синим цветом были индикаторами образования сильной координационной связи между соответствующими парами атомов.

Планарная конформация молекулы flv в среде ацетонитрила стабилизируется слабым Ван-дер-Ваальсовым притяжением между атомами O₁ и O₃ хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца. Об этом свидетельствует зеленый цвет изоповерхности электронной плотности между соответствующими парами атомов (Рис. 2). Дополнительно планарная конформация стабилизируется сильным притяжением между атомами H₃ и O₄ (внутримолекулярная водородная связь). Двугранный угол ∠C₃C₂C₁₁C₁₆ в планарной конформации молекулы flv составляет -17.7°.

Таблица 2. Расстояния между центральным атомом Cu(II) и координирующими центрами лигандов (Å).

Система	Cu...N	Cu...F	Cu...O ₄	Cu...N[45]
[Cu(AN) ₆] ²⁺	2.07			
	2.07			
	2.07	—	—	1.99
	2.07			
	2.33			
	2.33			
[Cu(BF ₄)(AN) ₅] ⁺	2.07			
	2.04			
	2.07	2.43	—	—
	2.03			
	2.22			
[Cu(flν)(AN) ₅] ²⁺	2.07			
	2.05			
	2.09	—	2.03	—
	2.33			
	2.36			
[Cu(flν)(BF ₄)(AN) ₄] ⁺	2.06			
	2.04			
	2.12	2.36	2.00	—
	2.24			

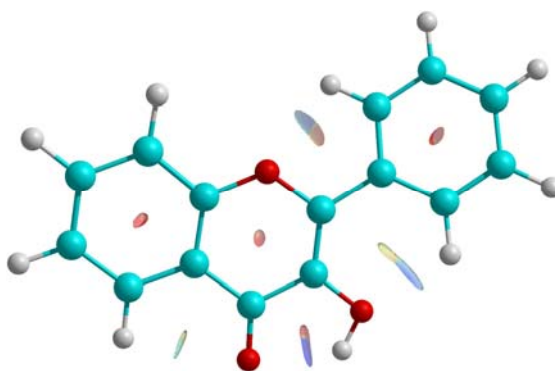


Рисунок 2. Структура молекулы 3-гидроксифлавона с поверхностью нековалентных взаимодействий со значением контура 0.5. Поверхность окрашена в сине-зелено-красных цветах в соответствии с $-0.02 \text{ a.e.} < \text{sign}(\lambda_2)\rho < 0.02 \text{ a.e.}$

Образование комплекса [Cu(AN)₆]²⁺ сопровождается формированием координационных связей между катионом Cu(II) и атомами азота окружающих центральный атом молекул ацетонитрила (Рис. 3А). В это же время строго октаэдрическая структура комплекса [Cu(AN)₆]²⁺ искажается при замене одной молекулы ацетонитрила на BF₄⁻ анион (Рис. 3Б). Такой эффект может быть объяснен слабым нековалентным взаимодействием отрицательно заряженной поверхности BF₄⁻ аниона и углеводородных «хвостов» окружающих молекул ацетонитрила.

В случае образования комплекса [Cu(flν)(AN)₅]⁺ (Рис. 3В) внутримолекулярная водородная связь H₃O₄ разрывается из-за образования прочной координационной связи O₄Cu (синее кольцо

изоповерхности электронной плотности). Расстояние $\text{H}_3 \dots \text{O}_4$ становится равным 3.625 \AA , а угол $\angle \text{O}_4\text{H}_3\text{O}_3 = 157.3^\circ$. При этом стабилизация фенильного кольца относительно хромонового фрагмента нарушается (отсутствие слабого Ван-дер-Ваальсового притяжения между атомами O_1 и O_3 хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца), что приводит к увеличению диэдрального угла $\angle \text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$ в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ до -43.1° .

Еще более интересный эффект можно наблюдать на примере системы $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ (Рис. 3Г). Здесь, наличие отрицательно заряженного иона BF_4^- в первой координационной сфере катиона меди (II), деформирует октаэдрическую структуру сольватокompлекса. При этом ближайшие молекулы ацетонитрила притягиваются углеводородным хвостом к отрицательно заряженной поверхности тетраэдрического BF_4^- . Подобно системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, в комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ внутримолекулярная водородная связь разрывается. Расстояние $\text{H}_3 \dots \text{O}_4$ в этом случае равно 2.312 \AA , а угол $\angle \text{O}_4\text{H}_3\text{O}_3 = 103.6^\circ$. Однако, атом водорода H_3 ориентируется к близлежащему аниону BF_4^- . Так, расстояние $\text{H}_3 \dots \text{F}_1^*$ равно 2.484 \AA , расстояние $\text{H}_3 \dots \text{F}_1^* = 1.738 \text{ \AA}$, а угол $\angle \text{O}_3\text{H}_3\text{F}_1^* = 158.1^\circ$.

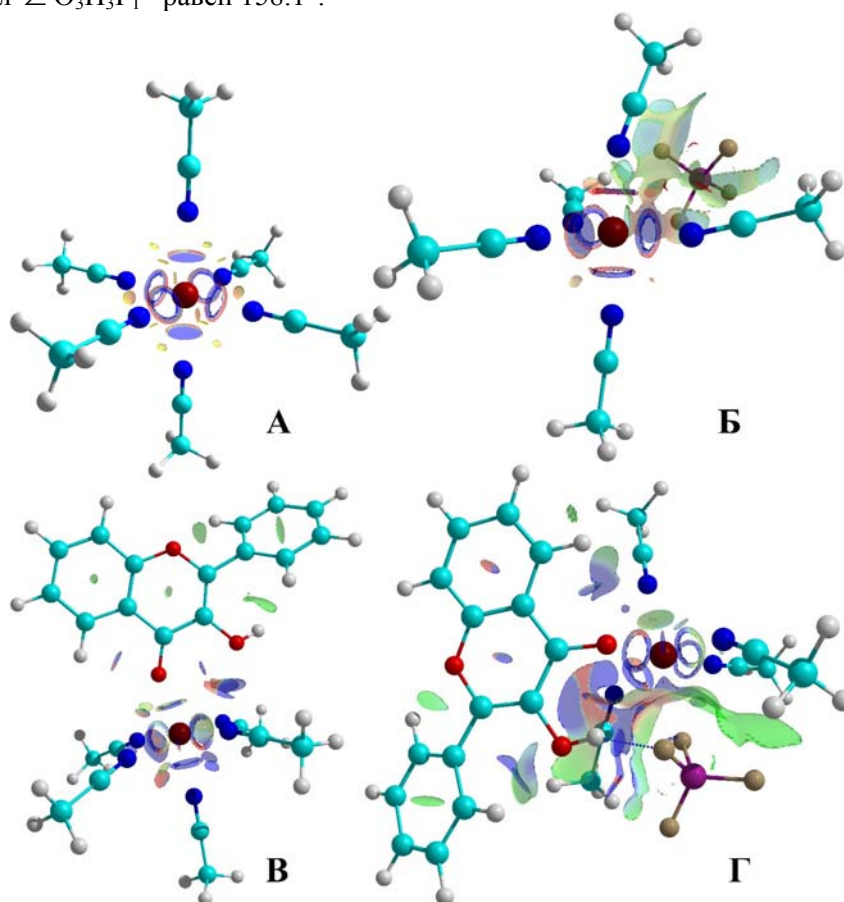


Рисунок 3. Структура сольватокompлексов $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$ (А), $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$ (Б), $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ (В) и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ (Г) с поверхностью нековалентных взаимодействий со значением контура 0.5. Поверхность окрашена в сине-зелено-красных цветах в соответствии с $-0.02 \text{ a.e.} < \text{sign}(\lambda_2)\rho < 0.02 \text{ a.e.}$

Помимо этого, на изоповерхности электронной плотности комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ можно наблюдать значительную по размерам, синюю область между атомами H_3 и F_1^* . Следовательно, можно утверждать об образовании внутримолекулярной водородной связи между атомом H_3 молекулы flv и ближайшим атомом F_1^* аниона BF_4^- . В комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ фенильное кольцо молекулы flv остается стабилизированным слабым Ван-дер-Ваальсовым притяжением между атомами O_1 и O_3 хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца, о чем можно судить по зеленому участку изоповерхности электронной плотности. В конечном итоге, двугранный угол $\angle \text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$ в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$

оказывается равным 23.4° , что значительно меньше чем соответствующий угол в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$.

Координация $\text{Cu}(\text{II})$ с молекулой flv проходит через атом O_4 , поскольку расстояния $\text{O}_4\cdots\text{Cu}$ равны 2.026 и 1.996Å в системах $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ соответственно. В это же время расстояния $\text{O}_3\cdots\text{Cu}$ равны 3.452 и 3.768Å в системах $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$, соответственно. Также, анализ нековалентных взаимодействий свидетельствует об образовании прочной координационной связи именно между атомами O_4 и Cu (синее кольцо изоповерхности электронной плотности). Это позволяет утверждать что молекула flv является монодентатным лигандом при вхождении в первую координационную сферу катиона меди (II) в ацетонитриле.

Анализ нековалентных взаимодействий в исследуемых системах показал, что внутрикомплексная водородная связь между атомом H_3 молекулы flv и ближайшим атомом F_1^* аниона BF_4^- оказывается намного сильнее чем внутримолекулярная водородная связь $\text{H}_3\cdots\text{O}_4$ в молекуле flv. В это же время, при образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, внутримолекулярная водородная связь в молекуле flv разрывается. Это позволяет предположить что комплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ является более стабильным чем $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$. Вторым аргументом в пользу данного предположения есть то, что в комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ фенильное кольцо оказывается внутренне-стабилизированным слабым Ван-дер-Ваальсовым притяжением между атомами O_1 и O_3 хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца. Вследствие этого двугранный угол $\angle \text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$ в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ оказывается равным 23.4° , а в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ – -43.1° . Ранее, было показано, что положение подвижного фенильного кольца стабилизируется гетероциклическим кольцом, в случае если значение диэдрального угла $\angle \text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$ не выходит за пределы $0^\circ < \theta < 30^\circ$ [46].

Стоит отметить, что вхождение BF_4^- аниона, и молекулы flv, в ближайшую координационную сферу катиона меди (II) незначительно влияет на расстояние между центральным атомом и координационными центрами молекул ацетонитрила. Расстояние между атомами Cu и O_4 в комплексах $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$, также меняется незначительно: 2.026Å и 1.996Å соответственно. Образование комплекса с молекулой flv влияет на положение BF_4^- аниона в сольватной оболочке катиона меди (II) незначительно. Данные факты позволяют утверждать, что нейтральные лиганды (flv и AN) являются равнозначными по отношению к центральному атому с одинаковым механизмом образования комплексной частицы через неподеленную пару электронов.

Заключение

В данной статье представлены результаты квантово-химического расчёта и анализа нековалентных взаимодействий четырёх сольваток комплексов катиона меди (II), а именно: $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$. Аналогичными методами была исследована планарная конформация молекулы 3-гидроксифлавона (flv). Анализ геометрических характеристик исследованных комплексов показал, что нейтральные лиганды (flv и AN) являются равнозначными по отношению к центральному атому, а молекула flv в первой координационной сфере катиона меди (II) не влияет значительно на положение BF_4^- аниона в сольватной оболочке. Из исследования геометрических характеристик в комбинации с анализом нековалентных взаимодействий был сделан вывод об образовании внутримолекулярной водородной связи в молекуле flv. Было показано, что молекула flv является монодентатным лигандом по отношению к центральному атому, а координация осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. При образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ было показано, что внутримолекулярная водородная связь в молекуле flv разрывается. В комплексе состава $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ было показано образование внутрикомплексной водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы молекулы flv и ближайшим атомом фтора BF_4^- аниона. Таким образом, было показано, что сольваток комплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ является более устойчивым по сравнению с $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, из-за образования прочной внутрикомплексной водородной связи и стабилизации подвижного фенильного кольца молекулы flv относительно строго планарного хромонового фрагмента.

Благодарности

Данная работа была выполнена в рамках научно-исследовательской работы "Органические модификаторы и ион-молекулярные системы и новые материалы на их основе для аналитического и электрохимического использования" (номер государственной регистрации 0118U002025) Министерства образования и науки Украины на базе кафедры неорганической химии химического факультета Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. Авторы выражают благодарность Научно-техническому комплексу "Институт монокристаллов" НАН Украины за предоставление вычислительных ресурсов для проведения квантово-химических расчетов.

Литература / References

1. Andersen Ø. M., Markham K. R. *Flavonoids: Chemistry, biochemistry and applications*. 2005; p 1-1239.
2. Agati G., Azzarello E., Pollastri S., Tattini M. Flavonoids as antioxidants in plants: Location and functional significance. *Plant Sci.* **2012**, *196*, 67-76.
3. Birjees Bukhari S., Memon S., Mahroof Tahir M., Bhanger M. I. Synthesis, characterization and investigation of antioxidant activity of cobalt-quercetin complex. *J. Mol. Struct.* **2008**, *892*, 39-46.
4. Muntean D., Imre S., Vari C. E. Physico-chemical characterisation of zn-flavonols complexes. *Rev. Med. Chir. Soc. Med. Nat. Iasi.* **2007**, *111*, 1074-1078.
5. Bukhari S. B., Memon S., Mahroof-Tahir M., Bhanger M. I. Synthesis, characterization and antioxidant activity copper-quercetin complex. *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *71*, 1901-1906.
6. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. Excited state intramolecular proton transfer (esipt): From principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8803-8817.
7. Qin T., Liu B., Huang Y., Yang K., Zhu K., Luo Z., Pan C., Wang L. Ratiometric fluorescent monitoring of methanol in biodiesel by using an esipt-based flavonoid probe. *Sens. Actuators, B* **2018**, *277*, 484-491.
8. Hu Y., Gao X., Li X., Liang H., Zhang D., Liu C. The application of flavonoid derivatives as redox-responsive fluorescent probes in hydrophobic microenvironment. *Sens. Actuators, B* **2018**, *262*, 144-152.
9. Feng L., Liu Z. M., Hou J., Lv X., Ning J., Ge G. B., Cui J. N., Yang L. A highly selective fluorescent esipt probe for the detection of human carboxylesterase 2 and its biological applications. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *65*, 9-15.
10. Wu Y. S., Huang F. F., Lin Y. W. Fluorescent detection of lead in environmental water and urine samples using enzyme mimics of catechin-synthesized au nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1503-1509.
11. Yang S., Jiang W., Tang Y., Xu L., Gao B., Xu H. Sensitive fluorescent assay for Copper(II) determination in aqueous solution using quercetin-cyclodextrin inclusion. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 37828-37834.
12. Lu Y., Jia C., Yao Q., Zhong H., Breadmore M. C. Analysis of flavonoids by non-aqueous capillary electrophoresis with 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic-liquids as background electrolytes. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1319*, 160-165.
13. Bogel-Lukasik R., Nobre Gonçalves L. M., Bogel-Lukasik E. Phase equilibrium phenomena in solutions involving tannins, flavonoids and ionic liquids. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1947-1953.
14. Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P. Flavonols and crown-flavonols as metal cation chelators. The different nature of Ba^{2+} and Mg^{2+} complexes. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5907-5914.
15. Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P. Flavonols as metal-ion chelators: Complex formation with Mg^{2+} and Ba^{2+} cations in the excited state. *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *127*, 89-100.

16. Jungbluth G., Rühling I., Ternes W. Oxidation of flavonols with Cu(II), Fe(II) and Fe(III) in aqueous media. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1946-1952.
17. Rodriguez-Santiago L., Sierka M., Branchadell V., Sodupe M., Sauer J. Coordination of Cu⁺ ions to zeolite frameworks strongly enhances their ability to bind NO₂: An *ab initio* density functional study. *JACS* **1998**, *120*, 1545-1551.
18. Holthausen M. C., Heinemann C., Cornehl H. H., Koch W., Schwarz H. The performance of density-functional/Hartree-Fock hybrid methods: Cationic transition-metal methyl complexes MCH₃⁺ (M=Sc-Cu,La,Hf-Au). *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4931-4941.
19. Holthausen M. C., Mohr M., Koch W. The performance of density functional/Hartree-Fock hybrid methods: The bonding in cationic first-row transition metal methylene complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 245-252.
20. Glukhovtsev M. N., Bach R. D., Nagel C. J. Performance of the B3LYP/ECP DFT calculations of iron-containing compounds. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 316-323.
21. Niu S., Hall M. B. Comparison of Hartree-Fock, density functional, Møller-Plesset perturbation, coupled cluster, and configuration interaction methods for the migratory insertion of nitric oxide into a cobalt-carbon bond. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1360-1365.
22. Pavlov M., Blomberg M. R. A., Siegbahn P. E. M., Wesendrup R., Heinemann C., Schwarz H. Pt⁺-catalyzed oxidation of methane: Theory and experiment. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1567-1579.
23. Luna A., Amekraz B., Tortajada J. A theoretical study on the complexation of sp, sp² and sp³ nitrogen-containing species by Cu⁺. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 31-37.
24. Thomas, Bauschlicher C. W., Hall M. B. Binding of nitric oxide to first-transition-row metal cations: An *ab initio* study. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8530-8539.
25. Cacelli I., Keogh D. W., Poli R., Rizzo A. Theoretical study of the 15- and 17-electron structures of cyclopentadienylchromium(III) and cyclopentadienylmolybdenum(III) complexes. Dichloride and dimethyl compounds. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9801-9812.
26. Tyagi P., Chandra S., Saraswat B. S., Yadav D. Design, spectral characterization, thermal, DFT studies and anticancer cell line activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of schiff bases derived from 4-amino-5-(pyridin-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *145*, 155-164.
27. Luzardo F., Álvarez N., Kremer C., de Camargo A. S. S., Gancheff J. S. New complexes of Cu(II) with dipicolinate and pyridyl-based ligands: An experimental and DFT approach. *Spectrochim. Acta, Part A* **2017**, *183*, 45-52.
28. Jana M. S., Pramanik A. K., Mondal T. K. Octahedral Ni(II) and Cu(II) complexes with a new hexadentate (NSN)₂ donor ligand: Synthesis, characterization, X-ray structure and DFT calculations. *Polyhedron* **2014**, *76*, 29-35.
29. Ghorai P., Saha R., Bhuiya S., Das S., Brandão P., Ghosh D., Bhaumik T., Bandyopadhyay P., Chattopadhyay D., Saha A. Syntheses of Zn(II) and Cu(II) schiff base complexes using N,O donor schiff base ligand: Crystal structure, DNA binding, DNA cleavage, docking and DFT study. *Polyhedron* **2018**, *141*, 153-163.
30. Burda J. V., Pavelka M., Šimánek M. Theoretical model of copper Cu(I)/Cu(II) hydration. DFT and *ab initio* quantum chemical study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, *683*, 183-193.
31. Malecki J. G., MacHura B., Świtlicka A. X-ray studies, spectroscopic characterisation and DFT calculations for Mn(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 5, 6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine. *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 77-87.
32. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
33. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785-789.
34. Fong-Padrón C., Cabaleiro-Lago E. M., Rodríguez-Otero J. Water interaction with ion pairs from ionic liquids. Computational study and performance assessment of several common functionals. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *593*, 181-188.
35. Li A., Muddana H. S., Gilson M. K. Quantum mechanical calculation of noncovalent interactions: A large-scale evaluation of pmx, dft, and sapt approaches. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1563-1575.

36. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
37. Wu X., Vargas M. C., Nayak S. Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8748-8757.
38. Peverati R., Truhlar D. G. Quest for a universal density functional: The accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2014**, *372*.
39. Zhao Y., Truhlar D. G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
40. Goerigk L., Grimme S. A general database for main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions – assessment of common and reparameterized (meta-)GGA density functionals. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 107-126.
41. Goerigk L., Grimme S. Efficient and accurate double-hybrid-meta-GGA density functionals—evaluation with the extended gmtkn30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291-309.
42. Goerigk L., Grimme S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670-6688.
43. Burns L. A., Vázquez-Mayagoitia A., Sumpter B. G., Sherrill C. D. Density-functional approaches to noncovalent interactions: A comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*.
44. Johnson E. R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., Yang W. Revealing noncovalent interactions. *JACS* **2010**, *132*, 6498-6506.
45. Persson I., Penner-Hahn J. E., Hodgson K. O. An exafs spectroscopic study of solvates of Copper(I) and Copper(II) in acetonitrile, dimethyl sulfoxide, pyridine, and tetrahydrothiophene solutions and a large-angle X-ray scattering study of the Copper(II) acetonitrile solvate in solution. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2497-2501.
46. Agieienko V. N., Kalugin O. N. Complexation of Ni(ClO₄)₂ and Mg(ClO₄)₂ with 3-hydroxyflavone in acetonitrile medium: Conductometric, spectroscopic, and quantum chemical investigation. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 12251-12262.
47. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas, Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian 09, revision b.01. Wallingford CT, 2009.
48. Marekha B. A., Kalugin O. N., Idrissi A. Non-covalent interactions in ionic liquid ion pairs and ion pair dimers: A quantum chemical calculation analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 16846-16857.
49. Wong M. W., Frisch M. J., Wiberg K. B. Solvent effects. 1. The mediation of electrostatic effects by solvents. *JACS* **1991**, *113*, 4776-4782.
50. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580-592.
51. Cornard J. P., Merlin J. C. Comparison of the chelating power of hydroxyflavones. *J. Mol. Struct.* **2003**, *651-653*, 381-387.
52. Cornard J. P., Dangleterre L., Lapouge C. DFT and TD-DFT investigation and spectroscopic characterization of the molecular and electronic structure of the Zn(II)-3-hydroxyflavone complex. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 304-308.

53. Etter M. C., Urbańczyk-Lipkowska Z., Baer S., Barbara P. F. The crystal structures and hydrogen-bond properties of three 3-hydroxy-flavone derivatives. *J. Mol. Struct.* **1986**, *144*, 155-167.
54. Persson I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1901-1917.

Поступила до редакції 29 листопада 2018 р.

Д.О. Новиков*, О.М. Калугін*. Комплексоутворення $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ з 3-гідроксифлавоном в ацетонітрилі: квантово-хімічний розрахунок.

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

У роботі представлено результати квантово-хімічного дослідження сольватоконплексів катіона Купруму(II) з ацетонітрилом (AN), тетрафлуороборат-аніоном (BF_4^-) та 3-гідроксифлавоном (flv) складу $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ з використанням теорії функціоналу густини (DFT) на рівні M06-2X/6-311++G(d,p). При інтерпретації отриманих результатів, особливу увагу приділено геометрії сольватоконплексів, а також топології розподілення електронної густини в термінах нековалентних взаємодій (NCI). Установлено, що молекула flv є монодентатним лігандом для катіона Купруму(II), а координація відбувається за участі атома Оксигену карбонільної групи. Під час утворення конплексу $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, існуючий в ізольованій молекулі flv розривається. При утворенні конплексу $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ розрив внутрішньомолекулярного водневого зв'язку супроводжується значним розворотом рухомого фенільного кільця відносно планарного хромонового фрагмента молекули flv. Під час входження аніона BF_4^- до першої координаційної сфери катіону Купруму(II) утворюється внутрішньоконплексний водневий зв'язок між атомом Гідрогену гідроксильної групи молекули flv та найближчим атомом Флуору аніона BF_4^- . Аналіз нековалентних взаємодій показав, що водневий зв'язок між атомом Гідрогену гідроксильної групи та найближчим атомом Флуору аніона BF_4^- є більш стійким, у порівнянні з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком в ізольованій молекулі flv. Крім того, рухоме фенільне кільце молекули flv у сольватоконплексі $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ є внутрішньостабілізованим слабкою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією між атомами Оксигену хромонового фрагмента та найближчими атомами Гідрогену фенільного кільця. Це дозволило зробити висновок про те, що сольватоконплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ є більш стійким к порівнянні з $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$.

Ключові слова: квантово-хімічні розрахунки, теорія функціоналу густини, купрум(II) тетрафлуороборат, ацетонітрил, 3-гідроксифлавоном, конплексоутворення, водневий зв'язок.

D.O. Novikov*, O.N. Kalugin*. Complexation of $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ with 3-hydroxyflavone in acetonitrile: quantum chemical calculation.

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Inorganic chemistry department, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

In the article the results of the quantum chemical study of copper (II) solvato-complexes with acetonitrile (AN), tetrafluoroborate anion (BF_4^-) and 3-hydroxyflavone (flv) of the composition $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ are presented. Calculations were done using density function theory (DFT) on the M06-2X/6-311++G(d,p) level of theory. Obtained results were interpreted in terms of complexes geometry and topology of electron density distribution using non-covalent interactions (NCI) approach. It was shown that flv molecule is a monodentate ligand in copper (II) complexes and coordinates central atom via carbonyl oxygen. Intramolecular hydrogen bond that exists in an isolated flv molecule was found to be broken upon $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ complex formation. In $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ complex, a significant rotation of phenyl ring over the planar chromone fragment was spotted as a consequence of intramolecular hydrogen bond breaking. Upon inclusion of BF_4^- anion to the first solvation shell of Cu^{2+} , an intracomplex hydrogen bond was formed between hydrogen atom of hydroxyl group of flv molecule and the closest fluorine atom of BF_4^- anion. NCI analysis had shown that a hydrogen bond between hydrogen atom of hydroxyl group of flv molecule and the closest fluorine atom of BF_4^- anion is significantly stronger than intramolecular hydrogen bond in an isolated flv molecule. In addition, flexible phenyl ring of flv molecule in $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ complex was found to be internally stabilized by the weak van der Waals attraction between oxygen atoms of chromone ring and phenyl hydrogens. These evidences led to a conclusion that $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ complex is more stable, comparing to the in $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ complex.

Keywords: quantum-chemical calculations, density function theory, copper tetrafluoroborate, acetonitrile, 3-hydroxyflavone, complexation, hydrogen bond.