



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>
editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 543.24: 544.653.1

DIMERIZATION OF MALEINATE CHLOROCOMPLEXES OF Cu^+ . QUANTUM-CHEMICAL MODELING

Viktor F. Vargalyuk¹, Yevhen S. Osokin², Nadiia V. Stets¹, Larissa V. Borshchevych¹,
Kateryna A. Plyasovska^{1*}

¹Oles Honchar Dnipro National University, 72, Nauky Ave., Dnipro 49010, Ukraine

²Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, 14-B, Metrolohichna str., Kyiv, 03143, Ukraine

Received 27 June 2025; accepted 2 September 2025; available online 20 October 2025

Abstract

The article presents the results of a theoretical study of the dimerization processes of Cu^+ maleate complexes in an aqueous medium in the presence of chlorine anions. Quantum-chemical modeling by the DFT method (Gaussian 09, AIM2000) showed that the synthesis of Cu^+ maleate π -complexes using CuCl salt as a precursor can be accompanied by dimerization of the product. Moreover, in addition to $[\text{L-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-L}]$ dimers, $[\text{H}_2\text{O-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}]$ dimers can also be formed in solution. Consideration of the probable reactions of the interaction of maleic acid with dimeric aquachloro complexes allowed us to establish that the dimeric core cannot simultaneously contain both water and maleic acid in its internal coordination sphere. Comparison of the energy parameters of various reactions involving the $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ cluster, water molecules, and all forms of maleic acid indicates that the most energetically favorable structures are dimers of anionic complexes. Therefore, in a weakly acidic environment, one should expect the appearance of $[\text{HM-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-HM}]^{2-}$ ions, and in neutral and alkaline environments, $[\text{M-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-M}]^{4-}$ ions. It has been established that the addition of all forms of maleic acid to $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ leads to the rupture of the Cu-Cu bond and, as a consequence, to the weakening of this core in $[\text{L-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-L}]$ dimers.

Keywords: maleate aquachlorocomplexes; Cu^+ ; dimerization; quantum chemical modeling.

ДИМЕРИЗАЦІЯ МАЛЕЇНАТНИХ ХЛОРОКОМПЛЕКСІВ Cu^+ . КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

Віктор Ф. Варгалюк¹, Євген С. Осокін², Надія В. Стець¹, Лариса В. Борщевич¹,
Катерина А. Плясовська¹

¹Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Науки, 72, Дніпро, 49010, Україна

²Інститут теоретичної фізики імені Боголюбова НАН України, вул. Метрологічна 14-Б, Київ, 03143 Україна

Анотація

У роботі наведені результати теоретичного дослідження процесів димеризації малеїнатних комплексів Cu^+ в водному середовищі за присутності аніонів хлору. Квантово-хімічне моделювання методом DFT (Gaussian 09, AIM2000) показало, що синтез малеїнатних π -комплексів Cu^+ з використанням у якості прекурсора солі CuCl може супроводжуватись димеризацією продукту. До того ж, окрім димерів $[\text{L-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-L}]$ у розчині можуть також утворюватись і димери $[\text{H}_2\text{O-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}]$. Розгляд імовірних реакцій взаємодії малеїнової кислоти з димерними аквахлорокомплексами дозволив встановити, що димерне ядро не може одночасно утримувати в своїй внутрішній координаційній сфері й воду, й малеїнову кислоту. Зіставлення енергетичних параметрів різноманітних реакцій за участі кластера $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$, молекул води та усіх форм малеїнової кислоти вказує на те, що енергетично найвигіднішими структурами є димери аніонних комплексів. Тому в слабкокислому середовищі слід очікувати появи йонів $[\text{HM-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-HM}]^{2-}$, а в нейтральному та лужному – йонів $[\text{M-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-M}]^{4-}$. Встановлено, що приєднання усіх форм малеїнової кислоти до $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ призводить до розірвання Cu-Cu зв'язку і, як наслідок, – до послаблення цього ядра в димерах $[\text{L-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-L}]$.

Ключові слова: малеїнатні аквахлорокомплекси; Cu^+ ; димеризація; квантово-хімічне моделювання.

*Corresponding author: e-mail: pea041975@gmail.com

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i3.333798

Вступ

Серед різноманітних комплексних сполук міді окрему нішу займають так звані π -комплекси, в яких центральний атом утворює (дп-рп)-спряження з ненасиченим органічним лігандом [1].

Вони розглядаються в якості перспективних біоактивних речовин [2], здатних замінити традиційні антибіотики [3–10] та бути протираковими препаратами нового покоління [11–13].

У [14] було показано, що діючою на мікроорганізми речовиною в випадку застосування композиту $\{[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cu}\}$ в якості бактерицидного препарату є розчинна форма кислого малеїнатного комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. Тому для кращого уявлення про механізм дії на бактерії комплексів Cu^+ та пошуку шляхів їх удосконалення необхідно мати максимально повну інформацію про можливі форми існування комплексів у розчині.

Наразі можна констатувати, що сьогодні сформовані достатньо чіткі уявлення про особливості кристалічної будови такого типу сполук [15–17]. У [18] автори звертали увагу на те, що в процесі синтезу кристалізуються димери олефінових комплексів Cu^+ . Цей факт було підтверджено в низці наступних робіт [19–21]. Однак водночас залишалось нез'ясованим питання щодо форм існування π -комплексів Cu^+ у водних розчинах. Зазвичай приймалось, що це мономерна форма [22–24], але не виключалась можливість її димеризації не лише на етапі кристалізації, а й безпосередньо в розчині [25].

Враховуючи певну обмеженість експериментальних методів дослідження комплексних сполук у розчинах, ми зважили за доцільне провести квантово-хімічне моделювання і виявити термодинамічно стійкі форми малеїнатних комплексів Cu^+ в водному середовищі за присутності аніонів хлору, а також проаналізувати їх можливі взаємоперетворення.

Методика розрахунків

На першому етапі квантово-хімічного моделювання в програмі ChemCraft1.8 [26] створювалась початкова геометрія лігандів. У програмі Gaussian09 [27] проводилась оптимізація отриманих структур. На другому етапі в режимі Single Point Geometry

проводились розрахунки граничних молекулярних орбіталей та QTAİM-аналіз [28].

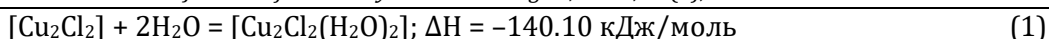
Топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини проводили за допомогою програми AIM2000 [29]. Для опису атомів Купруму використовували повноелектронний базисний набір Wachters+f, а для опису атомів Карбону, Оксигену, Гідрогену та Хлору використовували базисний набір 6-311G(d,p). Розрахунки проводили за допомогою DFT-методу з використанням гібридного функціоналу B3LYP. Водне середовище враховували за допомогою методу поляризаційного континууму PCM [30]. Енергії внутрішньо-молекулярних взаємодій розраховували за формулою Еспінози [31]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія між'ядерної взаємодії (енергія зв'язування), $v(r)$ – густина потенційної енергії у відповідній критичній точці. Енергетичний ефект реакції (ΔE_r) дорівнював різниці електронних енергій кінцевих та вихідних систем. Для забезпечення можливості порівняння об'єктів між собою в системі підтримувалась стала кількість атомів.

Результати дослідження та їх обговорення

Одним з найрозповсюдженіших прекурсорів у синтезі π -комплексів Cu^+ є відповідні галогенідні солі, зокрема – CuCl . У [24] розглядалась конкуруюча взаємодія хлорид-йонів та молекул води з центральним атомом у таких комплексах. Було показано, що приєднання молекул H_2O до $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Cl})]$ є термодинамічно можливим процесом ($\Delta E_r = 10\text{--}60$ кДж/моль). Тому в реальних розчинах з відносно невеликим вмістом аніонів Cl^- та органічних лігандів і великою кількістю води повинні бути присутніми усі три можливі рівноважні форми π -комплексів: $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Cl})]$, $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ і $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$. Логічно припустити, що саме хлоридовмісні комплекси мають здатність утворювати димери типу $[\text{L-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-L}]$. Це обумовлено проявом полідентатності аніонів Cl^- .

Оскільки базовим елементом у прогнозній структурі димерів $[\text{L-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-L}]$ є фрагмент $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$, ми попередньо розглянули особливості його будови без та у координації з молекулами води.

Було встановлено, що входження молекул води до внутрішньої координаційної сфери $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ є енергетично вигідною реакцією:



Однак, водночас спостерігається деяке зменшення енергії зв'язків Cu-Cu і Cu-Cl під дією сильних електронодонорних лігандів, якими є молекули води (табл. 1). Слід відмітити, що в порівнянні з літературними даними [32] енергія зв'язування між атомами

Купруму в складі кластерів $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ становить 89.5 кДж/моль, що вочевидь пов'язане з високою електронегативністю атомів Хлору, які зсувають електронну густину атомів Купруму на себе, що призводить до зменшення енергії зв'язування Cu-Cu.

Table 1

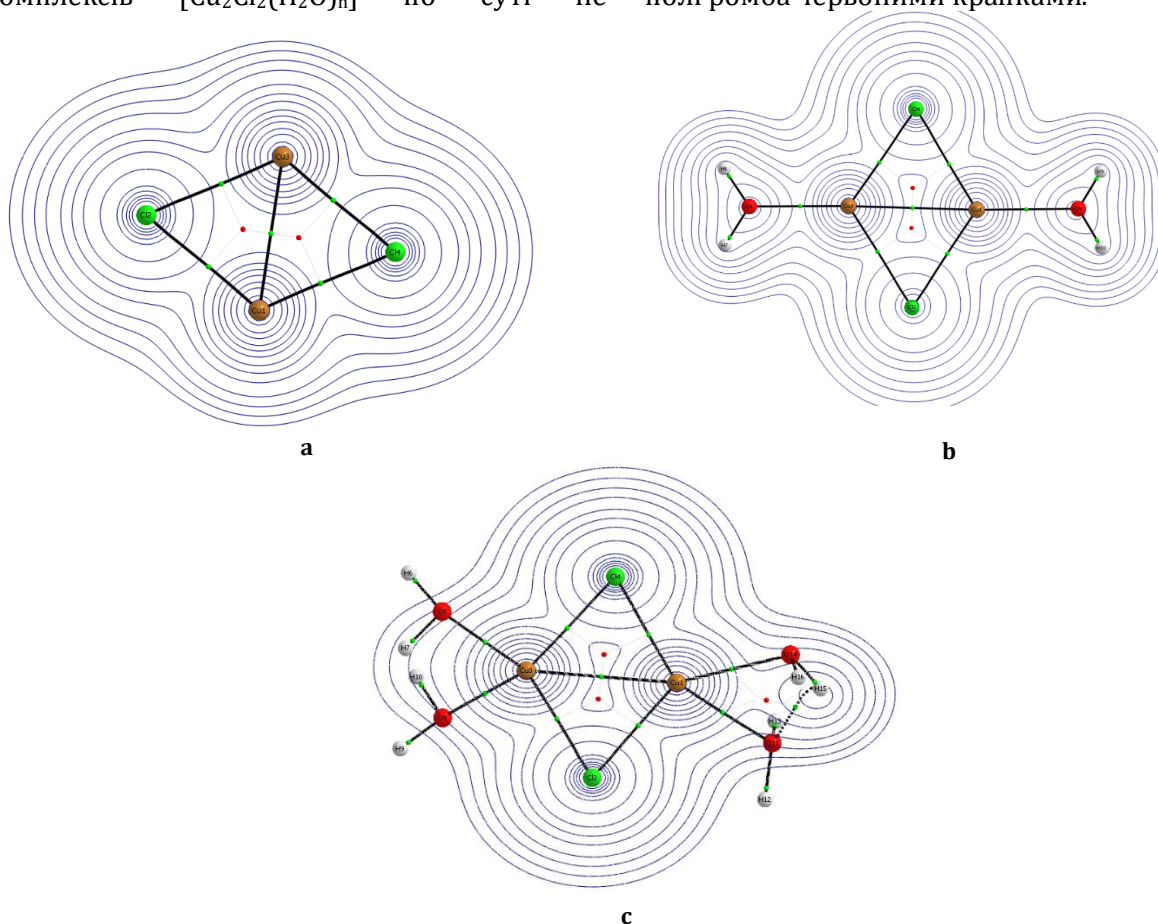
The binding energies (kJ/mol) $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$

Таблиця 1

Енергії зв'язування (в кДж/моль) $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$			
Dimers	$-E_b(\text{Cu}-\text{Cu})$	$-E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$	$-E_b(\text{Cu}-\text{H}_2\text{O})$
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]^0$	68.43	97.33	—
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	51.01	87.21	128.35
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	55.07	77.51	79.10

Аналогічно діють молекули води й одна на одну: під час переходу від $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ до $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ енергія зв'язування Cu-O зменшується майже на 40 кДж/моль. До того ж, як видно з рис. 1, електронна конфігурація комплексів $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ по суті не

змінюється. Біядерне ромбічне ядро $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ має стійкий каркас, вочевидь завдяки додатковому Cu-Cu зв'язку, що обумовлює появу двох мінімумів електронної густини в вигляді критичних точок (3;+1), зображених у полі ромба червоними крапками.

Fig. 1. Electron density surface in the Cu-Cl-Cu-Cl plane for: a - $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$, b - $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, c - $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Рис. 1. Поверхня електронної густини в площині Cu-Cl-Cu-Cl для: а - $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$, б - $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, в - $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Розрахунок граничних орбіталей показав (рис. 2), що йони Cu^+ утворюють між собою спільну ВЗМО. Причому, якщо тут значна частина електронної густини зосереджується

також на йонах хлору, то НЗМО димерних комплексів розташована тільки вздовж осі пари.

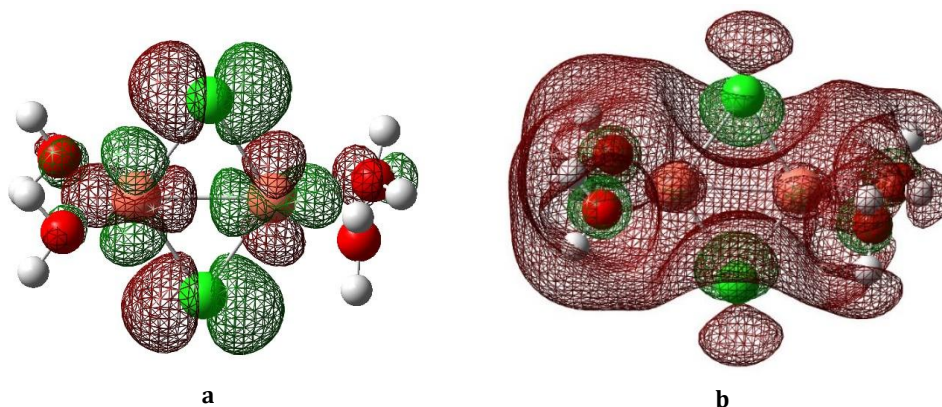
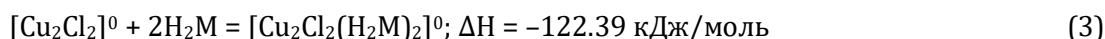


Fig. 2. The molecular orbitals $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: a – HOMO, b – LUMO
Рис. 2. Молекулярні орбіталі $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: a – ВЗМО, b – НЗМО

В комплексі $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ енергія ВЗМО становить -5.24966 еВ, а енергія НЗМО – -0.75022 еВ, тобто $\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = -0.75022 - (-5.24966) = 4.49944$ еВ. Таке значення є досить великим для координаційного комплексу, що свідчить про високу стабільність та низьку хімічну реактивність молекули [33].

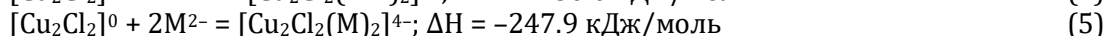
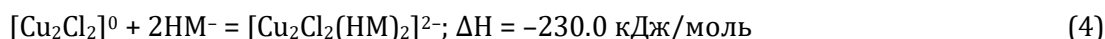
Розгляд можливих реакцій взаємодії maleїнової кислоти (H_2M) з гідратованим кластером $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ показав, що димерне ядро не може утримувати в своїй внутрішній координаційній сфері й молекули води, й молекули maleїнової кислоти, незважаючи на близькість енергій утворення акваформи $[\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}]$ (реакція (1)) і maleїнатного димера $[\text{H}_2\text{M}-\text{Cu}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{M}]$:



Причиною цього є особливість п-зв'язування: йони Cu^+ в maleїнатному димері утворюють по два зв'язки з обома атомами карбону вільного фрагмента (рис. 3). В результаті фактично виключається можливість приєднання молекул води,

оскільки координаційне число йонів Cu^+ набуває максимуму в 4 одиниці.

Перехід до іонізованих форм maleїнової кислоти (HM^- , M^{2-}) дає суттєво більший енергетичний ефект реакції приєднання порівняно з молекулярною формою:



Це дозволяє прогнозувати, що в сильно-кислих розчинах ($\text{pH} < 2$) домінуватиме реакція (3), в слабкокислих ($\text{pH} 2-5$) – реакція (4), а в нейтральних і лужних ($\text{pH} > 5$) – реакція

(5). Порогові значення pH визначаються відповідними константами дисоціації органічної кислоти.

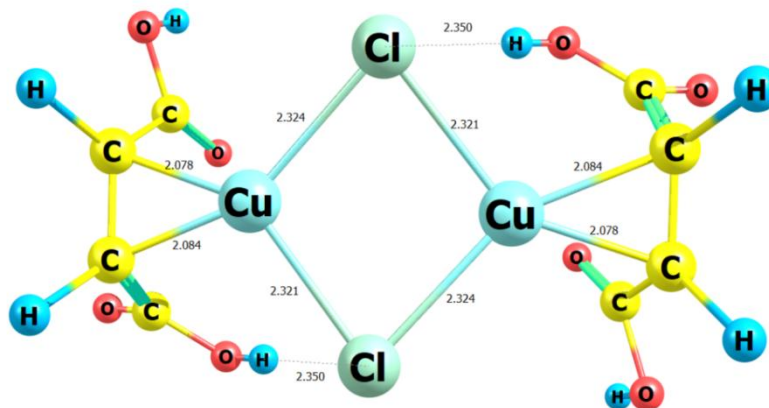


Fig. 3. Optimized structure of the cluster $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$
Рис. 3. Оптимізована структура кластеру $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$

Характерно, що приєднання усіх форм малеїнової кислоти до кластера $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ призводить до розірвання Cu-Cu зв'язку і, як наслідок, – до послаблення самого кластера. В

утворених димерних структурах (рис. 4) фіксується лише одна критична точка (3;+1) посередині ромбічного ядра.

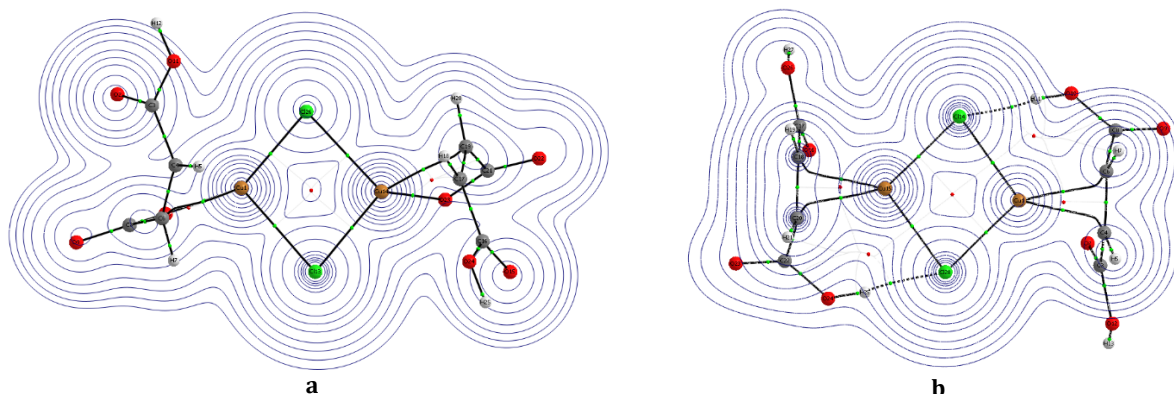


Fig. 4. The electron density potential surface: a – $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HM})_2]$; b – $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$
Рис. 4. Поверхня потенціалу електронної густини: а – $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HM})_2]$; б – $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$

Розгляд енергій зв'язування Cu^+ з $(-\text{C}=\text{C}-)$ -фрагментом (табл. 2) показав, що їх середнє значення для димеру з молекулярною формою

малеїнової кислоти приблизно на 36 кДж/моль вища в порівнянні з димерами з депротонованими формами.

Table 2

Average binding energies for dimers $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$

Таблиця 2

Середні значення енергій зв'язування для димерів $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$

Dimers	$E_b(\text{Cu}-\text{Cl})$	$E_b(\text{Cu}-\text{C})$
	kJ/mol	
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$	-94.84	-129.4
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HM})_2]^{2-}$	-94.02	-93.71
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{M})_2]^{4-}$	-94.20	-92.69

Водночас практично не відчувається впливу органічного п-ліганда на енергію зв'язування Cu-Cl. А порядок цієї величини залишається незмінним відносно аквадимера (табл. 1).

Особливістю димера $[\text{H}_2\text{M}-\text{Cu}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{M}]$ є наявність у ньому двох водневих зв'язків між атомами хлору $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ -фрагмента та атомами гідрогену карбоксильних груп (рис. 4) з

однаковими значеннями між'ядерних відстаней (2.35 Å) та енергій зв'язування (-12.7 кДж/моль).

У всіх досліджених малеїнатних димерах ВЗМО більшою мірою розподіляється на ядрі $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ і частково – на п-лігандах (рис. 5, а). А НЗМО навпаки, розподіляється майже повністю на органічних молекулах.

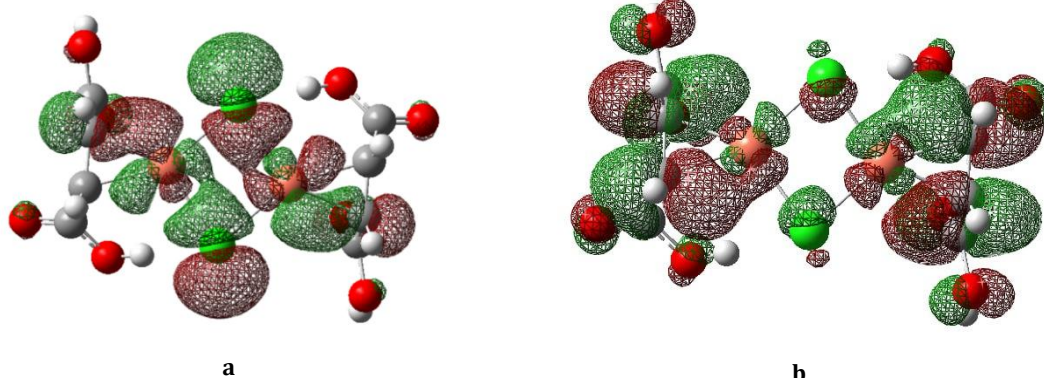


Fig. 5. Molecular orbitals: a – HOMO of the complex $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$, b – LUMO of the complex $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$
Рис. 5. Молекулярні орбіталі: а – ВЗМО комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$, б – НВМО комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$

Отримані значення величин ВЗМО і НЗМО наведені в табл. 3. З таблиці 3 видно, що електронна стабільність наведених димерів спадає в ряду $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0 > [\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{M})_2]^{4-} >$

$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HM})_2]^{2-}$. Це може бути пов'язано з тим, що в димері $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HM})_2]^{2-}$ ліганди HM^- мають асиметричну кислотність, а це призводить до розбалансування електронної густини.

Table 3

Energies of HOMO, LUMO and E_{gap}

Таблиця 3

Енергії ВЗМО, НВМО та E_{gap}			
Dimers	$E(\text{HOMO})$, eV	$E(\text{LUMO})$, eV	E_{gap} , eV
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$	-7.56858	-2.67433	4.89423
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HM})_2]^{2-}$	-5.86301	-1.68385	4.17915
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{M})_2]^{4-}$	-5.16122	-0.36109	4.80013

Висновки

1. На основі результатів квантово-хімічного моделювання показано, що в синтезі малеїнатних π -комплексів Cu^+ , де прекурсором виступає CuCl , є велика імовірність утворення в водному розчині димерів $[\text{L-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-L}]$. Не виключена також можливість утворення і димерних хлороаквакомплексів $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

2. Розгляд можливих реакцій взаємодії малеїнової кислоти з димерними аквахлорокомплексами дозволив встановити, що димерне ядро не може одночасно утримувати в своїй внутрішній

координаційній сфері й воду, й малеїнову кислоту.

3. Зіставлення енергетичних параметрів різноманітних реакцій за участі кластера $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$, молекул води та усіх форм малеїнової кислоти вказує на те, що енергетично найвигіднішими структурами є димери аніонних комплексів. Тому в слабкокислому середовищі слід очікувати появи йонів $[\text{HM-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-HM}]^{2-}$, а в нейтральному та лужному – йонів $[\text{M-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-M}]^{4-}$.

4. Встановлено, що приєднання усіх форм малеїнової кислоти до $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ призводить до розірвання Cu-Cu зв'язку і, як наслідок, – до послаблення цього ядра в димерах $[\text{L-Cu}_2\text{Cl}_2\text{-L}]$.

References

- [1] Wang, X. S., Zhao, H., Li, Y. H., Xiong, R. G., You, X. Z. (2005). Olefin-copper (I) complexes and their properties. *Topics in Catalysis*, 35, 43–61. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3812-6>
- [2] Ashraf, J., Riaz, M. A. (2022). Biological potential of copper complexes: a review. *Turkish Journal of Chemistry*, 46(3), 595–623. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3356>
- [3] Harmalkar, S.S., Butcher, R. J., Gobre, V. V., Gaonkar, S. K., D'Souza, L. R., Sankaralingam, M., Furtado, I., Dhuri, S. N. (2019). Synthesis, characterization and antimicrobial properties of mononuclear copper (II) compounds of N,N'-di(quinolin-8-yl)cyclohexane-1,2-diamine. *Inorganica Chimica Acta*, 498, 119020. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119020>
- [4] Santiago, P. H., Santiago, M. B., Martins, C. H., Gatto, C. C. (2020). Copper (II) and zinc (II) complexes with Hydrazone: Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface and antibacterial activity. *Inorganica Chimica Acta*, 508, 119632. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119632>
- [5] Sharma, R. P., Kumar, S., Venugopalan, P., Gondil, V. S., Chhibber, S., Jezierska, J., Ferretti, V. (2016). Effect of heterocyclic nitrogen donor ligands on coordination behavior of weakly coordinating arylsulfonate: Synthesis, characterization and antimicrobial activities of $[\text{Cu}(\beta\text{-pic})_4(2\text{-Cl-5-nitrobenzenesulfonate})_2]$ - (methanol) and $[\text{Cu}(\gamma\text{-pic})_4(2\text{-Cl-5-nitrobenzenesulfonate})_2]$. *Inorganica Chimica Acta*, 449, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.04.049>
- [6] Urquiza, N. M., Islas, M. S., Dittler, M. L., Moyano, M. A., Manca, S. G., Lezama, L., Rojo, T., Medina, J. J. M., Diez, M., Tévez, L. L., Williams, P. A. M., Ferrer, E. G. (2013). Inhibition behavior on alkaline phosphatase activity, antibacterial and antioxidant activities of ternary methimazole-phenanthroline-copper(II) complex. *Inorganica Chimica Acta*, 405, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.05.022>
- [7] Soroceanu, A., Vacareanu, L., Vornicu, N., Cazacu, M., Rudic, V., Croitor, T. (2016). Assessment of some application potentials for copper complexes of the ligands containing siloxane moiety: Antimicrobial, antifungal, antioxidant and redox activity. *Inorganica Chimica Acta*, 442, 119–123. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.12.006>
- [8] Kumar, S., Sharma, R. P., Venugopalan, P., Gondil, V. S., Chhibber, S., Aree, T., Witwicki, M., Ferretti, V. (2018). Hybrid inorganic-organic complexes: Synthesis, spectroscopic characterization, single crystal X-ray structure determination and antimicrobial activities of three copper(II)-diethylenetriamine-p-nitrobenzoate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 469, 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.032>
- [9] Lima, F. C., Silva, T. S., Martins, C. H., Gatto, C. C. (2018). Synthesis, crystal structures and antimicrobial activity of dimeric copper (II) complexes with 2-hydroxyphenyl-ethylidene-dithiocarbazates. *Inorganica Chimica Acta*, 483, 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.032>
- [10] Beheshti, A., Nozarian, K., Babadi, S. S., Noorizadeh, S., Motamedi, H., Mayer, P., Bruno, G., Rudbari, H. A. (2017). Structural variability in Cu(I) and Ag(I) coordination polymers with a flexible dithione ligand: Synthesis, crystal structure, microbiological and theoretical studies. *Journal of Solid State Chemistry*, 249, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.12.013>

- [11] González-Ballesteros, N., Pérez-Álvarez, D., Rodríguez-Argüelles, M. C., Henriques, M. S., Paixão, J. A., Prado-López, S. (2016). Synthesis, spectral characterization and X-ray crystallographic study of new copper(I) complexes. Antitumor activity in colon cancer. *Polyhedron*, 119, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.08.023>
- [12] Zhang, Z., Wang, H., Wang, Q., Yan, M., Wang, H., Bi, C., Sun, S., Fan, Y. (2016). Anticancer activity and computational modeling of ternary copper (II) complexes with 3-indolecarboxylic acid and 1, 10-phenanthroline. *International Journal of Oncology*, 49(2), 691–699. <https://doi.org/10.3892/ijo.2016.3542>
- [13] Marzano, C., Pellei, M., Tisato, F., Santini, C. (2009). Copper complexes as anticancer agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents*, 9(2), 185–211. <https://doi.org/10.2174/187152009787313837>
- [14] Vargalyuk, V.F., Polonskyy, V. A., Sklyar, T. V., Stets, N. V., Laguta O. V. (2023). Physico-chemical and bactericidal properties of copper-containing composites based on maleinate complexes Cu⁺. *Journal of Chemistry & Technologies*, 31(2), 208–215. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i2.275070>
- [15] Pavliuk, O., Goreschnik, E. (2019). [Synthesis and crystal structure of heterohalogenated π -complexes of Cu(I) with 1, 3-dialylbenzimidazolone]. *Bulletin of Lviv University. Chemical series*, 60(1), 170–178. (In Ukrainian).
- [16] Yang, L., Powell, D. R., Houser, R. P. (2007). Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalton Transactions*, (9), 955–964. <https://doi.org/10.1039/B617136B>
- [17] Slyvka, Yu. (2017). [Peculiarities of construction of crystalline π -complexes of copper (I) benzene sulfonate with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole]. *Bulletin of Lviv University. Chemical series*, 58(1), 172–180. (In Ukrainian).
- [18] Ardan, B., Kinzhybalo, V., Slyvka, Y., Shyyka, O., Lukyanov, M., Lis, T., Myskiv, M. (2017). Ligand-forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core. *Crystal Structure Communications*, 73(1), 36–46. <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
- [19] Slyvka, Y. I., Fedorchuk, A. A., Pokhodylo, N. T., Lis, T., Kityk, I. V., Mys'kiv, M. G. (2018). A novel copper(I) sulfamate π -complex based on the 5-(allylthio)-1-(3, 5-dimethylphenyl)-1H-tetrazole ligand: Alternating-current electrochemical crystallization, DFT calculations, structural and NLO properties studies. *Polyhedron*, 147, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.03.015>
- [20] Slyvka, Yu. (2019). [π - complexes of copper(i) chloride and copper(i) perchlorate with 2-allylthio-5-methyl-1,3,4-thiadiazole: synthesis and crystal structure]. *Bulletin of Lviv University. Chemical series*, 60(1), 155–162. (In Ukrainian).
- [21] Lukyanov, M., Slyvka, Y., Ardan, B., Miskiv, M. (2018). [Synthesis and crystal structure of a π -complex of copper(I) sulfamate with 32-(N-allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole composition [Cu₂(C₆H₁₀N₃S₂)₂(NH₂SO₃)₂]. *Bulletin of Lviv University. Chemical series*, 59(1), 157–163. (In Ukrainian).
- [22] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonskyy, V. A., Glushkov, V. N. (2019). Features of ($d\pi$ - $p\pi$)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>
- [23] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonskyy, V. A. (2020). Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(2), 153–116. <https://doi.org/10.15421/082016>
- [24] Kurasova, Y. D., Vargalyuk, V. F., Polonskyy, V. A. (2022). Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of Cu⁺ with acrylic, maleic and fumaric acids. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(4), 530–536. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.263280>
- [25] Goreschnik, E. A., Varyasov, G., Morozov, D., Slyvka, Y., Ardan, B., Mys'kiv, M. G. (2016). Solvated copper(I) hexafluorosilicate π -complexes based on [Cu₂(amtd)₂]²⁺ (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer. *Journal of Organometallic Chemistry*, 810, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.03.001>
- [26] Chemcraft. (n.d.). Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations (Version 1.8, build 682). <https://www.chemcraftprog.com>
- [27] Frisch, M. J. E. A. (2009). Gaussian 09, Revision D. 01, Gaussian." Inc, Wallingford CT 201.
- [28] Cortés-Guzmán, F., Bader, R. F. (2005). Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(5-6), 633–662. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.08.022>
- [29] Biegler-Konig, F., Schonbohm, J., Bayles, D. (2001). Software news and updates-AIM2000-A program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22(5), 545–559.
- [30] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [31] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical physics letters*, 285(3-4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
- [32] Vargaljuk, V., Okovytyy, S., Polonskyy, V., Kramka, O., Shchukin, A., Leszczynski, J. (2017). Copper crystallization from aqueous solution: initiation and evolution of the polynuclear clusters. *Journal of Cluster Science*, 28(5), 2517–2528. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1239-4>
- [33] Pratiwi, R., Ibrahim, S., Tjahjono, D. H. (2020). Reactivity and stability of metalloporphyrin complex formation: DFT and experimental study. *Molecules*, 25(18), 4221. <https://doi.org/10.3390/molecules25184221>