

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 91 / Vol. 91

2025

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

В. М. Нікітенко, Т. В. Мальцева, Є. А. Бабенков, В. С. Кублановський
СИНТЕЗ, КОРОЗІЙНІ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ОЛОВО – КОБАЛЬТ.....3

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Людмила І. Коваль, Вікторія В. Дьяконенко, Ольгерд О. Штоквиш
СТРУКТУРА АДДУКТУ З ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ АКВА-КОМПЛЕКСУ
БІС(ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТО)НІКЕЛЮ(II)12

А. Е. Горбенко, О. К. Трунова
КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ КУРКУМІНУ ТА ДЕЯКИХ
МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ НА ЙОГО ОСНОВІ.....18

Contents

PHISICAL CHEMISTRY

V.M. Nikitenko, T.V. Maltseva, E.A. Babenkov, V.S. Kublanovsky SYNTHESIS, CORROSION AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF TIN-COBALT ALLOY COATINGS.	3
---	---

INORGANIC CHEMISTRY

Lyudmila I. Koval, Viktoriya V. Dyakonenko, Olherd O. Shtokvys STRUCTURE OF THE ADUCT WITH TERT-BUTYLACETOACETATE OF THE AQUA COMPLEX OF BIS(TERT-BUTYLACETOACETATO)NICKEL(II).	12
A. E. Horbenko, O. K. Trunova QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF CURCUMIN AND SOME METAL COMPLEXES BASED ON IT.	18

SYNTHESIS, CORROSION AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF TIN-COBALT ALLOY COATINGS.

V.M. Nikitenko*, T.V. Maltseva, E.A. Babenkov, V.S. Kublanovsky

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academician Palladin Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
*e-mail: vasylnikitenko@gmail.com

Tin-cobalt alloy coatings with a tin content of 5–85 wt.% were synthesized from a poly-ligand citrate-chloride electrolyte. The surface morphology and composition of tin-cobalt alloy coatings depending on the conditions of their production were studied using EDS and XRD methods. The dynamics of changes in the parameters of the equivalent impedance circuit on tin-cobalt alloy coatings in 0.1 mol·l⁻¹ KOH solution is determined by the process of formation of a cobalt (II) hydroxide layer on the coating surface. The parameters of corrosion resistance and electrocatalytic activity of the coatings in the reaction of hydrogen evolution were calculated from the stationary voltammetry dependences. The corrosion currents on tin-cobalt alloy coatings with a tin content of 33–85 wt.% are about 10⁻⁶–10⁻⁸ A·cm⁻². An inverse dependence of the hydrogen evolution overvoltage on tin-cobalt alloy coatings on the corrosion current was established.

Key words: electrodeposition, tin-cobalt alloy, citrate-chloride electrolyte, corrosion resistance, electrocatalytic activity.

INTRODUCTION. Electrolytic coatings of tin-cobalt alloy are promising anode materials for lithium-ion batteries (LIB) due to their high specific capacity and stability during cycling [1–3]. Cobalt serves as a kind of buffer, contributing to an increase in the mechanical strength of tin during cycling in LIB. In addition, tin-based alloy coatings are currently being studied as electrocatalysts for reactions of hydrogen ion [4–7] and nitrate ion [8, 9] reduction, oxygen evolution [7], and selective

reduction of carbon dioxide to formate ions [10, 11].

One of the most effective and controlled methods of applying coatings with metals and alloys, allowing to influence their morphology, structure and functional properties, is electrolytic deposition from aqueous solutions of complex compounds. Correctly selected ligands allow to influence purposefully the inhibition of the electrode process, the composition of electrochemically active complexes

(EAC), the mechanism of the process, and, consequently, the morphology, structure and functional properties of the resulting coatings with metals and alloys [12–14].

For deposition of tin-cobalt alloy coatings, we selected a polyligand citrate-chloride electrolyte, in which the formation of electrochemically active complexes (EAC) and deposition of tin (II) into the alloy is limited by the dissociation of electrochemically inactive complexes (EIC) $[\text{SnCitCl}_2]^{3-}$, and this allows us to control the chemical composition of the alloy by selecting the ratio of the electrolyte components and the deposition conditions. In a polyligand citrate-chloride electrolyte at pH 4-6, tin (II) ions, in contrast to the citrate electrolyte, exist in the form of the EIC of the composition $[\text{SnCitCl}_2]^{3-}$ [15], while cobalt (II) ions exist in the form of the EAC of the composition $[\text{CoH}_2\text{cit}]^+$ and $[\text{CoHcit}]$ [14]. Precipitation of tin (II) and cobalt (II) ions from the monoligand citrate electrolyte in this pH region is limited by mixed kinetics [16]. The precipitation of tin(II) ions into a tin-cobalt alloy from a polyligand citrate-chloride electrolyte at pH 4-6, in contrast to a citrate electrolyte, is limited not by mixed kinetics, but by a preceding chemical reaction of dissociation of polyligand electrochemically inactive complexes $[\text{SnCitCl}_2]^{3-}$:



The presence of electrochemically inactive $[\text{SnCitCl}_2]^{3-}$ complexes in the citrate-chloride electrolyte is an additional factor that allows us to influence the composition, morphology, structure and functional properties of the resulting tin-cobalt alloy coatings, primarily their porosity and corrosion resistance. The presence of citric acid in the proposed cit-

rate-chloride electrolyte allows increasing the buffer capacity and stability of the electrolyte during its long-term operation. This work is devoted to the development of a process for applying functional tin-cobalt alloy coatings from a complex citrate-chloride electrolyte for various functional purposes, as well as studying their morphology, phase, chemical composition, corrosion resistance and electrocatalytic activity in the reaction of hydrogen evolution in an alkaline medium.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Tin-cobalt alloy coatings were applied to copper foil ($S = 2 \text{ cm}^2$) from a citrate-chloride electrolyte of the following composition, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$: $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0.05$; $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.10$; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - 0.30$; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O} - 0.05$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O} - 0.50$; pH 4.6 in a thermostatic cell at a direct current density of $1\text{-}30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and a temperature of $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A platinum plate ($S = 12 \text{ cm}^2$) was used as the anode. Analytical grade reagents were used to prepare the electrolyte. The surface of the copper substrate was pre-degreased with Vienna lime and activated according to the method [17]. The electrolysis parameters were set using a PI-50-1 potentiostat and a PR-8 programmer. To obtain good quality coatings, the citrate-chloride electrolyte was pre-treated at a current density $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for 4 hours.

The structural characteristics of the coatings were studied by X-ray phase analysis using a DRON-2UM setup with $\text{CuK}\alpha$ radiation in the angle range from 10 to 85 degrees with a recording step of 0.04 degrees at an exposure time of 3 sec. The chemical composition of the tin-cobalt alloy coatings was determined using the atomic absorption method. The corrosion properties of the tin-cobalt alloy coatings were studied in a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KOH solution at $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

The electrochemical impedance spectra and current-voltage dependencies were obtained using the AUTOLAB system with GPES4.7 software in the frequency range from 0.1 Hz to 100 kHz and voltage amplitude of 10 mV. A saturated silver chloride electrode was used as a reference electrode. Platinum served as an auxiliary electrode. The value of the active resistance of the coatings R_z was calculated using the built-in program "Find circle". The parameters of the electrocatalytic activity of tin-cobalt alloy coatings in the of hydrogen evolution reaction were calculated from the linear sections of the $\lg j - \eta$ dependences. The polarization value was calculated relative to the hydrogen electrode based on the potential of the

$2\text{H}^+/\text{H}_2$ pair, which in a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KOH solution is 0.75 V (pH = 12.7).

Micrographs of the surface of tin-cobalt alloy coatings obtained from a citrate-chloride electrolyte are shown in Fig. 1. At a current density of up to $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, as can be seen from Fig. 1a, fine-crystalline coatings are deposited that are well bonded to the substrate. The tin-cobalt alloys coatings are well formed, densely packed, fairly uniform, and are close in appearance to smooth coatings. With an increase in current density, a scaly structure of the deposit is observed, and at higher current densities (from $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and higher), crystalline coatings are deposited, consisting of spherulites with particle sizes $1\text{--}5 \mu\text{m}$.

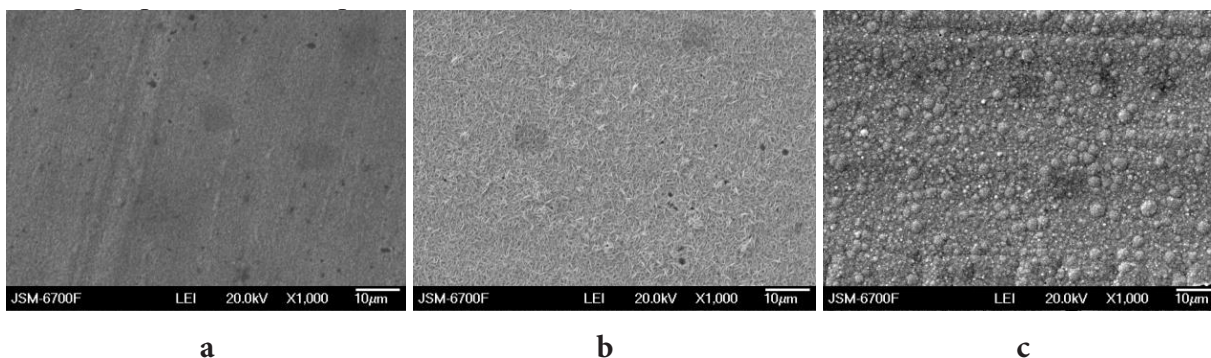


Fig. 1. Microstructure of the surface of tin-cobalt alloy coatings obtained from citrate-chloride electrolyte at a current density, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: 3.0 (a); 12.0 (b); 30.0 (c), temperature of $40 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring speed of 400 rpm, electrolysis time of 20 min.

The tin content in tin-cobalt alloy coatings obtained from citrate-chloride electrolyte depends on the parameters of their deposition and varies in the range of 5–85%. The X-ray diffraction pattern of the tin-cobalt alloy coating (Fig. 2) contains several diffraction peaks. It should be noted that the number of peaks and their position in the X-ray diffraction pattern does not depend on the conditions of coating

production. Electrolysis parameters affect only the magnitude of the diffraction peaks and the properties of the resulting coatings. Peaks characteristic of the tin-cobalt alloy are observed at 2θ deviation angles of 32 and 45 degrees. These peaks indicate the presence of an amorphous or incompletely formed crystalline phase in the tin-cobalt alloy and do not allow one to determine a specific phase. In addition

to the peaks corresponding to the tin-cobalt alloy, there are peaks that, by their position, can be attributed to metallic tin. The presence of a peak corresponding to metallic copper is due to its use as a substrate when applying coatings with a tin-cobalt alloy from a citrate-chloride electrolyte.

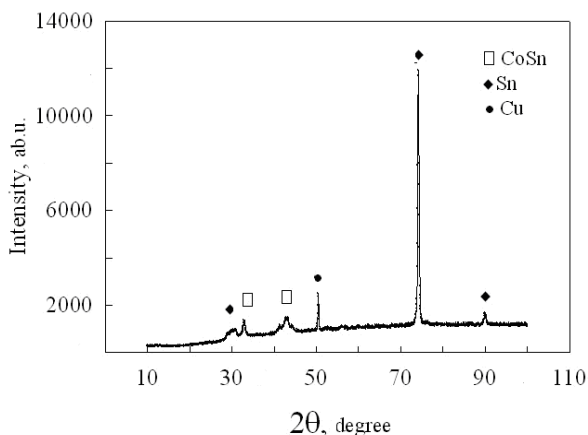


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a tin-cobalt alloy coating obtained from a citrate-chloride electrolyte at a current density of 4.0 mA cm^{-2} , 40°C and an electrolysis duration of 60 min.

According to the phase diagram [18, 19], tin forms intermetallic compounds with cobalt of the following composition: CoSn , Co_2Sn and Co_3Sn_2 . The Co_3Sn_2 compound consists of two phases $\text{Co}_2\text{Sn} + \alpha\text{-CoSn}$ or $\text{Co}_2\text{Sn} + \beta\text{-CoSn}$. It should be noted that tin-cobalt alloy coatings, which are a single-phase intermetallic compound of the CoSn composition, can only be obtained by the electrolytic method from complex electrolytes. According to the results of chemical analysis of the obtained coatings, with an increase in the current density, the ratio of cobalt to tin in the alloy changes from 1:2 to 2:1, which may indicate a change in the composition of the intermetallic compounds of the alloy from CoSn_2 to CoSn , Co_3Sn_2 and further to Co_2Sn , which is consistent with the data of [2, 20]. The impedance spectra of tin-cobalt alloy coatings with a content of 66.7 at. % tin, obtained from a citrate-chloride electrolyte at a current density of 3.0 mA cm^{-2} , from the holding time in a 0.1 mol l^{-1} KOH solution, are shown in Fig. 3.

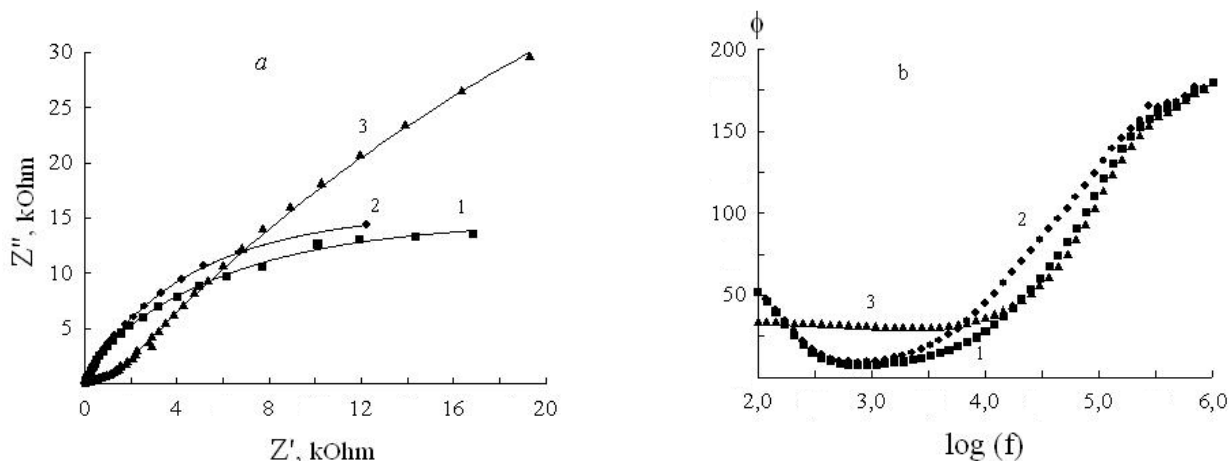


Fig. 3. Nyquist (a) and Bode (b) plots for tin-cobalt alloy samples containing 66.7 at. % tin versus holding time, min.: 20 (1), 40 (2) and 60 (3) in 0.1 mol l^{-1} KOH solution.

When comparing the obtained dependencies with the diagnostic ones shown in Fig. 4 [21, 22], it can be concluded that an oxide-hydroxide layer of cobalt (II) has formed on the film surface.

After a sufficiently long holding time (60 min.) of the sample in a 0.1 mol·l⁻¹ KOH solution the electrical parameters of the coating (resistance and capacity) remain constant.

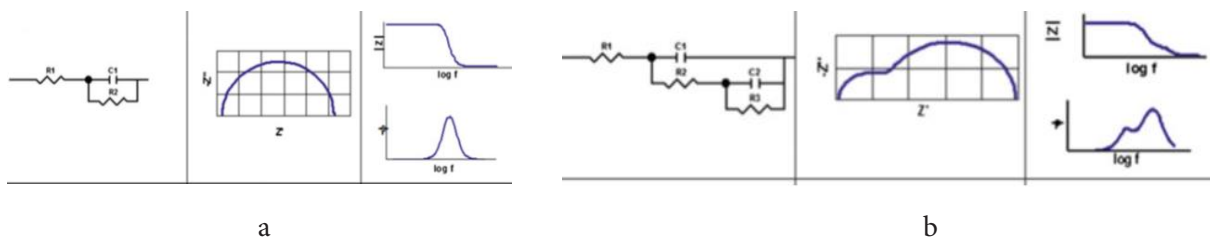
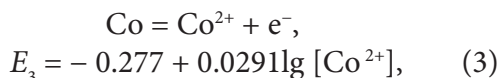
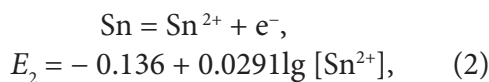


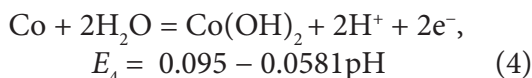
Fig. 4. Equivalent impedance circuits of tin-cobalt alloy coatings and Nyquist and Bode diagnostic dependences when the coatings are kept in a 0.1 mol l⁻¹ KOH solution for 20 (a) and 60 (b) min.

On samples of tin-cobalt alloy with a tin content of 33.3 at. %, obtained at a deposition current density of 7.5 mA·cm⁻², the Nyquist and Bode dependences have a similar character. In this case, only the numerical values of the parameters of the equivalent impedance circuit change: the contribution of the hydroxide layer resistance to the total corrosion resistance of such films is insignificant (< 5%). Based on the equality of the values of the stationary electrode potentials of reactions (2) and (3), we can write the reactions:



which can occur on the surface of a tin-cobalt alloy in a 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution (pH 12.7), it can be shown that under these conditions, corrosion of the tin-cobalt alloy coating occurs due to the dissolution of cobalt, since the value of $\lg ([\text{Sn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}])$ is equal to -4.85, that is, in the studied solution the concentration of ions

[Co²⁺] >> [Sn²⁺]. According to the Pourbaix diagram of the cobalt – water and tin – water systems [23], in the range of values of stationary electrode potentials E_2 and E_3 , equal to, depending on the tin content in the tin-cobalt alloy, -0.02 – 0.08 V and -0.23 – 0.34 V (table) in a 0.1 mol·l⁻¹ KOH solution (pH 12.7), a stable hydroxide film consisting of cobalt hydroxide Co(OH)₂ is formed on the surface of the coatings. The dissolution of cobalt with the formation of hydroxide Co(OH)₂ most likely occurs by an electrochemical mechanism according to the reaction:



The steady-state electrode potential of reaction (4) under these conditions (pH 12.7) is -0.643 V. The formation of a poorly soluble compound of hydroxide Co(OH)₂ (SE(solubility equilibrium) = 2.5 · 10⁻¹⁶) on the surface of the tin-cobalt alloy leads to passivation of the coating surface and, consequently, to stabilization of the steady-state potential of the electrode. Tin in the tin-cobalt alloy in 0.1 mol·l⁻¹ KOH

solution (pH 12.7) is practically insoluble. The resulting hydrogen ions are then reduced on tin. It can be assumed that the processes of formation and growth over time of the hydroxide layer of cobalt (II) on the alloy surface are accompanied by changes in other characteristics of the coatings, such as, the resistance of the coating, the capacity of the double electric layer and the value of the specific surface. The dependence of the coating resistance measured by impedance spectroscopy on the current density of its production and the holding time in a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KOH solution is shown in Fig. 5a, from which it is evident that the coating corrosion resistance decreases with increasing

current density and depends insignificantly on the holding time of the sample in the solution. At the same time, the coating corrosion resistance R_z increases with increasing tin content in the alloy (Fig. 5b) and is practically independent of the holding time in a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KOH solution. Obviously, such a dependence of the coating corrosion resistance R_z on the current density is due to a decrease in the tin content in the coating with increasing current density.

Holding tin-cobalt alloy coatings in an alkaline electrolyte leads to an increase in the corrosion resistance of the electrode. This is accompanied by a shift in the steady-state potential to more positive values.

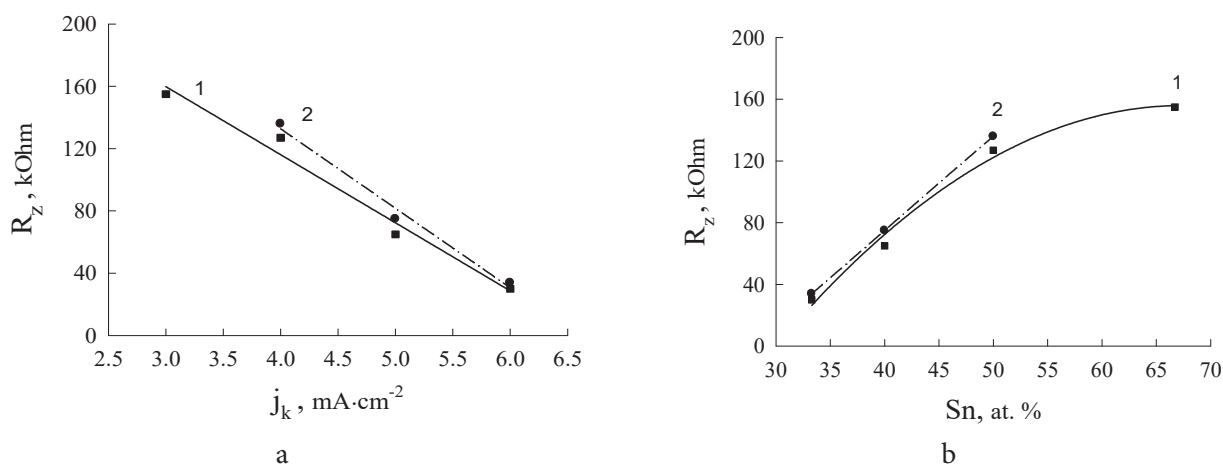


Fig. 5. Dependence of corrosion resistance of tin-cobalt alloy coatings on current density (a) and tin content in the alloy (b); holding time in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KOH solution, min.: 20 (1), 40 (2).

Table 1.

Electrocatalytic and corrosion characteristics of tin-cobalt alloys.

Sn, at. %	E_{st} , V	$\eta_{j=10}$, V	R_z , kOhm	$\lg j_{corr}$, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
66.7	-0.34	1.4	150	-7.35
40.0	-0.36	0.8	71	-6.15
33.3	-0.23	0.6	46	-5.78

The corrosion current of tin-cobalt alloy coatings decreases from $1.6 \cdot 10^{-6}$ to $4.5 \cdot 10^{-8}$ A·cm⁻² as the tin content increases, while the overvoltage of hydrogen ion reduction increases. Thus, an increase in the cobalt content leads to an increase in the electrocatalytic properties of the alloy in the hydrogen evolution reaction, and an increase in the tin content leads to an improvement in the corrosion properties of the alloy.

CONCLUSIONS. Tin-cobalt alloy coatings were synthesized from a polyligand citrate-chloride electrolyte with a tin content of 5-85 wt. Since the deposition of tin (II) into a tin-cobalt alloy from a citrate-chloride electrolyte is limited by the preceding chemical reaction of dissociation of polyligand electrochemically inactive complexes $[\text{SncitCl}_2]^{3-}$, which makes it possible to influence the chemical composition and functional properties of the resulting coatings by selecting the ratio of the electrolyte components and the deposition conditions. The surface morphology was studied using EDS and XRD methods, and the phase composition of the tin-cobalt alloy coatings was determined depending on the conditions of their preparation. It was found that with an increase in current density, the phase composition of the coating's changes. An increase in the tin content in the alloy improves the quality of the coatings, increases their corrosion resistance and reduces the electrocatalytic activity in the reaction of hydrogen ion reduction in an alkaline medium. The dynamics of the change in the parameters of the equivalent impedance circuit on tin-cobalt alloy coatings in 0.1 mol l⁻¹ KOH solution was studied, which is associated with the formation of a hydroxide layer on the coating surface. The corrosion current decreases with increasing tin content

in the alloy. It was found that the overvoltage of hydrogen evolution is lower, the higher the corrosion current, which can be a criterion for assessing the catalytic activity of the electrode.



This work was performed with the financial support from the National Academy of Sciences of Ukraine within the state budget theme “Finishing of materials in order to give them unique functional properties” 0123U100650.

СИНТЕЗ, КОРОЗІЙНІ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ОЛОВО – КОБАЛЬТ

**В. М. Нікітенко*, Т. В. Мальцева,
Є. А. Бабенков, В. С. Кублановський**

*Інститут загальної і неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ
03142, Україна*

**vasylnikitenko@gmail.com*

Синтезовано покриття сплаву олово – кобальт із полілігандного цитратно-хлоридного електроліту. Вміст олова в покриттях сплаву олово – кобальт залежить від параметрів їхнього осадження і змінюється в широкому діапазоні від 5.0 до 85.0 мас. %. Осадження олова (II) у сплав олово – кобальт із цитратно-хлоридного електроліту лімітується попередньою хімічною реакцією дисоціації полілігандних електрохімічно неактивних комплексів $[\text{SncitCl}_2]^{3-}$, що дозволяє шляхом вибору співвідношення компонентів електроліту та умов осадження

впливати на хімічний склад і функціональні властивості одержуваних покриттів. Методами *EDS* і *XRD* досліджено морфологію поверхні, встановлено хімічний та фазовий склад покриттів олово – кобальт залежно від умов їхнього отримання. Збільшення вмісту олова в сплаві покращує якість покриттів, підвищує їхній корозійний опір і зменшує електрокаталітичну активність у реакції відновлення іонів водню в лужному середовищі.

Вивчено динаміку зміни параметрів еквівалентної схеми імпедансу на покриттях сплавом олово – кобальт зі вмістом 33.3, 40.0 і 66.7 ат. % олова в 0.1 моль·л⁻¹ розчині КОН. Показано, що динаміка зумовлена утворенням гідроксидного шару кобальту (II) на поверхні покриттів. Методом імпедансної спектроскопії підтверджено утворення гідроксидного шару на поверхні покриттів у лужному середовищі. Виходячи з рівності значень стандартних електродних потенціалів олова (II) та кобальту (II) у водних розчинах, показано, що за цих умов корозія покриття сплаву олово – кобальт відбувається внаслідок розчинення кобальту з утворенням на поверхні сплаву стійкої плівки гідроксиду кобальту Co(OH)₂. Із вольт-амперних залежностей розраховано показники корозійної стійкості та електрокаталітичної активності покриттів у реакції відновлення іонів водню в лужному середовищі. Показано, що витримка покриттів у 0.1 моль·л⁻¹ розчині КОН призводить до збільшення їхнього корозійного опору й зменшення струму корозії. При підвищенні вмісту олова в сплаві струм корозії зменшується від 3·10⁻⁶ до 1·10⁻⁸ А·см⁻². Перенапряга реакції виділення водню при струмі реакції 10 мА·см⁻² зростає з підвищенням вмісту

олова в сплаві від 0.6 В до 1.4 В. Встановлено антибатну залежність перенапряги виділення водню на покриттях сплаву олово – кобальт від струму корозії. Перенапряга тим менша, що більший струм корозії.

Ключові слова: електроосадження, олово-кобальтовий сплав, цитратно-хлоридний електроліт, корозійна стійкість, електрокаталітична активність.

REFERENCES

1. Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di F E. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2014. **257**: 421.
2. Gul H., Uysal M., Cetinkaya T., Guler M.O., Alp A., Akbulut H. Preparation of Sn-Co alloy electrode for lithium-ion batteries. *Hydrogen energy*. 2014. **39**: 21414.
3. Yi Z., Wang Z., Cheng Y., & Wang L. Sn-based intermetallic compounds for Li-ion batteries: Structures, lithiation mechanism, and electrochemical performances. *Energy & Environmental Materials*. 2018. **1** (3): 132–147.
4. Jović V.D., Lačnjevac U., Jović B.M., Karanović Lj., Krstajić N.V. Ni–Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution. Chemical composition, phase composition and morphology effects. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. **37** (23): 17882–17891.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.110
5. Zhu Y., Liu T., Li L. et al. Nickel-based electrodes as catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Ionics* 2018. **24**: 1121–1127.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2270>
6. Liu Y., Lu H., Kou X. Electrodeposited Ni-Co-Sn alloy as a highly efficient electrocatalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. **44** (16): 8099–8108.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.078>
7. Jović B.M., Jović V.D., Lačnjevac U.Č., Gajić-Krstajić Lj., Krstajić N.V. Electrodeposited

- Ni-Sn coatings as electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution in alkaline solutions. *Zaštita materijala*. 2016. **57** (1): 136–147.
8. Kwon H.Y., Braley S.E., Madriaga J.P., Smith J.M., and Jakubikova E. Electrocatalytic nitrate reduction with Co-based catalysts: comparison of DIM, TIM and cyclam ligands. *Dalton Trans.* 2021. **50** (35): 12324–12331. <https://doi.org/10.1039/d1dt02175c>
 9. Huang P., Fan T., Ma X., Zhang J., Zhang Y., Chen Z., and Yi X. 3D Flower-Like Zinc Cobaltite for Electrocatalytic Reduction of Nitrate to Ammonia under Ambient Conditions. *Chem. Sus. Chem.* 2021, e202102049. <https://doi.org/10.1002/cssc.202102049>
 10. Choi S.Y., Jeong S.K., Kim H.J., Baek I.H., Park K.T. Electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin–lead alloys. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. **4** (3): 1311–1318. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01336>
 11. Wang J., Shao Y., Ji, Q., Yin R., Guo J., Li Y., Huang X. Phase and structure modulating of bimetallic Cu–Sn nanowires boosts electrocatalytic conversion of CO₂. *Nano Energy*. 2019. **59**: 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.037>
 12. Orekhova V.V., Andryushchenko F.K. Issledovanie kineticheskikh zakonornosti elektrodnyh reakcii v poliligandnyh elektrolitah. *Electrohomiya*. 1974. **10** (3): 363. [in Russian]
 13. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* 2013. **699**: 14.
 14. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical properties of palladium (II) *trans-* and *cis*-diglycinate complexes. *Electrochim. Acta*. 2011. **56**: 2110.
 15. Sillen L.G., Martell A. E. Stability Constants of Metal–Ion Complexes. Special Publications No. 17 and 25. (London: Chemical Society, Vol. 1, 1964; Vol. 2, 1971).
 16. Survila A., Mockus Z., Kanapeckait S. Kinetics of Sn and Co codeposition in citrate solutions. *Electrochimica Acta*. 2000. **46**: 571.
 17. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Globa N.I. Electrochemical Deposition of Corrosion-Resistant Coatings from Tin-Nickel Alloys. *Master. Sci.* 2017. **52**: 687–693.
 18. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. New York: McGraw-hill book company. 1958. Vol. 1.
 19. Elliott R.P. Constitution of binary alloys first supplement. New York: McGraw-hill book company. 1968. Vol. 1.
 20. Fu-Sheng Ke, Ling Huang, Hong-Bing Wei, Jin-Shu Cai, Xiao-Yong Fan, Fang-Zu Yang, Shi-Gang Sun/ Fabrication and properties of macroporous tin–cobalt alloy film electrodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2007. **170**: 450.
 21. E. Barsoukov, J.R. Macdonald (ed.)/ Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. *New York: Wiley*. 2005. 595.
 22. Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *New York: Wiley*. 2008. 523.
 23. Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No.419. Naoto TAKENO. May 2005.

Стаття надійшла 02.10.2024.

СТРУКТУРА АДДУКТУ З ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ АКВА-КОМПЛЕКСУ БІС(ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТО)НІКЕЛЮ(II)

Людмила І. Коваль^{1*}, Вікторія В. Дьяконенко^{1,2}, Ольгерд О. Штоквиш¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32–34, Київ 03142, Україна;

²Науково-технологічний комплекс “Інститут монокристалів” НАН України, просп. Науки, 60, Харків 61001, Україна

* e-mail: kamila6719@gmail.com

Синтезовано та досліджено методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії нову сполуку – аддукт *трет*-бутилацетоацетату Ni(II) з вихідним β-кетоестером. Молекулярна структура відповідає формулі $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$, кристали триклинної сингонії з просторовою групою $\overline{\text{P1}}$, $a = 10.0383(12) \text{ \AA}$, $b = 11.3490(10) \text{ \AA}$, $c = 13.5420(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.323(7)^\circ$, $\beta = 78.609(8)^\circ$, $\gamma = 87.412(7)^\circ$. Поліедри атомів Ni – це викривлені октаедри, утворені шістьма атомами кисню, які належать трьом молекулам хелатного ліганду біядерної структури та скоординованої молекули води. Кристалічне упакування характеризується як тривимірна сітка, при цьому молекули металохелату і *трет*-бутилацетоацетату в кристалах пов’язані міжмолекулярними водневими зв’язками. У кристалі між молекулами спостерігається утворення порожнин об’ємом 64.57 \AA^3 , що становить 4% від об’єму елементарної комірки.

Ключові слова: нікель, *трет*-бутилацетоацетат, аддукт, біядерна структура, РСА.

ВСТУП. Комплекси металів із β-дикарбонільними лігандами, зокрема β-кетоестерами, є важливими об’єктами дослідження координаційної хімії як у теоретичному, так і практичному аспекті. Завдяки унікальним структурним, електронним і стереохімічним характеристикам, комплекси проявляють низку цікавих, практично важливих фізико-хімічних властивостей і являють собою інтерес для каталізу [1], фармацевтики [2] та матеріалознавства [3]. У зв’язку з цим структурні дослідження

β-дикарбонільних металохелатів не втрачають актуальності, відкриваючи нові можливості для дизайну специфічних кристалічних форм корисних для різних галузей науки і техніки.

У попередніх роботах описано синтез, будову та спектральні характеристики низки нових біядерних комплексів Co(II) та Ni(II) на основі β-кетоестерів загальної формули $[\text{M}_2\text{L}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$. Сполуки отримували з водно-етанольних розчинів за методикою, яку було розроблено для син-

тезу β -кетоестератів перехідних металів у кристалічному стані (у вигляді монокристалів, придатних для РСА, або полікристалів). За даними РСА металохелати мають подібну будову, незалежно від природи металу та стеричних характеристик алкільних фрагментів спиртових залишків лігандів [4, 5]. У роботі [6] описано будову аддукту з триетиламіном аквакомплексу Co(II) з *трет*-бутилцетоацетатом ($[\text{Co}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$), який отримували, на відміну від вищезгаданих сполук, у гетерогенній системі на основі води. Досить неочікуваним виявилось, що в аналогічних умовах синтезу утворюється аддукт *трет*-бутилцетоацетату Ni(II) з вихідним β -кетоестером. Результати синтезів відтворюються. У цій роботі описано синтез та кристалічну будову згаданого комплексу $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Комплекс синтезовано наступним чином [4]: 0,35 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,47 ммоль) розчиняли в 10 мл дистильованої води. Розчин розділяли на п'ять пробірок, у кожену додавали по 100 мкл (0,6 ммоль, загальна кількість β -кетоестеру 3,0 ммоль) свіжоперегнаного *трет*-бутилцетоацетату, суміш струшували. Пробірки з реакційною сумішшю та окрему пробірку з 0,49 мл (3,5 ммоль) триетиламіну вміщували в посудину, яку герметизували та залишали в холодильнику на декілька днів. Кристали фільтрували, промивали декілька разів водою і сушили на повітрі не більше кількох годин. Вихід – 0,49 г (43 %).

ІЧ-спектр комплексу у таблетках із KBr реєстрували на спектрометрі *Specord M-80* в області 4000–400 cm^{-1} . У спектрі присутні характеристичні для β -дикарбонільних

сполук інтенсивні широкі смуги поглинання валентних коливань спряжених у хелатному кільці зв'язків $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{C}$ (1639, 1622 та 1531 cm^{-1}), а також смуги середньої інтенсивності при 1743 та 1705 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням груп $\text{C}=\text{O}$ нехелатованих молекул *трет*-бутилцетоацетату (в ІЧ-спектрі *трет*-бутилцетоацетату присутні смуги поглинання $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ кетоформи – 1731, 1715 cm^{-1} та енольної форми – 1645, 1655 cm^{-1}). Крім цього, ІЧ-спектр суттєво відрізняється від спектру *трет*-бутилцетоацетату в області 600–1100 cm^{-1} , що свідчить про утворення синтезованого комплексу як індивідуальної сполуки (а не суміші речовин).

Кристали комплексу $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ ($M = 1098.57$ г/моль): триклинна сингонія, просторова група $\text{P}\bar{1}$, $a = 10.0383(12)$ Å, $b = 11.3490(10)$ Å, $c = 13.5420(15)$ Å, $\alpha = 87.323(7)^\circ$, $\beta = 78.609(8)^\circ$, $\gamma = 87.412(7)^\circ$, $V = 1509.7(3)$ Å³, $Z = 1$, $T = 294$ К, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.689$ мм⁻¹, $D_{\text{обч}} = 1.208$ г/см³, виміряно 15410 відбиттів, 5270 незалежних ($R_{\text{int}} = 0.1894$, $R_{\text{sigma}} = 0.3016$). Кінцеві значення $R_1 = 0.0896$ (для відбиттів з інтенсивністю $I > 2\sigma(I)$) та $wR_2 = 0.2714$ (для всіх відбиттів).

Параметри елементарної комірки та інтенсивності відбиттів для $\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{Ni}_2\text{O}_{20}$ виміряно на дифрактометрі *Bruker APEX-II* ($\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 0.71073$ Å, CCD-детектор, графітовий монохроматор). Використовуючи програму *Olex2* [7], структуру розшифровано за допомогою програми *SHELXT* [8] і уточнено за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів у комплексі програм *SHELXL* [9]. Положення атомів водню отримано з карти електронної густини та уточнено з використанням

моделі «вершника» $U_{iso} = nU_{eq}$ ($n = 1.5$ для метильних груп і $n = 1.2$ для інших атомів гідрогену). Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів депоновано до Кембриджського банку кристалографічних даних (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>) та доступні із зазначенням номера CCDC 2403490.

За даними рентгеноструктурного аналізу структура $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ являє собою біядерний комплекс, який знаходиться в спеціальному положенні відносно осі симетрії. В кристалі біядерний комплекс нікелю знаходиться у формі співкристалу з трет-бутилацетоацетатом складу 1:2.

Координаційні поліедри атомів Ni(II) – це викривлені октаедри, які утворено шістьма атомами кисню. Ліганди координуються до атомів металу у різний спосіб (рис. 1). Так, один бідентатний ліганд (O1, O2) хелатно координує один атом металу. При цьому атоми кисню займають аксіальне (O1) та екваторіальне (O2) положення. Другий бідентатний ліганд (O4, O5) координує атом

Ni1 лише екваторіально, при цьому атом O4 додатково координує другий симетричний атом Ni1'(1-x, 1-y, 1-z) біядерного комплексу. Симетричний атом O4'(1-x, 1-y, 1-z) займає четверте екваторіальне положення. Координаційна сфера атома Ni1 доповнюється до октаедричної аксіально координованою молекулою води (O7). Довжини зв'язків Ni-O в координаційному поліедрі змінюються в діапазоні $1.992(5) \div 2.099(5)$ Å, а валентні кути O-Ni-O – в діапазоні $84.7(2) \div 94.7(2)^\circ$ (табл. 1). Така будова комплексу добре узгоджується з раніше дослідженими комплексами Co та Zn із трет-бутилацетоацетатом [6, 10].

У кристалі молекули комплексу і трет-бутилацетоацетату пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками (табл. 2), утворюючи співкристал. Кристалічне упакування молекул можна охарактеризувати як тривимірну сітку. Слід також зазначити, що в кристалі між молекулами спостерігається утворення порожнин об'ємом 64.57 \AA^3 , що становить 4% від об'єму елементарної комірки (рис. 2).

Табл. 1

Деякі довжини зв'язків (Å) та валентні кути (град.) у сполуці $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (операція симетрії $^11-x, 1-y, 1-z$)

Table 1.

Some bond lengths (Å) and bond angles (deg.) in the compound $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (symmetry code $^11-x, 1-y, 1-z$).

Ni1—O5	2.007 (5)	Ni1—O2	2.009 (5)
Ni1—O4	2.018 (5)	Ni1—O1	1.992 (5)
Ni1—O4 ¹	2.099 (5)	Ni1—O7	2.097 (5)
O5—Ni1—O4	90.6 (2)	O1—Ni1—O5	94.7 (2)
O5—Ni1—O2	84.7 (2)	O1—Ni1—O4 ¹	86.8 (2)
O5—Ni1—O7	93.1 (2)	O1—Ni1—O4	89.6 (2)
O4—Ni1—O4 ¹	81.29 (19)	O1—Ni1—O2	93.1 (2)
O4—Ni1—O7	86.2 (2)	O7—Ni1—O4 ¹	84.99 (19)
O2—Ni1—O7	91.7 (2)		

Таблиця 2

Геометричні характеристики водневих зв'язків у комплексі $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (операція симетрії $^11-x,1-y,1-z$)

Table 2.

Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (symmetry code $^11-x,1-y,1-z$).

$D-H\cdots A$	$H\cdots A$, Å	$D\cdots A$, Å	$D-H\cdots A$, град.
O7—H7A...O8	1.97	2.791 (8)	160
O7—H7B...O1 ¹	2.03	2.830 (7)	155

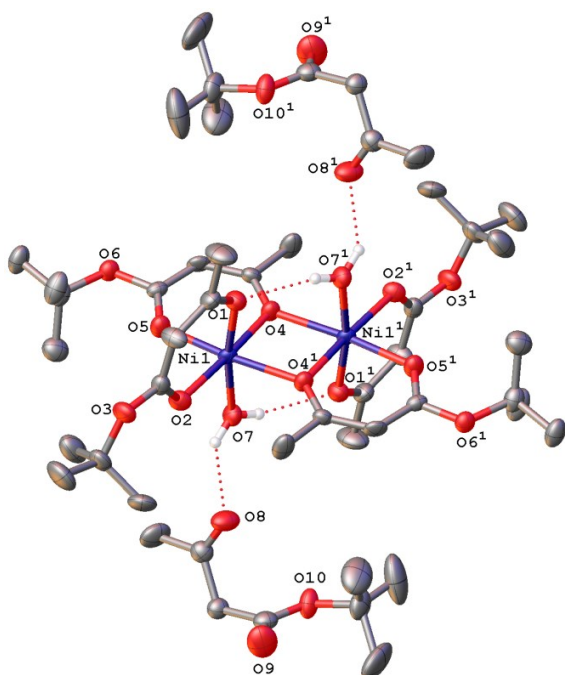


Рис. 1. Молекулярна будова сполуки $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (операція симетрії $^11-x,1-y,1-z$)

Fig. 1. Molecular structure of the compound $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (symmetry code $^11-x,1-y,1-z$).

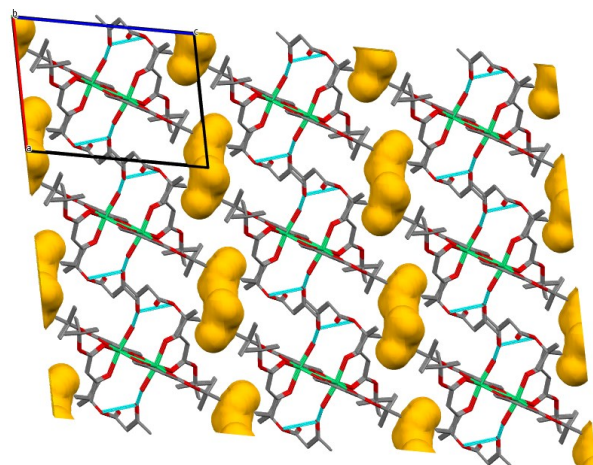


Рис. 2. Порожнини в кристалі сполуки $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$

Fig. 2. The voids in crystal packing of compound $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$.

ВИСНОВКИ. Синтезовано та структурно охарактеризовано нову сполуку – аддукт *трет*-бутилацетоацетату Ni(II) з вихідним β-кетоестером загальної формули $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$. В кристалі молекули комплексу і *трет*-бутилацетоацетату пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками, між молекулами спостерігається утворення порожнин об'ємом 64.57 Å³, що становить 4% від об'єму елементарної комірки. Будова координаційного поліедру описаної сполуки подібна до будови раніше одержаних біадерних комплексів Co(II), Ni(II) та Zn(II) з *трет*-бутилацетоацетатом.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Молекулярний дизайн, спрямований синтез, фізико-, біо-, хімічне дослідження координаційних та супрамолекулярних систем біогенних, фармацевтично-важливих металів для медицини і техніки», державний реєстраційний номер: 0121U108899.

STRUCTURE OF THE ADUCT WITH TERT-BUTYLACETOACETATE OF THE AQUA COMPLEX OF BIS(TERT-BUTYLACETOACETATO)NICKEL(II).

Lyudmila I. Koval^{1*},
Viktoriya V. Dyakonenko^{1,2},
*Olherd O. Shtokvysh*¹.

¹*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,*

32–34 Acad. Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine;

²*State Scientific Institution “Institute for Single Crystals” of National Academy of Sciences of Ukraine,*

60 Nauky Avenue, 61001 Kharkiv, Ukraine

* *e-mail: kamila6719@gmail.com*

A new compound, an adduct of the aqua complex of bis(*tert*-butylacetoacetato)Ni(II) with the starting β -ketoester, was synthesized and characterized by X-ray analysis. According to structural data, the crystal system is triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 10.0383(12)$ Å, $b = 11.3490(10)$ Å, $c = 13.5420(15)$ Å, $\alpha = 87.323(7)^\circ$, $\beta = 78.609(8)^\circ$, $\gamma = 87.412(7)^\circ$. The molecular structure corresponds to the formula $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$. In the crystal, the nickel binuclear complex is in the form of a co-crystal with *tert*-butylacetoacetate with a ratio of 1:2. The coordination polyhedra of Ni atoms are distorted octahedra formed by six oxygen atoms. The *tert*-butylacetoacetate ligands coordinate to the metal atom in different ways. The oxygen atoms of one ligand occupy both equatorial and axial positions in the coordination sphere of Ni. The oxygen atoms of the second ligand occupy exclusively equa-

torial positions, with one of them additionally coordinating the symmetric metal atom of the binuclear complex. The coordination sphere is completed by an oxygen atom from an axially coordinated water molecule and the symmetric oxygen atom of the third of the four ligands. The crystal packing is characterized as a three-dimensional network, with the molecules of the metallochelate and *tert*-butylacetoacetate in the crystals linked by intermolecular hydrogen bonds. In the crystal, voids with a volume of 64.57 \AA^3 are observed between the molecules, accounting for 4% of the unit cell volume. The compound was also characterized by IR-spectroscopy. The IR spectrum exhibits characteristic absorption bands corresponding to the stretching vibrations of C=O and C=C bonds conjugated within the chelate ring (cm^{-1}): $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ at 1639 and 1622 (strong), and $\nu_{(\text{C}=\text{O})} + \delta_{(\text{C}-\text{H})}$ at 1531 (strong). Additionally, bands at 1743 and 1705 (medium) correspond to the stretching vibrations of the C=O groups in non-chelated *tert*-butylacetoacetate molecules. In the region of $600\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$, the IR spectrum of the synthesized complex differs significantly from that of *tert*-butylacetoacetate, confirming its individuality. The structure of the synthesized compound is in good agreement with previously studied complexes of Co(II), Ni(II), and Zn(II) with *tert*-butylacetoacetate.

Keywords: nickel, *tert*-butylacetoacetate, adduct, binuclear structure, X-ray analysis.

ЛІТЕРАТУРА

- Higashida K., Smail V., Nagae H., Carpentier J.-F., Mashima K. Nickel-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation of β -Dicarbonyl Compounds via C–C Bond Activation of 2-Allylated Cyclic 1,3-Diketones. *ACS Catal.* 2023. **13** (3). P. 2156–2161.

2. Karges J., Stokes R. W., Cohen S. M. Metal complexes for therapeutic applications. *Trends in Chemistry*. 2021. 3 (7). P. 523–534.
3. Iida Y., Sato Y., Hayami R., Gunji T. Steam treatment of metal acetylacetonate and ethyl acetoacetate complexes at 90 °C for preparation of metal oxides. *Inorganica Chimica Acta*. 2022. 535. P. 120864.
4. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І. Синтез та дослідження комплексів кобальту (II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів. *Укр. хім. журн.* 2015. 81 (12). С. 92–98.
5. Штоквиш О. О., Коваль Л. І., Дьяконенко В. В., Пехньо В. І. Будова комплексів Ni (II) з циклогексил-, трет-бутил- та трет-амілацетоацетатом. *Укр. хім. журн.* 2018. 84 (3). С. 13–19.
6. Штоквиш О. О., Коваль Л. І., Дьяконенко В. В., Пехньо В. І. Структура комплексів кобальту (II) з трет-бутилацетоацетатом. *Укр. хім. журн.* 2017. 83 (5). С. 34–37.
7. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009. P. 42. 339–341.
8. Sheldrick G.M., SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* 2015. A71. P. 3–8.
9. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. P. 71: 3–8.
10. Shtokvysh O.O., Dyakonenko V.V., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of bis(μ -4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)bis[(4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)ethanolzinc(II)] *Acta Cryst.* 2023. E79. P. 478–481.
2. Karges J., Stokes R. W., Cohen S. M. Metal complexes for therapeutic applications. *Trends in Chemistry*. 2021. 3 (7): 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.03.006>.
3. Iida Y., Sato Y., Hayami R., Gunji T. Steam treatment of metal acetylacetonate and ethyl acetoacetate complexes at 90 °C for preparation of metal oxides. *Inorganica Chimica Acta*. 2022. 535: 120864. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120864>.
4. Shtokvysh O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Syntez ta doslidzhennia kompleksiv kobaltu (II) z esteramy atsetoototovoï kysloty pervynnykh, vtorynnykh i tretynnykh spyrtyv. *Ukr. khim. zhurn.* 2015. 81 (12): 92–98. [in Ukrainian].
5. Shtokvysh O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pekhnyo V.I. Budova kompleksiv Ni (II) z tsykloheksyl-, tret-butyla- ta tret-amylatsetoatsetatom. *Ukr. khim. zhurn.* 2018. 84 (3): 13–19. [in Ukrainian].
6. Shtokvysh O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pekhnyo V.I. Struktura kompleksiv kobaltu (II) z tret-butylatsetoatsetatom. *Ukr. khim. zhurn.* 2017. 83 (5): 34–37. [in Ukrainian].
7. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009. 42: 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
8. Sheldrick G.M., SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* 2015; A71: 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
9. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. C71: 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
10. Shtokvysh O.O., Dyakonenko V.V., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of bis(μ -4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)bis[(4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)ethanolzinc(II)]. *Acta Cryst.* 2023. E79: 478–481. <https://doi.org/10.1107/S2056989023003377>.

REFERENCES

1. Higashida K., Smail V., Nagae H., Carpentier J.-F., Mashima K. Nickel-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation of β -Dicarbonyl Compounds via C–C Bond Activation of 2-Allylated Cyclic 1,3-Diketones. *ACS Catal.* 2023. 13 (3): 2156–2161. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05664>.

Стаття надійшла 25.12.2024.

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ КУРКУМІНУ ТА ДЕЯКИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

А. Е. Горбенко*, О. К. Трунова

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

* e-mail: gorbenkoarthur@gmail.com

Із використанням напівемпіричного методу PM7 у поєднанні з моделлю SPARKLE було проведено розрахунок будови ізомерних форм та енергетики конформаційних і таутомерних перетворень молекули куркуміну, оптимізовано геометрію ліганду та комплексів перехідних металів (Zn(II), Dy(III), Ag(I)) на його основі: $\text{ZnCur}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$, $\text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$. Було розраховано, описано та проаналізовано енергетичні характеристики сполук, такі як повна енергія молекул, ентальпія утворення, дипольний момент, енергії вищої заповненої молекулярної орбіталі (E_{HOMO}) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}), іонізаційний потенціал, спорідненість до електрона, жорсткість, м'якість та основні довжини зв'язку і заряди на атомах. За розрахованими значеннями теплоти утворення, енергетичного зазору ΔE та загальною жорсткістю зроблено припущення, що енольна форма молекули куркуміну є більш енергетично вигідною та більш хімічно реакційноздатною порівняно з кето-формою. Крім цього, стійкість $\text{Cur}_{\text{фенол}}$ додатково зумовлено наявністю внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Для куркумінатних металокомплексів, незалежно від металу, є характерною непласка структура, в якій куркумініві ліганди координовані бідентатно-хелатно через β -дикетонний фрагмент з утворенням 6-членних металоциклів [ОМОССС]. Аналіз значень ентальпії утворення комплексів показав, що процес формування молекул є екзотермічним і ΔH збільшується у ряду $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH} > \text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{ZnCur}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$. Найменш стабільним є комплекс $\text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$, що також підтверджується і найменшим значенням енергетичного зазору ($\Delta E = -6,66$ Ев). Показано, що у гетерометалічному комплексі $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$ спостерігається тенденція до утворення більш компактної структури, що може бути зумовлено формуванням слабких водневих зв'язків між карбонільними атомами кисню молекул куркуміну, координованих до атомів Zn та Ag.

Ключові слова: куркумін, комплекси, цинк, диспрозій, срібло, квантово-хімічні розрахунки.

ВСТУП. Природний антиоксидант куркумін [1,7-біс-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)-1,6-гептадієн-3,5-діон, H_2Cur , H_2L] є основним компонентом корневищ рослини *Curcumatlonga L.* Куркумін здавна використовували на сході як барвник, але окрім цього відзначали і його лікувальний ефект. Куркумін демонструє чудовий спектр фармакологічної активності, включаючи антиоксидантну, протизапальну та протипухлинну активність [1–3]. Незважаючи на те, що куркумін володіє широким спектром біологічної активності, його клінічне застосування ускладнено через низьку біодоступність, яка зумовлена гідрофобною природою куркуміну, його слабким всмоктуванням у кишківнику та швидким метаболізмом [4]. Таким чином, існує необхідність підвищення біодоступності та розчинності куркуміну у воді з метою посилення його фармакологічної дії. Окрім використання наночастинок, ліпосом, міцел та фосфоліпідних комплексів для покращення біодоступності куркуміну, ще одним підходом для вирішення зазначених проблем є отримання комплексів куркуміну з іонами перехідних металів. В одному з досліджень було встановлено, що комплекс куркуміну з іонами Zn^{2+} покращує його розчинність, стабільність та фармакодинамічні властивості. Завдяки сильно кон'югованій β -дикетонній групі у хімічній структурі куркуміну він легко утворює хелати типу 1:1 та 1:2 з різними іонами металів, такими як Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} та Fe^{3+} . Це призводить до утворення металокомплексів куркуміну, які можуть мати більш виражені ефекти порівняно з вільним куркуміном [5–12]. Сучасні дослідження показали, що біохімічна активність куркуміну посилюється завдяки

його металокомплексам [7]. Крім цього, за останні десять років комплексоутворення куркуміну з різними металами привернуло значну увагу як одного з найефективніших підходів для оцінки багатьох біологічних властивостей куркуміну, таких як протипухлинна, антиоксидантна, антимікробна та протизапальна активність.

Метал-куркумінові комплекси можуть відігравати значну роль у терапії хвороби Альцгеймера завдяки здатності очищувати кров від активних форм кисню. Окрім цього, сполуки куркуміну з металами та металеві наночастинки, модифіковані куркуміном, відкривають нові можливості для використання куркуміноїдів у доставленні ліків, терапевтичних процедурах і як антиоксидантів [13]. До того ж деякі металокомплекси куркуміну виявляють антиарtritні, антиревматичні, антимікробні, антигрибкові та антивірусні властивості, що підкреслює їхній потенціал як багатофункціональних засобів із широким спектром терапевтичної дії, подібним до дії самого куркуміну [14].

Куркумін та його похідні здатні утворювати координаційні сполуки з більшістю металів періодичної системи, проте найбільшу кількість досліджень присвячено куркумінатам біогенних металів. Зокрема, у роботі [9] встановлено, що комплекси $Cur-Fe(III)$, $Cur-Zn(II)$ і $Cur-Ca(II)$ мають високу розчинність і демонструють значно сильнішу антиоксидантну та антимікробну активність порівняно з чистим куркуміном щодо бактерії *Escherichia coli*. Дослідження комплексів 3-d-металів $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ і $Zn(II)$ з куркуміном показало, що вони мають вищу антимікробну активність проти грамнегативних і

грампозитивних бактерій, ніж сам ліганд, причому активність змінюється у ряду $\text{CuLCl} > \text{ZnLCl} > \text{NiLCl} > \text{CoLCl}$ [8].

З огляду на деяку складність експериментального дослідження структури металокомплексів куркуміну, а саме проведення РСА, значну роль у сучасних дослідженнях відіграють квантово-хімічні методи [15]. Квантово-хімічні розрахунки дозволяють прогнозувати геометрію комплексів, типи хімічних зв'язків, енергетичні характеристики взаємодії між лігандом та металом. Зокрема, методи квантово-хімічних розрахунків дозволяють визначити оптимальну геометрію молекулярних структур, що дозволяє передбачити найбільш енергетично вигідну координацію ліганду навколо іона металу. Це дає змогу ефективно моделювати нові комплекси з покращеними властивостями, а також передбачати їхню поведінку в різних умовах, зокрема у водних та біологічних середовищах. Окрім цього, такі розрахунки сприяють кращому розумінню електронної природи хімічних зв'язків, що є ключовим фактором для пояснення механізмів їхньої біологічної активності.

Однією з піонерських робіт, яку присвячено DFT-дослідженню властивостей куркуміну, стала спільна робота болгарських та німецьких вчених [16]. Вони використали трипараметричний функціонал B3LYP із базисом 6-31G*. Автори провели конформаційний аналіз та встановили, що молекула куркуміну в кристалічній структурі існує в енольній формі. Згідно розрахунку (B3LYP/6-311G*), енольна форма виявилася більш стабільною, ніж кето-форма. Конформація більш стабільного ізомера куркуміну практично збігається з тією, яка спостерігається в кристалічній структурі.

У випадку взаємодії куркуміну з ферментами можливі інші конформації. Також було встановлено, що експериментальні та теоретичні результати показують, що антиоксидантні властивості фенольної форми куркуміну пояснюються сильною кон'югацією між двома ароматичними кільцями, що містять активні антиоксидантні центри, а саме фенольні групи -ОН.

У праці [15] автори провели DFT-розрахунки молекули куркуміну та його металокомплексів із Ni, Cu та Mg. Було встановлено, що фенольна форма куркуміну (Cur-enol) є енергетично більш стабільною та біологічно більш активною порівняно з її таутомером Cur-Anti-diketone. Крім цього, антиоксидантні властивості форми Cur-enol, розраховані методами ETS-NOCV, такими як BDE, виявилися кращими порівняно з Cur-Anti-diketone та його комплексами. Окрім цього було досліджено антиоксидантні властивості куркуміну та його металокомплексів. У випадку антиоксидантної дії з механізмом переносу водню більш активним був Cur-enol порівняно з Cur-Anti-diketone. Комплекс MgCur продемонстрував найкращу антиоксидантну активність, що автори пояснюють, виходячи зі значення енергії $E_{\text{НОМО}}$ (як найкращий донор електронів). Також було досліджено розчинність куркуміну та його похідних. Розрахунки показали, що таутомери Cur-enol і Cur-Anti-diketone були розчинними в ДМСО, але не розчинними у воді. При цьому комплексоутворення сприяє розчиненню куркуміну у воді та покращує терапевтичні ефекти.

Роботу вчених з Індії [17] було присвячено взаємодії куркуміну з ангіотензин-перетворюючим ферментом, трансмембранною

сериною протеазою 2, 3-хімотрипсиноподібною протеазою та папаїноподібною протеазою за допомогою молекулярного докінгу та квантово-хімічних розрахунків для досягнення кількісного розуміння основних взаємодій. Дослідження куркуміну було проведено з білками TMPRSS2, ACE2, PLpro та 3CLpro, які пов'язані з коронавірусом SARS-CoV-2. Для потреб автори використовували трипараметричну модель B3LYP із базисом def2-TZVP із використанням програмного пакету GAUSSIAN. Комбінований молекулярний докінг і детальні розрахунки квантової хімії показали, що куркумін можна сприйняти як потенційний багатоцільовий інгібітор проти SARS-CoV-2.

В іншій роботі [18] кукурміноїди розглядали як інгібітори корозії. Розрахунок молекул проводили напівемпіричними методом PM3 та PM7. Виходячи з розрахунків, автори показали, що куркумін має вищу ефективність інгібування корозії, ніж деметоксикуркумін. Такий висновок було зроблено, базуючись на значеннях енергетичного зазору (ΔE) куркуміну (8,991 eV) та деметоксикуркуміну (9,433 eV).

У роботі [19] автори опублікували теоретичні дослідження, присвячені міжмолекулярному перенесенню атомів водню та процесу таутомеризації між енольною та кетонною формами куркуміну із застосуванням DFT-розрахунків. Хімічну активність розглянутих молекул було досліджено за допомогою глобальних концепцій м'якості та жорсткості. Було встановлено, що серед двох ізомерів куркуміноенольний ізомер виявився більш активним, оскільки він мав мінімальне значення енергії та максимальне значення жорсткості.

Своєю чергою, у [20] було проаналізовано енергетичні та структурні властивості фенольних та кетонних таутомерів куркуміну у вакуумі. Квантово-хімічні розрахунки (B3LYP/6-311G*) показали, що молекула куркуміну в кристалічній структурі існує переважно в енольній формі, яка є більш стабільною, ніж кето-форма. Два енол-«карбонільні» атоми кисню демонструють сильні акцептори Н-зв'язків, а їхня специфічна взаємодія з відповідними групами Н-донорів ферментів можуть зробити фенольний конформер куркуміну перспективним для зв'язування ферментів.

У цій роботі представлено результати квантово-хімічних розрахунків молекули куркуміну та його комплексів із металами з використанням методів теорії функціоналу густини (DFT) та інших сучасних квантово-механічних підходів. Основну увагу приділено дослідженню впливу природи металу та його координаційного оточення на геометричні та електронні параметри куркумінових комплексів. Було розглянуто вплив комплексоутворення на енергетичні характеристики та розподіл електронної густини в системі М-Н₂Cur. Результати квантово-хімічних розрахунків можуть стати основою для подальшого розроблення нових ефективних метал-куркумінових комплексів із покращеними фізико-хімічними та фармакологічними властивостями та розширеними можливостями застосування в медицині й біотехнологіях.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Проведено квантово-хімічні розрахунки молекули куркуміну та моно-, змішанолігандного та гетерометалічного (ГМК) металокомплексів Zn(II), Dy(III)

та Ag(I) на його основі. Було розраховано ентальпію утворення, повну енергію молекул, довжини зв'язків та параметри електронної заселеності молекулярних орбіталей. Квантово-хімічні розрахунки виконували за допомогою напівемпіричного методу PM7 (для оптимізації будови куркуміну та його комплексів із Zn та Ag) у поєднанні з моделлю SPARKLE (для розрахунку комплексу $\text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ аналогічно до [21]). Розрахунок геометрії молекул проводили із використанням програмного забезпечення MOPAC2016 [22]. Метод PM7 (Parameterized Modelnumber 7) базується на напівемпіричному підході до квантового розрахунку електронної структури молекул у комп'ютерній хімії [23]. Метод PM7 було параметризовано з урахуванням експериментальних і високоточних *abinitio* довідкових даних, доповнених новим типом даних, які спрямовані на точніше визначення структури параметричного простору [24].

У зазначеній роботі було надано порівняння NDDO-методів, таких як AM1, PM3, PM6. Автор зазначив, що значне збільшення точності методу PM7 було досягнуто після того, як було внесено деякі апроксимуючі довідкові дані нековалентних взаємодій. В результаті похибка в теплотах утворення органічних твердих речовин, обчислених за допомогою PM7, зменшилася на понад 50 % відносно методу PM6, який раніше вважали одним із найбільш точних методів NDDO. Водночас помилки в оптимізації геометрії молекули методом PM7 було зменшено на третину відносно методу PM6. Автор виконав параметризацію методу PM7 з урахуванням експериментальних і високоточних *abinitio* довідкових даних,

яку і було використано у нашій роботі. Безумовно, *abinitio*-методи вважають більш точними і надійними. Але оскільки вони вимагають дуже великих розрахункових потужностей та досить дорогого програмного забезпечення типу GAUSSIAN, то вибір було зупинено саме на напівемпіричному методі PM7, який добре себе зарекомендував і має невелику похибку порівняно з *abinitio*-методами.

Первинну оптимізацію геометрії молекул здійснювали за допомогою програми Avogadro 1.2.0 [25]. Остаточні оптимізовані структури та розподіл заряду було візуалізовано за допомогою програмного пакету HyperChem 8.0.6 [26] та Avogadro 1.2.0.

Хімічну структуру куркуміну у двовимірному вигляді представлено на рис. 1, а. Молекула куркуміну містить дві α,β -ненасичені карбонільні групи, розділені $-\text{CH}_2$ -групою, систему спряжених зв'язків, а також 4-гідрокси-3-метокси замісники на фенільному кільці. Таутомерна форма куркуміну залежить від полярності розчинника та рН середовища. Так, у кислому та нейтральному середовищах переважає кетонна форма, а у лужному – енольна (рис. 1, б), яка має три незв'язних протони – енольний і два еквівалентні фенольні. Причому енольна форма більш схильна до деградації. У неполярних розчинниках куркумін існує переважно в енольній формі, яка підтримується за допомогою утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, а в полярних розчинниках він переходить у дикето-форму.

На рис. 2 наведено оптимізовані структури молекули куркуміну у формі енолу (рис. 2, а) та кето-формі (рис. 2, б).

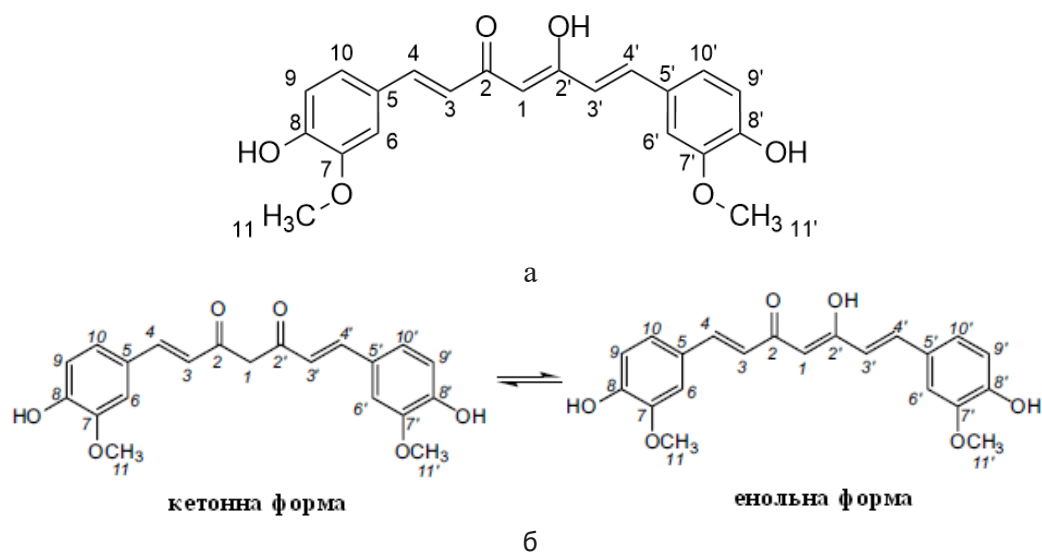


Рис. 1. Будова молекули куркуміну (а) та його кето-енольна таутомерія (б)
 Fig. 1. Structure of the curcumin molecule (a) and its keto-enol tautomerism (b).

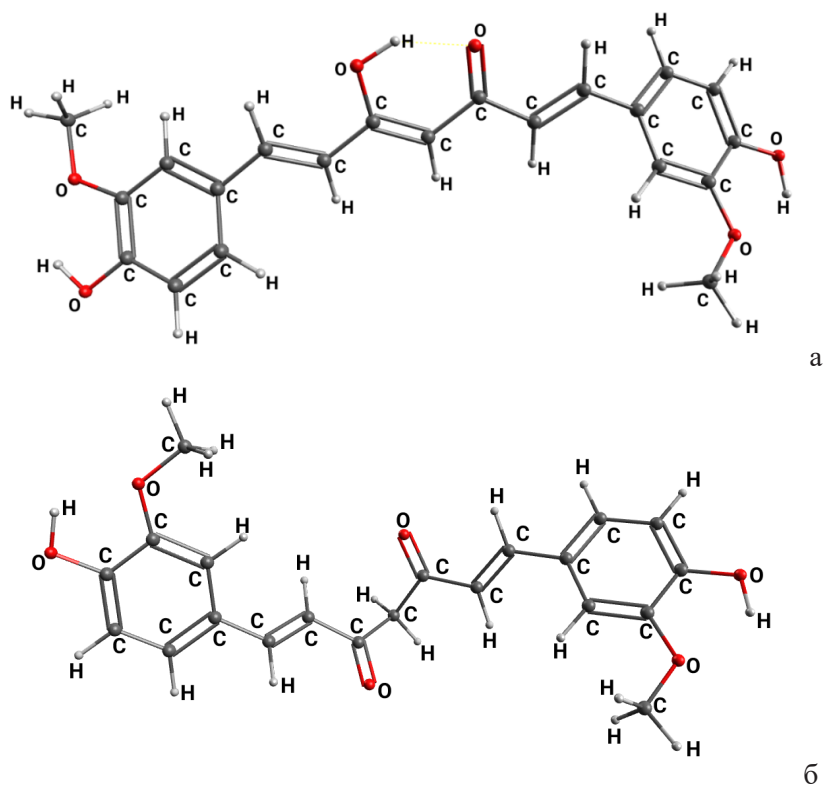


Рис. 2. Оптимізована структура молекули куркуміну у енольній (а) та кетонній (б) формах
 Fig. 2. Optimized structure of the curcumin molecule in the enol (a) and ketone (b) forms.

Аналізуючи представлені дані, можна стверджувати, що кето-форма може існувати лише в *анти*-формі. Через сильне електростатичне відштовхування негативних часткових зарядів на карбонільних атомах кисню у кето-формі (табл.1) його *син*-форма перетворюється в *анти*-форму. У цей час енольна форма куркуміну знаходиться майже в одній площині. Розрахунки показують, що між атомом Н енольної групи та атомом О карбонільної групи в енольній формі куркуміну існує водневий зв'язок, оскільки відстань між атомами кисню карбонільних груп у кето-формі становить 4,051 Å, тоді як в енольній формі – 2,622 Å (рис. 3), що збігається з результатами роботи [27], в якій було описано кристалічну структуру молекули куркуміну. Авторами доведено, що куркумін кристалізується центросиметрично в енольній формі, яка

стабілізується сильним внутрішньомолекулярним Н-зв'язком (2,918Å).

Із рис. 3 видно, що дві половини енольної форми відносно центральних карбонільних груп є плоскими. Двогранний кут між фенільним кільцем і містком С-С карбонільних груп має значення $\approx 178^\circ$. Це пов'язано з кон'югацією, яка спостерігається між містковими атомами С-С подвійних зв'язків та ароматичними фенільними кільцями. Квантово-хімічні розрахунки показали, що у молекулі куркуміну (енол) довжина зв'язку С – О (енольний) становить 1,356 Å і є порівняно більшою за довжину зв'язку С = О (кето) – 1,223Å. Довжина водневого зв'язку, наявного в енольній формі, становить 1,772 Å, а кут дорівнює 15° , що згідно з [28, 29] можна класифікувати як сильні, переважно ковалентні Н-зв'язки.

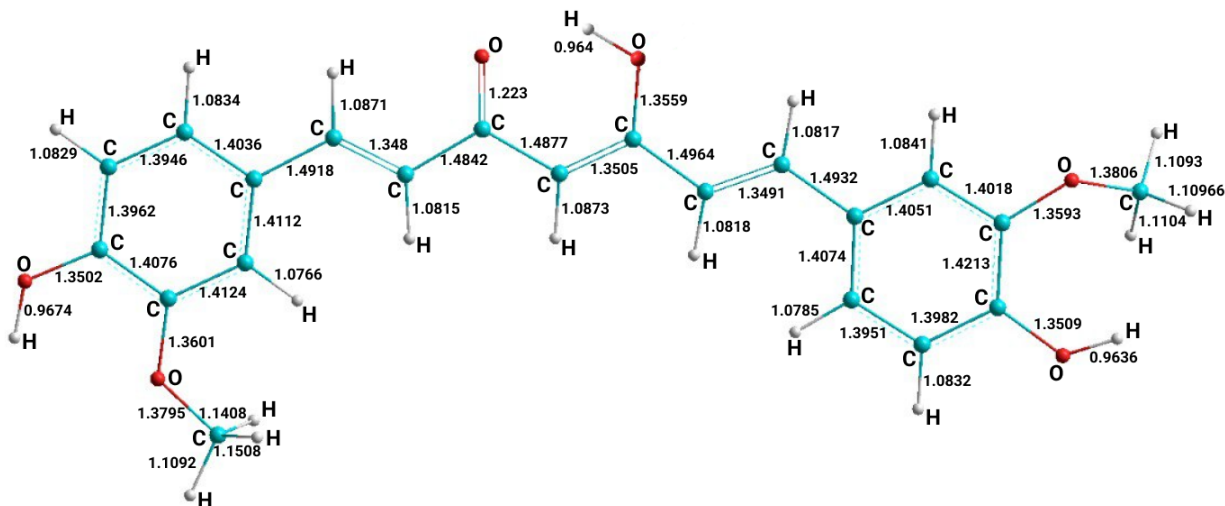


Рис. 3. Розраховані довжини зв'язків у енольній формі молекули куркуміну
Fig. 3. Calculated bond lengths in the enol form of the curcumin molecule.

У табл. 1 наведено розраховану оптимізовану енергію розглянутих вище структур. Отримані результати показали, що

теплота утворення (ΔH) та повна енергія (ΔG) енольної форми H_2Cur є меншою, ніж для кетоформи куркуміну. Це пояснює-

ся наявністю водневого зв'язку в енольній формі, що призводить до стабілізації зазначеного таутомера як більш термодинамічно вигідної форми. Дипольний момент енолу є значно більшим порівняно з кето-формою, що свідчить про більшу нерівномірність заряду у молекулі енолу. Енергетичний зазор (ΔE) між енергіями вищої заповненої молекулярної орбіталі (E_{HOMO}) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}) є важливим показником стабільності молекули. Великий зазор означає високу ста-

більність або низьку хімічну реакційну здатність, а малий зазор, своєю чергою, означає низьку стабільність або високу хімічну реакційну здатність. Високе значення енергії E_{HOMO} (-8,77 eV) молекули H_2Cur як в енольній, так і в кетонній формах показує вищу тенденцію віддавати електрони відповідній молекулі-акцептору, яка має низьку енергію E_{LUMO} (1,061 eV). Система з більшим значенням ΔE повинна бути менш реактивною, ніж система з меншим зазором ΔE [30].

Табл. 1

Основні енергетичні характеристики таутомерів куркуміну

Main energy characteristics of curcumin tautomers.

Table 1.

Розрахований параметр	Куркумін (енол)	Куркумін (кето)
Повна енергія (ΔG , кДж/моль)	-445713,15	-445701,33
Теплота утворення (ΔH , кДж/моль)	-698,166	-693,22
Дипольний момент (Дебай)	3,151	1,271
E_{HOMO} (eV)	-8,77	-8,805
E_{LUMO} (eV)	-1,062	-0,93
Енергетичний зазор (ΔE , eV)	7,708	7,875
Іонізаційний потенціал (I, eV)	8,77	8,805
Спорідненість до електрона (A, eV)	1,062	0,93
Жорсткість (η , eV)	3,854	3,937
М'якість (S, eV)	0,259	0,254

Ще однією теорією, яка описує електронну структуру та реакційну здатність молекул, є концепція жорстких та м'яких кислот і основ згідно принципу Пірсона [31]. Основне положення цієї концепції полягає в тому, що індекс хімічної реакційної здатності та стабільності молекули можна описати через її загальну жорсткість (η). Що більше значення жорсткості, то ста-

більнішою є конфігурація системи, і навпаки. Якщо хімічна речовина відхиляється від своєї рівноважної стабільної конфігурації, її жорсткість зменшується. М'якість (S) визначається як зворотна величина до жорсткості та є корисним показником для прогнозування хімічної реакційної здатності. М'які молекули, які мають високі значення S, легше змінюють свою електронну

густину порівняно з жорсткими молекулами. Відповідно, «м'які» молекули проявляють вищу реакційну здатність, ніж молекули з більшими значеннями жорсткості.

Отже, можна зробити висновок, що величини – ΔE , η і S , отримані за допомогою квантово-хімічних розрахунків, є корисними інструментами для кількісного прогнозування внутрішньої стабільності та хімічної реакційної здатності окремих молекул Традиційно, параметри η (жорсткість) та S визначаються через граничні орбіталі на основі теореми Купманса [32]:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2},$$

$$S = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{E_{LUMO} - E_{HOMO}}.$$

Для дослідження та порівняння хімічної реакційної здатності молекул, що розглядаються, було обчислено величини E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , іонізаційного потенціалу, спорідненості до електрона η та S для молекули куркуміну (табл.1).

На основі проведених розрахунків встановлено, що кето-форма характеризується вищим значенням ΔE та загальною жорсткістю, що свідчить про більшу хімічну реакційну здатність енольної форми.

Окрім дослідження таутомерних форм куркуміну було проведено квантово-хімічні розрахунки деяких його комплексів, а саме $ZnCur_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCur_2 \cdot Phen$, $DyCur_3 \cdot 3H_2O$, $AgZnCur_3 \cdot H_2O \cdot AcOH$. Основні енергетичні характеристики комплексів наведено у табл. 2.

Табл. 2

Основні енергетичні характеристики металокомплексів куркуміну

Table 2.

Main energetic characteristics of curcumin metal complexes.

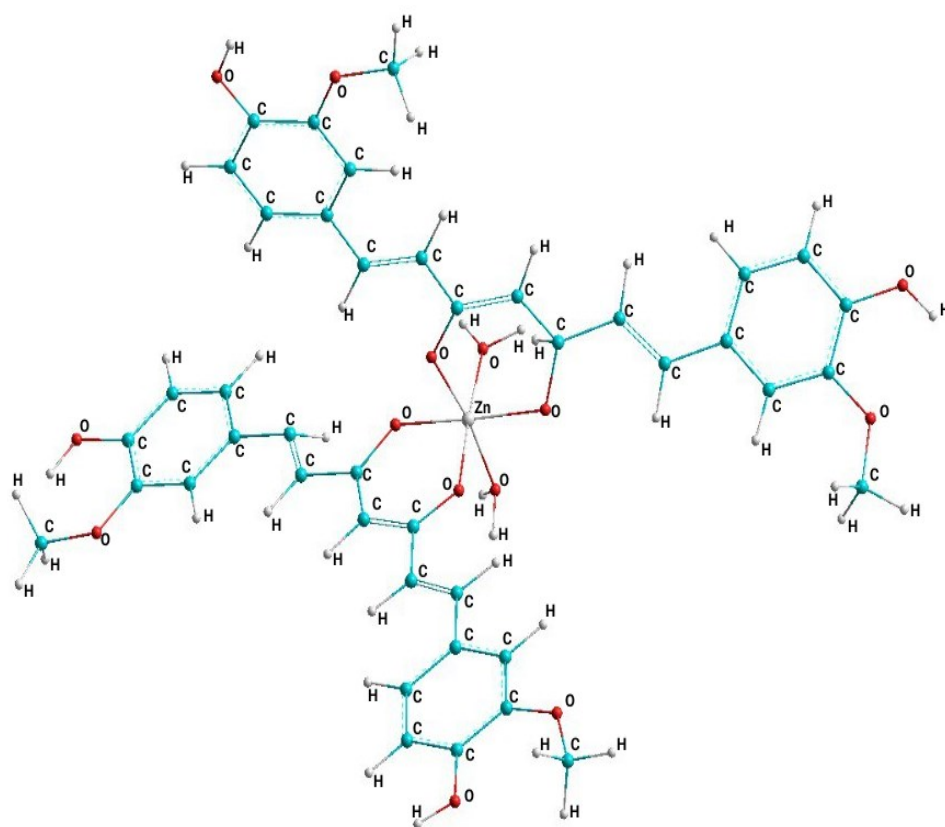
Розрахунковий параметр	$ZnCur_2 \cdot 2H_2O$	$ZnCur_2 \cdot Phen$	$AgZnCur_3 \cdot H_2O \cdot AcOH$	$DyCur_3 \cdot 3H_2O$
Повна енергія (ΔG , кДж/моль)	-957101,55	-1085896,05	-1063313,76	-1013609,15
Теплота утворення (ΔH , кДж/моль)	-2024,04	-1171,56	-2248,62	-2143,54
E_{HOMO} (eV)	-8,359	-8,094	-8,376	-8,22
E_{LUMO} (eV)	-1,159	-1,429	-1,327	-0,587
Енергетичний зазор (ΔE , eV)	7,2	6,66	7,049	7,633
Іонізаційний потенціал (I, eV)	8,359	8,094	8,376	8,22
Спорідненість до електрона (A, eV)	1,159	1,429	1,327	0,587
Жорсткість (η , eV)	3,6	3,3325	3,5245	3,8165
М'якість (S, eV)	0,278	0,3	0,284	0,262
Довжина зв'язку l_{cp} O-M (Å)	1,874	1,9364	1,8829 (для O-Zn) 1,9209 (для O-Ag)	2,216
Довжина зв'язку l_{cp} N-Zn(Å)	-	1,9531	-	-

Аналізуючи значення теплот утворення (ΔH) комплексів, можна зауважити, що у всіх випадках процес формування молекул є екзотермічним, про що свідчить від'ємне значення ентальпії. Значення ентальпії для куркумінатів Zn збільшується у ряду $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH} > \text{ZnCur}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$. Найменш стабільним є комплекс $\text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$, що також підтверджується і найменшим значенням енергетичного зазору $\Delta E = -6,66$ еВ. Середня довжина зв'язку (l_{cp}) Zn-O для монометалічного $\text{ZnCur}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та гетерометалічного $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$ комплексів приблизно однакова і складає 1,87 та 1,88 Å відповідно. Для змішанолігандного комплексу $\text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$ l_{cp} Zn-O є трохи більшою (1,93 Å), ніж для інших комплексів, що можна пояснити входженням у куркумінат цинку стерично об'ємної молекули фенантроліну. При цьому для фенантролінового куркумінату довжина зв'язку Zn-N (1,95 Å) перевищує довжину зв'язку Zn-O (табл 2). У ГМК довжина зв'язку O-Ag (1,9209 Å) суттєво більша довжини зв'язку Zn-O (1,88 Å), що, ймовірно, пов'язано з різним радіусом іонів, а також меншим викривленням координаційного поліедра Ag і, можливо, менш ефективною координацією іоном срібла функціональних груп куркуміну.

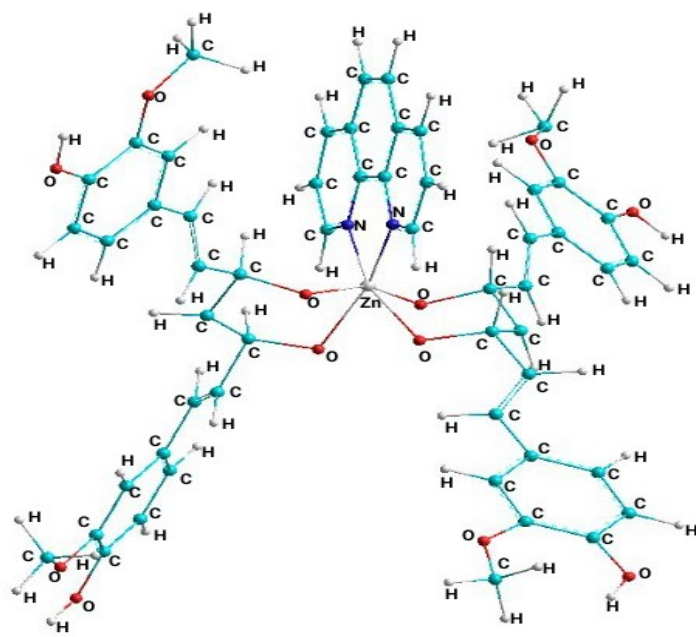
Виконані квантово-хімічні розрахунки дозволили геометрично оптимізувати молекули куркумінатних металокомплексів (рис. 5, 6, 7). Близькість основних термодинамічних характеристик вказує на аналогічність будови цинкових комплексів. Як видно з рис. 5., монометалічні куркумінати Zn мають непласку структуру, при цьому

молекули лігандів знаходяться приблизно в одній площині без суттєвих відхилень. Куркумінатні ліганди координуються до центрального іона двома карбонільними атомами кисню бідентатно-хелатно, утворюючи 6-членні металоцикли $[\text{OZnOCCC}]$. Центральний іон Zn(II) має октаедричну геометрію: його внутрішня координаційна сфера доповнена або двома молекулами води (для $\text{ZnCur}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), або молекулою фенантроліну (для $\text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$). В останньому випадку в комплексі утворюється додатковий 5-членний цикл $[\text{NZnNCC}]$, який розташований в аксіальній площині октаедра. При цьому орто-метоксифенольний фрагмент куркуміну не буде брати участі у хелатуванні в силу стеричних ускладнень. Цей факт підтверджено при вивченні куркумінатів Zn методом ЯМР [33].

Цікаві структурні ефекти спостерігаються у ГМК $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$, в якому ацетат-іон виступає містком між катіонами (рис. 6). Внаслідок оптимізації геометричної структури було встановлено, що фенільне кільце куркуміну, координованого до іона Ag, швидко повертається навколо одинарного C-C-зв'язку так, що фенільна група OH наближається до такої ж групи іншої молекули куркуміну, координованого до іона Zn. Ця відстань складає 3,434 Å, що може бути зумовлено формуванням слабких водневих зв'язків між карбонільними атомами кисню молекул куркуміну, координованих до атомів Zn та Ag. Неподілені електронні пари на донорних атомах =O можуть служити акцепторними ділянками H-зв'язків [28].



а



б

Рис. 5. Оптимізована геометрична структура комплексів $ZnCur_2 \cdot 2H_2O$ (а) та $ZnCur_2 \cdot Phen$ (б)

Fig. 5. Optimized geometric structure of the complexes $ZnCur_2 \cdot 2H_2O$ (a) and $ZnCur_2 \cdot Phen$ (b).

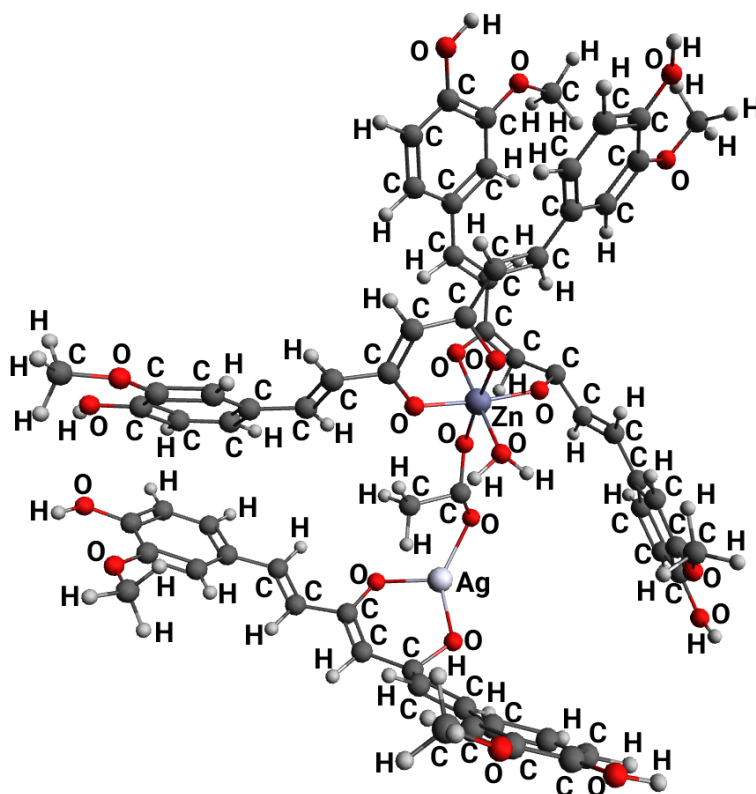


Рис. 6. Оптимізована геометрична структура комплексу $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$
 Fig. 6. Optimized geometric structure of the $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$ complex.

На рис. 7 наведено геометрично оптимізовану структуру комплексу $\text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Як і у випадку куркумінатів цинку, комплекс має непласку структуру, але куркумінатні ліганди лежать у різних площинах. Іон Dy(III) халатує три молекули Cur бідентатним способом, утворюючи три 6-членні пласкі металоцикли. Координаційна сфера лантаніду доповнюється трьома аквалігандами і геометрія координаційного поліедра Dy(III) відповідає викривленій одношарповій квадратній антипризмі, що збігається з даними [34].

Значення ентальпії для $\text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) становить $-2143,54$ кДж/моль і є

меншим за $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$, але більшим за решту комплексів. Варто відмітити, що величина енергетичного зазору лантанідного комплексу є найбільшою серед усіх вищезгаданих комплексів, що свідчить про стабільність і меншу реактивність цього комплексу. Середня довжина зв'язку O-Dy становить $2,216 \text{ \AA}$ і є більшою за довжину O-Zn та O-Ag , що пояснюється більшим радіусом атома лантаніду. Розраховані значення енергії E_{HOMO} ($-2143,54 \text{ eV}$) та E_{LUMO} ($-8,22 \text{ eV}$) вказують, що комплекс $\text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ буде проявляти слабкі електроакцепторні властивості.

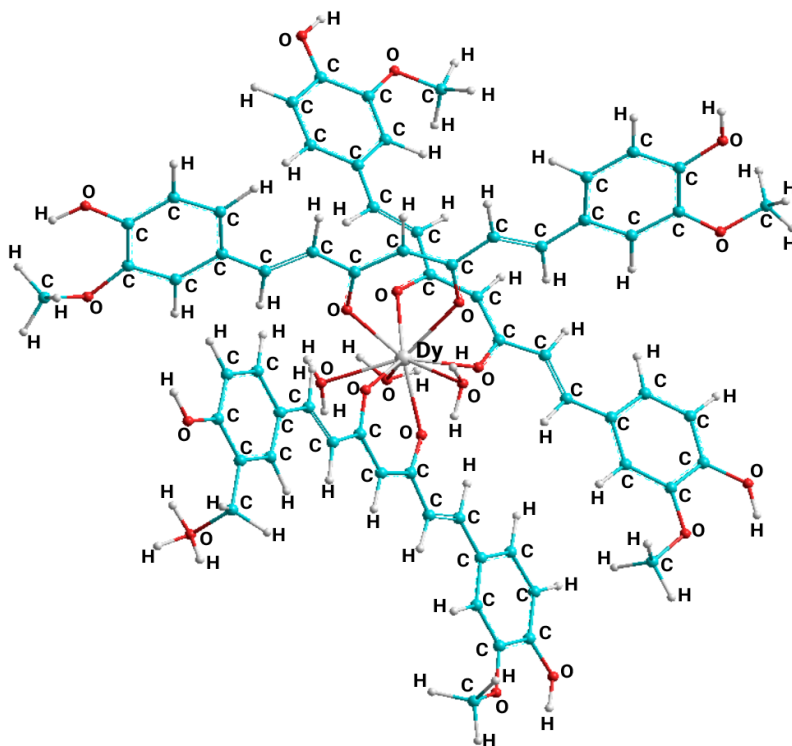


Рис. 7. Оптимізована геометрична структура комплексу $\text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Fig. 7. Optimized geometric structure of the $\text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex.

ВИСНОВКИ. Досліджено кето-енольну таутомерію молекули куркуміну за допомогою методів теорії функціоналу густини (DFT) та встановлено оптимізовану геометричну та електронну структуру таутомерів. За допомогою розрахунків було з'ясовано, що енольна форма є більш енергетично вигідною ($\Delta H = -698,166$ кДж/моль) порівняно з кето-формою ($\Delta H = -693,22$ кДж/моль). Також за розрахованими значеннями енергетичного зазору ΔE та загальною жорсткості можна припустити, що енольна форма має більшу реакційну здатність.

Проведено квантово-хімічні розрахунки енергетичних параметрів металокомплексів куркуміну та оптимізовано їхню геометричну структуру. Показано, що незалежно

від природи металу для комплексів є характерною непласка структура, а куркумінові ліганди координовані бідентатно-хелатно. Враховуючи значення ентальпії, з'ясовано, що найбільш стійким є гетерометалічний комплекс $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$, а найменш стабільним є комплекс $\text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми 322Е «Створення нових гібридних, композиційних і полімерних матеріалів, легованих координаційними сполуками 3d- і 4f-металів на основі β -дикетонатів та карбоксилатних ациклічних лігандів». Номер державної реєстрації роботи: 0122U001299.

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF CURCUMIN AND SOME METAL COMPLEXES BASED ON IT.

A. E. Horbenko*, O. K. Trunova

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv,
Ukraine

* e-mail: gorbenkoarthur@gmail.com

Using the semi-empirical PM7 method in combination with the SPARKLE model, the structure of isomeric forms and the energetics of conformational and tautomeric transformations of the curcumin molecule were calculated, the geometry of the ligand and transition metal complexes (Zn(II), Dy(III), Ag(I)) based on it were optimized: $\text{ZnCur}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$, $\text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$. The energetic characteristics of the compounds were calculated, described and analyzed, such as the total energy of the molecules, the enthalpy of formation, the dipole moment, the energies of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}) and the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), the ionization potential, the electron affinity, the rigidity, the softness and the main bond lengths and the charges on the atoms. Based on the calculated values of the heat of formation, the energy gap ΔE and the overall rigidity, it is assumed that the enol form of the curcumin molecule is more energetically favorable and more chemically reactive compared to the ketoform. In addition, the stability of Cur_{enol} is additionally due to the presence of intramolecular hydrogen bonding. Curcumi-

nate metal complexes, regardless of the metal, are characterized by a non-planar structure in which the curcumin ligands are coordinated bidentately-chelately through the β -diketone fragment with the formation of 6-membered metacycles [OMOCCC]. Analysis of the values of the enthalpy of formation of the complexes showed that the process of molecule formation is exothermic and ΔH increases in the series $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH} > \text{DyCur}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{ZnCur}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$. The least stable is the $\text{ZnCur}_2 \cdot \text{Phen}$ complex, which is also confirmed by the smallest energy gap value ($\Delta E = -6.66$ eV). It is shown that in the heterometallic complex $\text{AgZnCur}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AcOH}$ there is a tendency to form a more compact structure, which may be due to the formation of weak hydrogen bonds between the carbonyl oxygen atoms of curcumin molecules coordinated to the Zn and Ag atoms.

Key words: curcumin, complexes, zinc, dysprosium, silver, quantum chemical calculations.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wanninger S., Lorenz V., Subhan A., Edelmann F.T. Metal complexes of curcumin – synthetic strategies, structures and medicinal applications. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44** (15): P. 4986–5002. <https://doi.org/10.1039/c5cs00088b>.
2. Hewlings S.J., Kalman D.S. Curcumin: A review of its effects on human health. *Foods*. 2017. **6** (10): 92 pp. <https://doi.org/10.3390/foods6100092>
3. Liu H.T., Ho Y.S. Anticancer effect of curcumin on breast cancer and stem cells. *Food science and human wellness*. 2018. **7** (2): P. 134–137. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2018.06.001>

4. Shakeri A., Cicero A.F.G., Panahi Y., Mohajeri M., and Sahebkar A. Curcumin: a naturally occurring autophagy modulator. *J.Cell. Physiol.* 2019. **234** (5): P. 5643–5654. <https://doi.org/10.1002/jcp.27404>.
5. Sareen R., Jain N., Dhar K.L. Curcumin-Zn(II) complex for enhanced solubility and stability: an approach for improved delivery and pharmacodynamic effects. *Pharm. Dev. Technol.* 2016. **21**(5): P. 630–635. <https://doi.org/10.3109/10837450.2015.1041042>.
6. Li S., Mu B., Yan P., Kang Y., Wang, Q., Wang A. Incorporation of Different Metal Ion for Tuning Color and Enhancing Antioxidant Activity of Curcumin/Palygorskite Hybrid Materials. *Front. Chem.* 2021. **9**: 760941 pp. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.760941>.
7. Pallikkavil R., Ummathur M.B., Sreedharan S., Krishnankutty K. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of Cd(II), Hg(II), Pb(II), Sn(II) and Ca(II) complexes of curcumin. *Main Group Metal Chem.* 2013. **36**: P. 123–127. <https://doi.org/10.1515/mgmc-2013-0023>.
8. Sareen R., Jain N., Dhar K.L. Curcumin-Zn(II) complex for enhanced solubility and stability: an approach for improved delivery and pharmacodynamic effects. *Pharmaceutical development and technology.* 2016. **21**(5): P. 630–635. <https://doi.org/10.3109/10837450.2015.1041042>.
9. Hieu T.Q., Thao D.T. Enhancing the Solubility of Curcumin Metal Complexes and Investigating Some of Their Biological Activities. *Journal of Chemistry.* 2019. **2019**: P. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2019/8082195>.
10. Jeyaraman P., Alagarraj A., Natarajan R. In-silico and invitro studies of transition metal complexes derived from curcumin-isoniazid Schiff base. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics.* 2020. **38**(2): P. 488–499. <https://doi.org/10.1080/07391102.2019.1581090>.
11. Beneduci A., Corrente G.A., Marino T., Aiello D., Bartella L., Di Donna L., ... & Furia, E. Insight on the chelation of aluminum (III) and iron (III) by curcumin in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids.* 2019. **296**: 111805 pp. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111805>.
12. Mary C.P.V., Vijayakumar S., Shankar R. Metal chelating ability and antioxidant properties of Curcumin-metal complexes—A DFT approach. *J.Molec. Graphics and Modelling.* 2018. **79**: P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2017.10.022>.
13. Wanninger S., Lorenz V., Subhan A., Edelman F.T. Metal complexes of curcumin—synthetic strategies, structures and medicinal applications. *Chem. Soc. Rev.* 2015. **44**(15): P. 4986–5002. <https://doi.org/10.1039/C5CS00088B>.
14. Al-Noor T.H., MahmoodAli A., Al-Sarray A.J., Al-Obaidi O.H., Obeidat A.I., Habash R.R. A short review: chemistry of curcumin and its metal complex derivatives. *Journal of University of Anbar for Pure Science (JUAPS).* 2022. **16**(1): P. 20–26. P- ISSN 1991-8941 E-ISSN 2706-6703.
15. Baira K., Ounissi A., Merouani H., Alam M., Ouddai N., Erto A., ... & Benguerba Y. Multitask quantum study of the curcumin-based complex physicochemical and biological properties. *International Journal of Molecular Sciences.* 2022. **23** (5): P. 2832. <https://doi.org/10.3390/ijms23052832>.
16. Kolev T. M., Velcheva E. A., Stamboliyska B. A. & Spitteller M. DFT and experimental studies of the structure and vibrational spectra of curcumin. *Int. J. of Quantum Chem.* 2005. **102**(6): P. 1069–1079. <https://doi.org/10.1002/qua.20469>.
17. Kumar S. Curcumin as a potential multi-

- ple-target inhibitor against SARS-CoV-2 Infection: A detailed interaction study using quantum chemical calculations. *J. Serb. Chem. Soc.* 2023. **88**(4): P. 381–394.
<https://doi.org/10.2298/JSC220921087K>.
18. Kavitha V., Gunavathy N. Computational Investigations on Curcumin and Demethoxycurcumin as Corrosion Inhibitors : A Comparative Analysis”, *International Journal for Research Trends and Innovation*. 2017. **2**(3): P. 18–24. ISSN: 2456-3315.
19. Kong L., Priyadarsini K.I., Zhang H.-Y. A theoretical investigation on intramolecular hydrogen-atom transfer in curcumin. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2004. **684**(1): P. 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2004.06.034>.
20. Kolev T.M., Velcheva E.A., Stamboliyska B.A., Spitteller M. DFT and experimental studies of the structure and vibrational spectra of curcumin. *Int. J. Quantum Chem.* 2005. **102**(6): P. 1069–1079.
<https://doi.org/10.1002/qua.20469>.
21. Berezhnytska O., Rohovtsov O., Horbenko A., Fedorov Y., Trunova O., Chyhyrynets O., Smola S. The coordination compounds Gd (III) and Dy(III) with some β -diketones. *Ukr.Chem. J.* 2021. **87**(6): P. 97–120.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.06.2021.97-120>.
22. MOPAC2016, Stewart J.J.P.(2016) Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs, CO, USA. *Google Scholar* There is no corresponding record for this reference.
23. Accuracy of PM7 [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу:
http://openmopac.net/PM7_accuracy/PM7_accuracy.html.
24. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of molecular modeling*. 2013. **19**: P. 1–32.
<https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>.
25. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*. 2012. **4**: P. 1–17.
<https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
26. Hyper Chemrelease 8.09, molecular modeling system. Hypercube Inc. 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601, USA, 2009.
27. Tonnesen H.H., Karlsen J., Mostad A. Structural studies of curcuminoids. i: the crystal structure of curcumin. *Acta Chem. Scand. Ser. B*. 1982. **36**(7): P. 475–479. ISSN 0302-4377.
28. Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press. 1997..
29. Reek J.N., deBruin B., Pullen S., Mooibroek T.J., Kluwer A.M., Caumes X. Transition metal catalysis controlled by hydrogen bonding in the second coordination sphere. *Chemical Reviews*. 2022. **122**(14): P. 12308–12369.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00862>.
30. Bonab M.I., Sardroodi J.J., Ebrahimzadeh A.R., Mehrnejad F.A. Computational study of the electronic structure and the chemical activity of curcumin and some novel curcuminoids by density functional theory. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2017. **14**: P. 357–364.
<https://doi.org/10.1007/s13738-016-0984-x>.
31. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*. 1963. **85**(22): P. 3533–3539.
<https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
32. Gritsenko O.V. Koopmans’ theorem and its density-functional-theory analog assessed in evaluation of the red shift of vertical ionization potential upon complexation. *Chemical Physics Letters*. 2018. **691**: P. 178–180.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.11.019>.
33. Бережницька О.С., Трунова О.К., Горбенко А.Е., Іваха Н.Б. Спектрально-люмінесцентні властивості куркумінатів

- Zn(II). *Питання хімії та хімічної технології*. 2023. (4): С. 26–35.
<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-26-35>.
34. Thrithody M.P. & Ummathur M.B. Antioxidant Studies of Some Lanthanide Complexes Derived from Curcuminoid Analogues. *Oriental Journal of Chemistry*. 2021. **37**(1): P. 80–83.
<https://doi.org/10.13005/ojc/370110>.
- ### REFERENCES
1. Wanninger S., Lorenz V., Subhan A., Edelman F.T. Metalcomplexes of curcumin – synthetic strategies, structures and medicinal applications. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44** (15): 4986–5002.
<https://doi.org/10.1039/c5cs00088b>.
 2. Hewlings S.J., Kalman D.S. Curcumin: A review of its effects on human health. *Foods*. 2017. **6** (10): 92.
<https://doi.org/10.3390/foods6100092>
 3. Liu H.T., Ho Y.S. Anticancer effect of curcumin on breast cancer and stem cells. *Food science and human wellness*. 2018. **7** (2): 134–137.
<https://doi.org/10.1016/j.fshw.2018.06.001>
 4. Shakeri A., Cicero A.F.G., Panahi Y., Mohajeri M., and Sahebkar A. Curcumin: a naturally occurring autophagy modulator. *J. Cell. Physiol*. 2019. **234** (5): 5643–5654.
<https://doi.org/10.1002/jcp.27404>.
 5. Sareen R., Jain N., Dhar K.L. Curcumin-Zn(II) complex for enhanced solubility and stability: an approach for improved delivery and pharmacodynamic effects. *Pharm. Dev. Technol*. 2016. **21**(5): 630–635.
<https://doi.org/10.3109/10837450.2015.1041042>.
 6. Li S., Mu B., Yan P., Kang Y., Wang, Q., Wang A. Incorporation of Different Metal Ion for Tuning Color and Enhancing Antioxidant Activity of Curcumin/Palygorskite Hybrid Materials. *Front. Chem*. 2021. **9**: 760941.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.760941>.
 7. Pallikkavil R., Ummathur M.B., Sreedharan S., Krishnankutty K. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of Cd(II), Hg(II), Pb(II), Sn(II) and Ca(II) complexes of curcumin. *Main Group Metal Chem*. 2013. **36**: 123–127.
<https://doi.org/10.1515/mgmc-2013-0023>.
 8. Sareen R., Jain N., Dhar K.L. Curcumin-Zn(II) complex for enhanced solubility and stability: an approach for improved delivery and pharmacodynamic effects. *Pharmaceutical development and technology*. 2016. **21**(5): 630–635.
<https://doi.org/10.3109/10837450.2015.1041042>.
 9. Hieu T.Q., Thao D.T. Enhancing the Solubility of Curcumin Metal Complexes and Investigating Some of Their Biological Activities. *Journal of Chemistry*. 2019. **2019**: 1–8.
<https://doi.org/10.1155/2019/8082195>.
 10. Jeyaraman P., Alagarraaj A., Natarajan R. In-silico and invitro studies of transition metal complexes derived from curcumin–isoniazid Schiff base. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. 2020. **38**(2): 488–499.
<https://doi.org/10.1080/07391102.2019.1581090>.
 11. Beneduci A., Corrente G.A., Marino T., Aiello D., Bartella L., Di Donna L., ... & Furia, E. Insight on the chelation of aluminum (III) and iron (III) by curcumin in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. **296**: 111805.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111805>.
 12. Mary C.P.V., Vijayakumar S., Shankar R. Metal chelating ability and antioxidant properties of Curcumin-metal complexes–A DFT approach. *J. Molec. Graphics and Modelling*. 2018. **79**: 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2017.10.022>.

13. Wanninger S., Lorenz V., Subhan A., Edelmann F.T. Metal complexes of curcumin–synthetic strategies, structures and medicinal applications. *Chem. Soc. Rev.* 2015. **44**(15): 4986–5002.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00088B>.
14. Al-Noor T.H., MahmoodAli A., Al-Sarray A.J., Al-Obaidi O.H., Obeidat A.I., Habash R.R. A short review: chemistry of curcumin and its metal complex derivatives. *Journal of University of Anbar for Pure Science (JUAPS)*. 2022. **16**(1): 20–26. P- ISSN 1991-8941 E-ISSN 2706-6703.
15. Baira K., Ounissi A., Merouani H., Alam M., Ouddai N., Erto A., ... & Benguerba Y. Multitask quantum study of the curcumin-based complex physicochemical and biological properties. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. **23** (5): 2832.
<https://doi.org/10.3390/ijms23052832>.
16. Kolev T. M., Velcheva E. A., Stamboliyska B. A. & Spiteller M. DFT and experimental studies of the structure and vibrational spectra of curcumin. *Int. J. of Quantum Chem.* 2005. **102**(6): 1069–1079.
<https://doi.org/10.1002/qua.20469>.
17. Kumar S. Curcumin as a potential multiple-target inhibitor against SARS-CoV-2 Infection: A detailed interaction study using quantum chemical calculations. *J. Serb. Chem. Soc.* 2023. **88**(4): 381–394.
<https://doi.org/10.2298/JSC220921087K>.
18. Kavitha V., Gunavathy N. Computational Investigations on Curcumin and Demethoxycurcumin as Corrosion Inhibitors : A Comparative Analysis”, *International Journal for Research Trends and Innovation*. 2017. **2**(3): 18–24. ISSN: 2456-3315
19. Kong L., Priyadarsini K.I., Zhang H.-Y. A theoretical investigation on intramolecular hydrogen-atom transfer in curcumin. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2004. **684**(1): 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2004.06.034>.
20. Kolev T.M., Velcheva E.A., Stamboliyska B.A., Spiteller M. DFT and experimental studies of the structure and vibrational spectra of curcumin. *Int. J. Quantum Chem.* 2005. **102**(6): 1069–1079.
<https://doi.org/10.1002/qua.20469>.
21. Berezhnytska O., Rohovtsov O., Horbenko A., Fedorov Y., Trunova O., Chyhyrynets O., Smola S. The coordination compounds Gd (III) and Dy(III) with some β -diketones. *Ukr. Chem. J.* 2021. **87**(6): 97–120.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.06.2021.97-120>.
22. MOPAC 2016, Stewart J.J.P.(2016) Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs, CO, USA. *Google Scholar There is no corresponding record for this reference.*
23. Accuracy of PM7. – http://openmopac.net/PM7_accuracy/PM7_accuracy.html.
24. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of molecular modeling*. 2013. **19**: 1–32.
<https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>.
25. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*. 2012. **4**: 1–17.
<https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
26. Hyper Chemrelease 8.09, molecular modeling system. HypercubeInc. 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601, USA, 2009.
27. Tonnesen H.H., Karlsen J., Mostad A. Structural studies of curcuminoids. i: the crystal structure of curcumin. *Acta Chem. Scand. Ser B*. 1982. **36**(7): 475–479. ISSN 0302-4377.
28. Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press. 1997.
29. Reek J.N., de Bruin B., Pullen S., Mooibroek

- T.J., Kluwer A.M., Caumes X. Transition metal catalysis controlled by hydrogen bonding in the second coordination sphere. *Chemical Reviews*. 2022. **122**(14): 12308–12369. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00862>.
30. Bonab M.I., Sardroodi J.J., Ebrahimzadeh A.R., Mehrnejad F.A. Computational study of the electronic structure and the chemical activity of curcumin and some novel curcuminoids by density functional theory. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2017. **14**: 357–364. <https://doi.org/10.1007/s13738-016-0984-x>.
31. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*. 1963. **85**(22): 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
32. Gritsenko O.V. Koopmans' theorem and its density-functional-theory analog assessed in evaluation of the red shift of vertical ionization potential upon complexation. *Chemical Physics Letters*. 2018. **691**: 178–180. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.11.019>.
33. Berezhnytska O.S., Trunova O.K., Horbenko A.E., Ivakha N.B. Spekttralno-liuminestsentni vlastyvoli kurkuminativ Zn(II). *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii*. 2023. (4): 26–35 (in Ukrainian). <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-26-35>.
34. Thrithody M.P. & Ummathur M.B. Antioxidant Studies of Some Lanthanide Complexes Derived from Curcuminoid Analogues. *Oriental Journal of Chemistry*. 2021. **37**(1): 80–83. <https://doi.org/10.13005/ojc/370110>.

Стаття надійшла 18.07.2024.