

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ВНУТРІШНЬО-МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЕВОГО ЗВ'ЯЗКУ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА СТРУКТУРУ МАЛЕЇНАТНИХ π-АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ Cu(I)

С. М. Смірнов¹, Н. В. Єлагіна¹, Є. С. Осокін^{2*}

¹ДЗ «Луганський державний медичний університет»,
вул. 16 Липня, 36, Рівне 33028, Україна;

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

*e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

У статті досліджено вплив внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку у молекулі малеїнової кислоти на структуру та стабільність π-ацидоаквакомплексів купруму(I) методом квантово-хімічного моделювання (DFT/B3LYP). Було проведено порівняльний аналіз геометричних та енергетичних параметрів між π-ацидоаквакомплексами з малеїновою кислотою різної будови з внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком та без нього. Розглянуто особливості координації іонів Cu⁺ з ненасиченим C=C-фрагментом малеїнової кислоти, а також взаємодії з молекулами води у внутрішній координаційній сфері. Показано, що наявність внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку у молекулі кислоти лише частково впливає на електронну енергію системи, однак здатна стабілізувати деякі комплекси, зокрема [Cu(C₄H₃O₄)(H₂O)₂]⁰ та [Cu(C₄H₃O₄)(H₂O)₃]⁰, порівняно з результатами моделювання без урахування внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку. Розрахунки показали, що внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок зменшує електронну густину, яку малеїнова кислота передає до іона Cu⁺, що впливає на ефективний заряд останнього, а також впливає на енергії дπ-рπ-зв'язування. Отримані результати доповнюють дані попередніх досліджень та дозволяють краще зрозуміти роль внутрішньо-молекулярних взаємодій у стабілізації π-комплексів Cu(I) із біфункціональними лігандами.

Ключові слова: π-комплекси Cu(I), малеїнова кислота, DFT, QTAIM, дπ-рπ-зв'язування, фармацевтична хімія.

ВСТУП. Комплексні сполуки купруму, зокрема π -комплекс Cu(I) володіють яскраво вираженими бактерицидними [1] властивостями, тому їх можна використовувати для створення новітніх препаратів у фармацевтичній хімії. В таких комплексах іон Cu^+ може бути стабілізованим за рахунок $d\pi$ - $rp\pi$ -зв'язування між d -орбіталями іона Cu^+ та p -орбіталями молекул ненасиченого органічного ліганду. В літературі, як правило, такими лігандами можуть виступати складні ароматичні та гетероциклічні сполуки зі змішаними функціональними групами.

Такі ліганди можуть мати водночас ненасичений $\text{C}=\text{C}$ -фрагмент з одного боку, а з іншого – електродонорний фрагмент у вигляді гетероатома ароматичної системи, наприклад, атома Нітрогену [2, 3].

Також аналіз літератури показує, що у складі такого типу комплексів можуть бути декілька лігандів, які з точки зору стабілізації виконують різні функції. Наприклад, π -ліганди можуть координуватися за рахунок $d\pi$ - $rp\pi$ -зв'язування, а σ -ліганди, з іншого боку, можуть координуватися гетероатомами (як правило, Нітрогену [4]) ароматичних систем, електродонорними функціональними групами, які мають атом Сульфуру [5] або Оксигену [6], а також утворювати галогенідні містки [7]. Або навіть водночас утворювати π -зв'язок із $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом, σ -зв'язок із гетероциклічним Нітрогеном та зв'язуватися галогенідним містком на прикладі галогенідного π -комплексу купрум(I) із N-аліл-5-(3-піридил)-2H-тетразолу (рис. 1) [8].

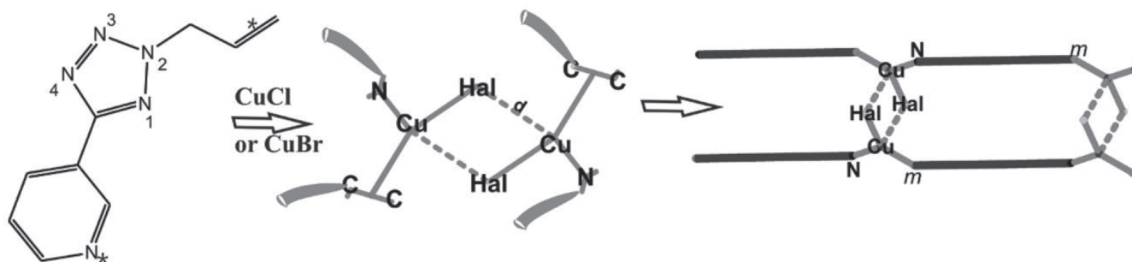


Рис. 1. Галогенідний місток на прикладі π -комплексу Cu(I) із N-аліл-5-(3-піридил)-2H-тетразолу [8]

Fig. 1. Halide bridge on the example of the π -complex of Cu(I) with N-allyl-5-(3-pyridyl)-2H-tetrazole [8].

Але при цьому слід зазначити, що синтез π -комплексів Cu(I) зі складними гетероциклічними сполуками є певною мірою ускладненим через складність та багатостадійність процесів синтезу самих лігандів, а також їхньою дорожнечою, що може бути перешкодою в практичному застосуванні. Крім цього, в органічних розчинниках

(особливо в полярних апротонних) синтез комплексів у твердому стані протікає більш ускладнено, ніж у водному середовищі, оскільки в більшості випадків молекули органічного розчинника утворюють міцніші зв'язки з іонами Купруму, ніж із молекулами води [9]. Але при виборі водного середовища як розчинника реагентів

для синтезу π -комплексів виникає проблема розчинення органічних лігандів. І таку проблему вирішують шляхом оптимального підбору ненасичених органічних лігандів, які мають більшу частину гідрофільних фрагментів на протизагу гідрофобним.

Таким чином, ліганд повинен бути: економічно та практично доступним, мати в своєму складі водночас захисний від полімеризації ненасичений $C=C$ -фрагмент та електродонорну функціональну групу, яка здатна компенсувати позитивний заряд іонів Cu^+ . При цьому бажано, щоб такий ліганд не мав занадто великих гідрофобних фрагментів. І до таких кандидатів, які відповідають вищенаведеним критеріям, можна віднести геометричні ізомери бурштинової кислоти, особливо її *цис*-ізомер – малеїнову кислоту, через її високу розчинність у водному розчині.

Оскільки вона має дві карбоксильні групи, то одна з них пов'язана внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком, чим додатково стабілізує іншу карбоксильну групу, і це призводить до покращення ди-

соціації за першим ступенем та погіршення за другим. Крім того, малеїнова кислота має $C=C$ -фрагмент, оточений з обох боків карбоксильними групами, що сприяє рівноважному розподілу заряду на sp^2 -гібридизованих атомах Карбону та, відповідно, стабілізації від полімеризації на протизагу акрилової кислоти, яка має одну карбоксильну групу, де утворення π -комплексу Cu^+ з останньою може призводити до полімеризації. Таким чином, малеїнова кислота є оптимальним варіантом для синтезу π -комплексів $Cu(I)$. У працях [10,11] активно досліджували π -комплекси іонів Cu^+ та Cu^0 з малеїновою кислотою в молекулярній та депротонованих формах у водному розчині за допомогою квантово-хімічного моделювання DFT-методом. Але було помічено, що π -комплекси Cu^+ з молекулою або аніоном малеїнової кислоти, де була дисоційована одна карбоксильна група, не утворювали внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку з іншою карбоксильною групою, що суперечить рентгеноструктурним даним праць [6, 12] (рис. 2).

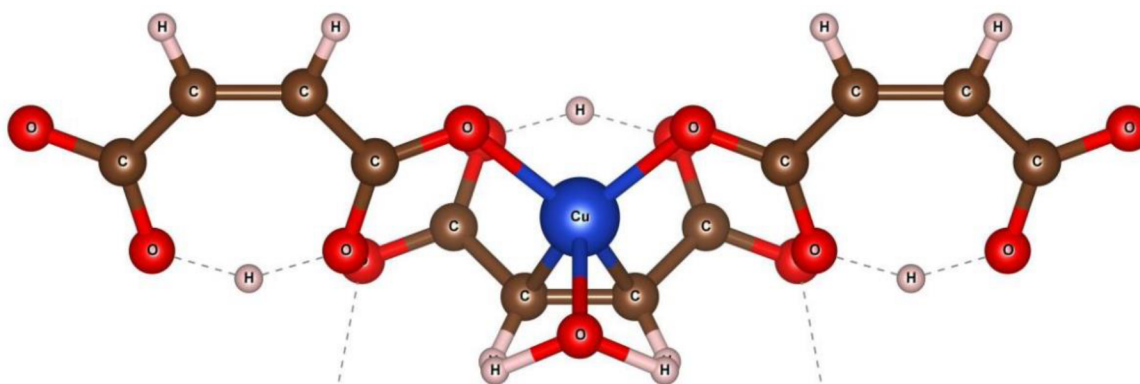


Рис. 2. Модель кристалічної структури $[Cu(HM)(H_2O)]$ на основі рентгеноструктурних даних [6]

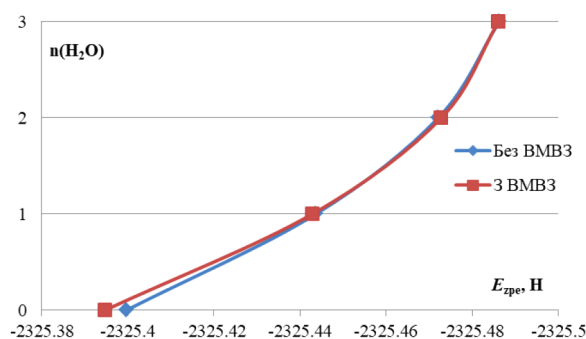
Fig. 2. Model of the crystal structure of $[Cu(HM)(H_2O)]$ based on X-ray diffraction data [6].

Тому було необхідно провести повторне квантово-хімічне моделювання за аналогічною методикою, як у роботі [10], для π -комплексів Cu^+ з молекулярною та депротонованою формою (за першим ступенем) малеїнової кислоти, але з врахуванням внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку (ВМВЗ) для молекули малеїнової кислоти та порівняти з даними роботи [10].

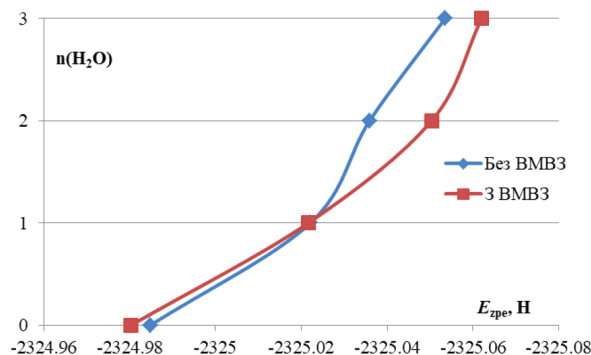
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Оптимізацію комплексів та лігандів проводили за допомогою програми Gaussian 09 із використанням базисного набору Wachters+f [13] для іонів Купруму та 6-311G(d, p) для атомів Карбону, Оксигену, Гідрогену. Усі розрахунки проводили на рівні DFT за допомогою функціоналу B3LYP. Сольватаційні ефекти було враховано за допомогою моделі поляризаційного

континууму PCM. За допомогою програми AIM2000 проведено топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(r)$ за методом QTAIM [14]. Існування міжатомної взаємодії було зафіксовано за наявності критичної точки типу (3, -1) між центральним атомом Cu^+ та sp^2 -гібридними атомами Карбону.

Квантово-хімічне моделювання показало, що наявність ВМВЗ суттєвим чином не впливає на електронну енергію системи (рис. 2, а). Винятком є комплекс $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{HM}^- = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-$), для яких спостерігаємо стабілізацію системи. Тобто, ці комплекси, відповідно, є на 22.32 та 37.02 кДж/моль більш енергетично вигідними, ніж зазначені в роботі [10] (рис. 3, б).



а



б

Рис. 3. Залежність повної електронної енергії комплексів:
а – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_n]$, б – $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_n]$

Fig. 3. The dependence of the total electronic energy of the complexes:
а – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_n]$, б – $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_n]$.

Було показано, що синергічний вплив молекул води на стійкість дп-рп-зв'язування між іонами Cu^+ та ненасиченим ($\text{C}=\text{C}$)-фрагментом кислоти зберігається

аналогічно, як у роботі [10]. Крім цього, було підтверджено закономірність зміни взаємного впливу молекул води на π -зв'язок, за якого найвищий максимум енергії

зв'язування спостерігаємо для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{H}_2\text{M} - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) (рис. 4, а) зі значенням -131.15 кДж/моль, а значенням водневого зв'язку -76.23 кДж/моль (1.611 Å).

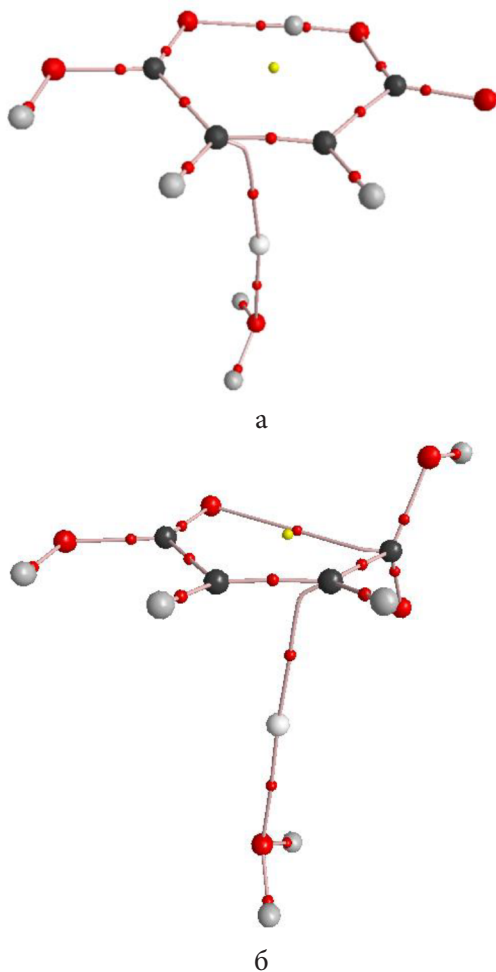
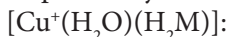
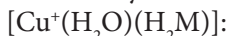


Рис. 4. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу



а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 4. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex



а – with an intramolecular bond;
б – without it [10].

У π -комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM})]$ спостерігаємо розвертання депротонованої карбоксильної групи. На рис. 5 показано значення торсійних кутів $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ на прикладі комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$. Як видно з рис. 5, ступінь такого розвертання залежав водночас від кількох чинників. Перш за все незначне розвертання депротонованої карбоксильної групи відбувається через утворення водневих зв'язків між COO^- та молекулами води у внутрішній координаційній сфері комплексів $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$ (рис. 5, а, б) з енергіями зв'язування -58.46 та -54.32 кДж/моль, а також значеннями торсійних кутів, -26.89° та -29.57° відповідно. Більш помітно на таке розвертання впливає утворення міцного σ -зв'язку (-116.00 кДж/моль) між іонами Cu^+ та COO^- -групою, як у $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ (рис. 5, г), де значення торсійного кута $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ складає 55.87° . При цьому карбоксильна група повертає в протилежний бік на відміну від комплексів на рис. 5, а, б. Дещо подібне спостерігаємо для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$, у якого торсійний кут $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ має значення 21.27° , тобто також повернутий вниз. Але попри це таке положення можна назвати «нормальним» порівняно з іншими комплексами на рис. 5, оскільки на його положення впливає лише ВМВЗ із сусідньою карбоксильною групою. В глобальному аспекті на цей ефект також можуть впливати молекули води, які розташовані у зовнішній координаційній сфері комплексу. Порівнюючи з даними роботи [10], у комплексах без врахування ВМВЗ карбоксильна група є розвернутою за замовчуванням як для молекулярної, так і для депротонованих форм малеїнової кислоти.

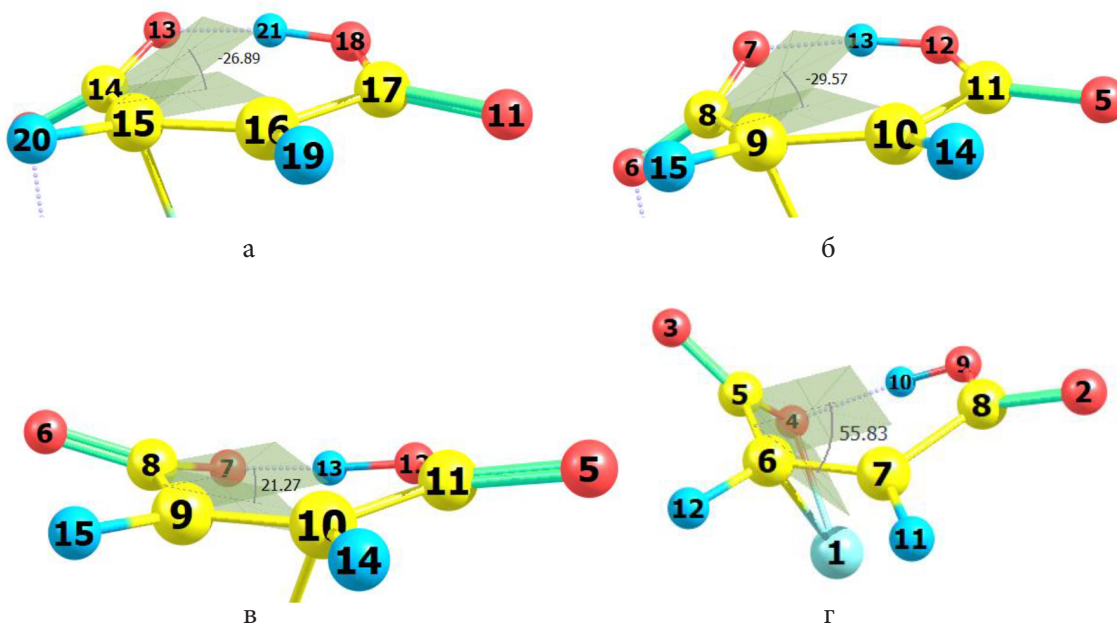


Рис. 5. Розвертання карбоксильної групи відносно площини подвійного C=C-зв'язку для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$: а – $n = 3$; б – $n = 2$; в – $n = 1$; г – $n = 0$

Fig. 5. Unfolding of the carboxyl group relative to the plane of the double C=C-bond for the complexes $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$: а – $n = 3$; б – $n = 2$; в – $n = 1$; г – $n = 0$.

А утворення зв'язків із молекулами H_2O та іонами Cu^+ значною мірою не впливають на зміну торсійного кута в $(\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{C})$ -фрагменті.

На прикладі комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ (рис. 6, а) було показано, як наочно проявляється конкуруюча взаємодія між π -зв'язком ($\text{Cu}^+-\text{C}=\text{C}$) (-88.34 кДж/моль) та σ -зв'язком (Cu^+-COO^-) (-116.00 кДж/моль), яка, своєю чергою, впливає на ВМВЗ між двома карбоксильними групами та становить -47.81 кДж/моль (1.757 Å), тобто є в 3.5 разів слабкішим, ніж у комплексі $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$, в якому енергія зв'язування та між-атомна відстань ВМВЗ складають -166.22 та 1.387 Å відповідно (табл. 1).

Встановлено, що π -зв'язок комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ без врахування ВМВЗ на

4 кДж/моль є більш енергетично вигіднішим. Тобто, в цьому випадку ВМВЗ суттєво не впливає на дп-рп-зв'язування.

Підтверджено наявність критичної точки (3;+1) для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_3]$ із ВМВЗ, в яких утворюється шестичленний цикл (рис. 7, а та рис. 8, а).

А ось у комплексах без ВМВЗ спостерігаємо значне розвертання обох карбоксильних груп через утворення додаткових зв'язків. Наприклад, для $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)]$ без ВМВЗ утворюються два цикли електронної густини, один чотиричленний, у якому іон Cu^+ утворює σ -зв'язок з Оксигеном депротонованої карбоксильної групи (-85.30 кДж/моль).

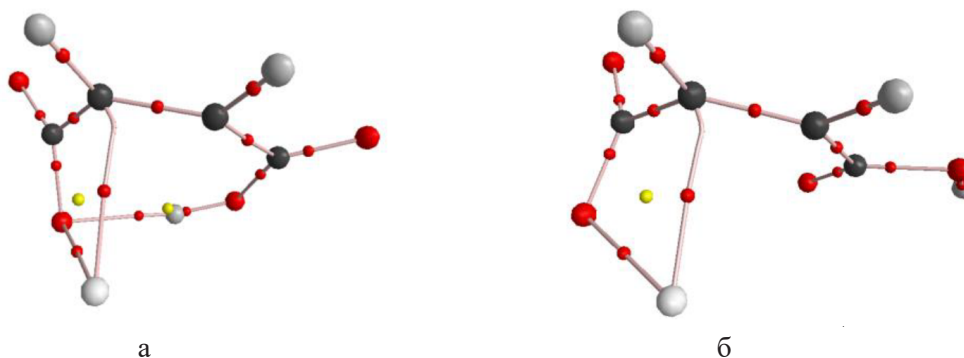


Рис. 6. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$: а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 6. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$: а – with intramolecular hydrogen bonding; б – without it [10].

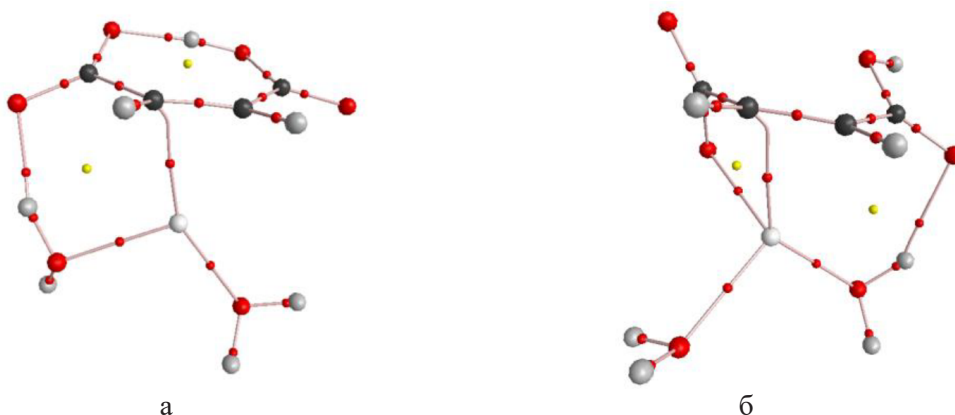


Рис. 7. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)]$: а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 7. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)]$: а – with intramolecular hydrogen bonding; б – without it [10].

Другий цикл є менш яскраво вираженим і є семичленним із замиканням між Гідрогеном молекули води та карбоксильним Оксигеном (-20.61 кДж/моль).

Було показано, що значення ефективного заряду центрального іона для малеїнати-них π -комплексів Cu^+ із врахуванням ВМВЗ мало більш позитивне значення порівняно з π -комплексами роботи [10] (табл. 1), що

може мати вплив при розрахунках кон-стант стійкості.

На рис. 9 видно, як розподіляється ефективний заряд між комплексами $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_3]$ з врахуванням ВМВЗ та без нього. А також показано міжатомні відстані в комплексах, зокрема водневого зв'язку (рис. 9, а) з міжатомною відстанню $1,594 \text{ \AA}$ та, відповідно, енергією зв'язування $-81,51$ кДж/моль.

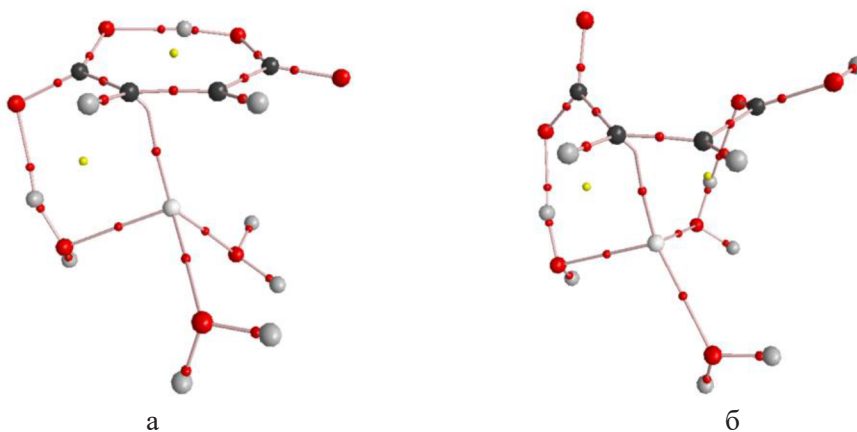


Рис. 8. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$: а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 8. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$: а – with intramolecular hydrogen bonding; б – without it [10].

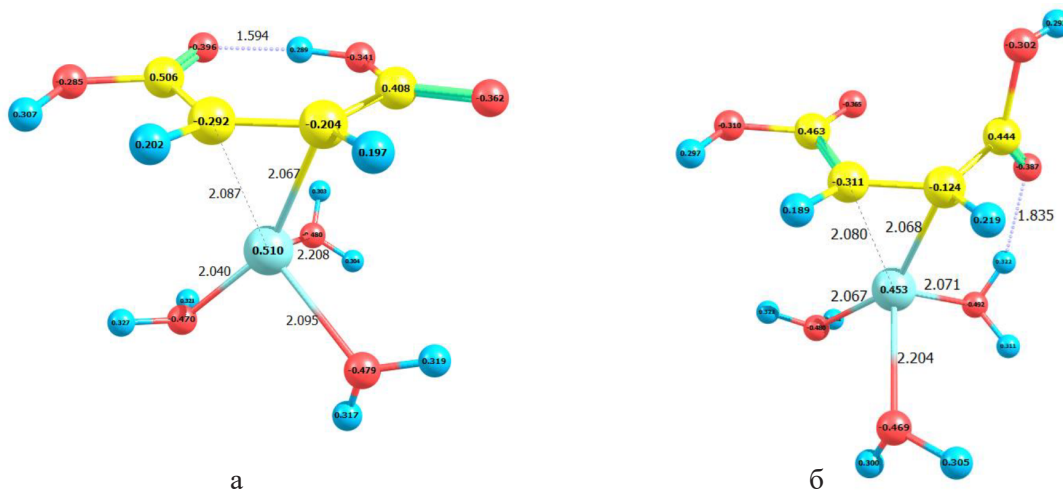


Рис. 9. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$: а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 9. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$: а – with intramolecular hydrogen bonding; б – without it [10].

Видно, що для комплексу ефективний заряд центрального іона з врахуванням ВМВЗ на 0,057 більший, ніж без його врахування (рис. 9). Таким чином комплекс на рис. 9, а є стійкішим, ніж на рис. 9, б. Тобто, за рахунок стабілізації молекул малеїнової кислоти ВМВЗ зменшується передача елек-

тронної густини на іони Cu^+ . При цьому також видно, що у $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$ енергія зв'язування між Cu^+ та $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом становить -126.15 кДж/моль, а без ВМВЗ -129.75 кДж/моль. Тобто, міцність дп-рп-зв'язування не характеризує загальну стабільність комплексу.

Таблиця 1

Порівняння розрахункових параметрів малеїнатних π -комплексів Cu(I) із ВМВЗ та без нього

Table 1.

Comparison of calculated parameters of Cu(I) maleate π -complexes with and without intramolecular hydrogen bonding.

Комплекс	З врахуванням ВМВЗ				Без ВМВЗ [10]		
	$Z_{\text{eff}}(\text{Cu})$	$E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C}),$ кДж/моль	$E_{\text{ZPE}},$ кДж/ моль	$r(\text{H-bond}),$ Å	$Z_{\text{eff}}(\text{Cu})$	$E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C}),$ кДж/моль	$E_{\text{ZPE}},$ кДж/ моль
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_3]$	0.510	-126.15	-2325.4861	1.594	0.453	-129.75	-2325.4862
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.522	-131.15	-2249.0394	1.617	0.489	-135.56	-2249.0387
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})]$	0.524	-128.01	-2172.5760	1.611	0.473	-125.43	-2172.5768
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})]$	0.780	-116.38	-2096.0945	1.614	0.673	-95.51	-2096.0995
$[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_3]$	0.412	-124.65	-2325.0620	1.474	0.372	-122.44	-2325.0535
$[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.449	-128.72	-2248.6167	1.489	0.355	-109.40	-2248.6026
$[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$	0.435	-128.96	-2172.1549	1.387	0.383	-99.08	-2172.1554
$[\text{Cu}^+(\text{HM})]$	0.576	-88.34	-2095.6803	1.757	0.539	-92.61	-2095.6848

ВИСНОВКИ. Встановлено, що внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок у малеїновій кислоті не має істотного впливу на електронну енергію системи більшості π -ацидоаквакомплексів Cu^+ , однак забезпечує додаткову стабілізацію для комплексів із двома та трьома молекулами води у внутрішній координаційній сфері.

Показано, що внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок у молекулі малеїнової кислоти зменшує електронну густину, яку ліганд передає до іона Cu^+ , що призводить до більш позитивного значення ефективного заряду центрального атома та впливає на параметри $d\pi$ - rp -зв'язування у $(\text{Cu}^+-\text{C}=\text{C})$ -фрагменті.

За присутності внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку у депротонованій формі кислоти (HM^-) відбувається зменшення конкуруючого впливу між σ -зв'язком (Cu^+-COO^-) та π -зв'язком ($\text{Cu}^+-\text{C}=\text{C}$), що змінює геометрію комплексу, зокрема значення торсійних кутів у карбоксильному фрагменті.

За допомогою топологічного аналізу електронної густини підтверджено утворення циклів електронної густини у структурах із внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком, які відсутні у відповідних ізомерах без цього зв'язку.



ПОДЯКА. Роботу було написано у межах держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Розвиток теоретичних основ управління процесами електрохімічного виділення металоорганічних нанорозмірних кластерів та матеріалів на їхній основі» (2016–2018 рр. № 0116U003342), «Електродні реакції π -комплексів 3d-металів» (2019–2021 рр. № 0119U100977), «Функціональні композити на основі сполук 3d-металів. Синтез та властивості» (2022–2024 рр. № 0122U001464).

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE EFFECT OF INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDING OF MALEIC ACID ON THE STRUCTURE OF MALEIC π -AQUACOMPLEXES COPPER(I).

S. Smirnov^a, N. Yelahina^a, Y. Osokin^b

^a State Establishment «Luhansk State Medical University»,
36 16 Lypnya St., 33028 Rivne, Ukraine;

^b Bogolyubov Institute for Theoretical Physics,
4-B Metrohichna str., 03143 Kyiv, Ukraine,
*e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

The article investigates the influence of intramolecular hydrogen bonding in the maleic acid molecule on the structure and stability of π -acidoaqua complexes of copper(I) using quantum-chemical modeling (DFT/B3LYP).

A comparative analysis of geometric and energy parameters between π -acidoaqua complexes with maleic acid of different structures with and without intramolecular hydrogen bonding was performed. The features of the coordination of Cu^+ ions with the unsaturated $\text{C}=\text{C}$ fragment of maleic acid, as well as the interaction with water molecules in the internal coordination sphere, are considered. It is shown that the presence of an intramolecular hydrogen bond in the acid molecule only partially affects the electronic energy of the system, but is able to stabilize some complexes, in particular $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ and $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, compared with the results of modeling without taking into account the intramolecular hydrogen bond. An analysis of the topology of the electron density was carried out, critical points were identified, which indicate the formation of six- and seven-membered rings in structures with an intramolecular hydrogen bond. It is shown that in complexes with intramolecular hydrogen bond for acids deprotonated by the first degree, a slight unfolding of the carboxyl group was observed. And it also significantly affects the distribution of the effective charge, in particular Cu^+ ions. Calculations showed that intramolecular hydrogen bonding reduces the electron density that maleic acid transfers to the Cu^+ ion, which affects the effective charge of the latter, as well as the $d\pi$ - $p\pi$ -binding energies. The obtained results complement the data of previous studies and allow a better understanding of the role of intramolecular interactions in the stabilization of π -complexes of Cu(I) with bifunctional ligands.

Keywords: π -complexes Cu(I) , maleic acid, DFT, QTAIM, $d\pi$ - $p\pi$ -bonding, pharmaceutical chemistry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ashraf J., Riaz M. A. Biological potential of copper complexes: a review. *Turkish Journal of Chemistry*. 2022. **46** (3). P. 595–623. doi: 10.55730/1300-0527.3356.
2. Fedko A. M., Slyvka Y. I., Goreshnik E. A., Jędryka J., Rakus P., Morozov D. Crystal structure, computational study and nonlinear optical properties of the novel copper(I) π, σ -complexes based on 3,4-diphenyl-5-allylsulfanyl-4H-1,2,4-triazole. *Journal of Molecular Structure*. 2025. **1319**, 139552. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.139552
3. Slyvka Y. I., Goreshnik E. A., Pokhodylo N. T., Mys'kiv M. G. Cu(NH₂SO₃) π -Complexes with Allyl Derivatives of 1,3,4-Thiadizoles: Synthesis and Structural Formation Through Weak Interactions. *Journal of Chemical Crystallography*. 2022. P. 1–9. doi: 10.1007/s10870-021-00906-0
4. Mehara J., Watson B. T., Noonikara-Poyil A., Zacharias A. O., Roithová J., Rasika Dias H. V. Binding Interactions in Copper, Silver and Gold π -Complexes. *Chemistry–A European Journal*. 2022. **28** (13). e202103984. doi: 10.1002/chem.202103984
5. Fedorchuk A., Goreshnik E., Slyvka Y., Mys'kiv M. Cu (I) Arylsulfonate π -Complexes with 3-Allyl-2-thiohydantoin: The Role of the Weak Interactions in Structural Organization. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. **67** (4). doi: 10.17344/acsi.2020.6045
6. Laguta O. V., Vargalyuk V. F., Polonsky V. A., Kushnerov O. I. Features of the structure of copper-containing composites based on Cu⁺ maleate complexes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2023. **31** (4). P. 727–733. doi: 10.15421/jchemtech.v31i4.290194
7. Tomšič S., Košmrlj J., Pevec A. Four Different Crystalline Products from One Reaction: Unexpected Diversity of Products of the CuCl₂ Reaction with N-(2-Pyridyl) thiourea. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. **67** (4). P. 1290–1300. doi: 10.17344/acsi.2020.6252
8. Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M. Copper (I) π -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering. *Central European Journal of Chemistry*. 2013. **11**. P. 1875–1901. doi: 10.2478/s11532-013-0323-3
9. Крупій Ф. А., Осокін Є. С. Квантово-хімічне моделювання фумаратних та малеїнатних π -комплексів іонів Cu⁺ в розчині диметилсульфоксиду. *Хімічні проблеми сьогодення*. 2024. P. 54–54.
10. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonsky V. A., Glushkov V. N. Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. **27** (2). P. 148–157. doi: 10.15421/081916
11. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonsky V. A. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. **28** (2). P. 153–116. doi: 10.15421/082016
12. Zavalij Y.P., Mys'kiv M.H., Hladyshchevskiy E.I. Crystal structure of the monohydrate of copper(I) acid maleate. *Kristallografiya*. 1985. **30** (4). P. 688–691.
13. Wachters A. J. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*. 1970. **52** (3). P. 1033–1036.
14. Cortés-Guzmán F., Bader R. F. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. **249** (5–6). P. 633–662.

REFERENCES

1. Ashraf J., Riaz M. A. Biological potential of copper complexes: a review. *Turkish Journal of Chemistry*. 2022. **46** (3): 595–623. doi: 10.55730/1300-0527.3356.
2. Fedko A. M., Slyvka Y. I., Goreshnik E. A., Jędryka J., Rakus P., Morozov D. Crystal structure, computational study and nonlinear optical properties of the novel copper(I) π, σ -complexes based on 3,4-diphenyl-5-allylsulfanyl-4H-1,2,4-triazole. *Journal of Molecular Structure*. 2025. **1319**, 139552. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.139552
3. Slyvka Y. I., Goreshnik E. A., Pokhodylo N. T., Mys'kiv M. G. Cu(NH₂SO₃) π -Complexes with Allyl Derivatives of 1,3,4-Thiadizoles: Synthesis and Structural Formation Through Weak Interactions. *Journal of Chemical Crystallography*. 2022. 1–9. doi: 10.1007/s10870-021-00906-0
4. Mehara J., Watson B. T., Noonikara-Poyil A., Zacharias A. O., Roithová J., Rasika Dias H. V. Binding Interactions in Copper, Silver and Gold π -Complexes. *Chemistry–A European Journal*. 2022. **28** (13): e202103984. doi: 10.1002/chem.202103984
5. Fedorchuk A., Goreshnik E., Slyvka Y., Mys'kiv M. Cu (I) Arylsulfonate π -Complexes with 3-Allyl-2-thiohydantoin: The Role of the Weak Interactions in Structural Organization. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. **67** (4). doi: 10.17344/acsi.2020.6045
6. Laguta O. V., Vargalyuk V. F., Polonskyy V. A., Kushnerov O. I. Features of the structure of copper-containing composites based on Cu⁺ maleate complexes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2023. **31** (4): 727–733. doi: 10.15421/jchemtech.v31i4.290194 (in Ukrainian)
7. Tomšič S., Košmrlj J., Pevce A. Four Different Crystalline Products from One Reaction: Unexpected Diversity of Products of the CuCl₂ Reaction with N-(2-Pyridyl) thiourea. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. **67** (4): 1290–1300. doi: 10.17344/acsi.2020.6252
8. Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M. Copper (I) π -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering. *Central European Journal of Chemistry*. 2013. **11**: 1875–1901. doi: 10.2478/s11532-013-0323-3
9. Krupii F. A., Osokin Y. S. Kvantovo-khimichne modeliuвання fumaratnykh ta maleinatnykh π -kompleksiv ioniv Cu⁺ v rozchyni dimetylsulfoksydu. *Current Chemical Problems*. 2024. 54–54. (in Ukrainian).
10. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonskyy V. A., Glushkov V. N. 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*. 2019. **27** (2): 148–157. doi: 10.15421/081916 (in Ukrainian).
11. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonskyy V. A. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. **28** (2): 153–116. doi: 10.15421/082016 (in Ukrainian).
12. Zavalij Y.P., Mys'kiv M.H., Hladyshchevskiy E.I. Crystal structure of the monohydrate of copper(I) acid maleate. *Kristallografiya*. 1985. **30** (4), 688–691. (in Ukrainian).
13. Wachters A. J. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*. 1970. **52** (3), 1033–1036. doi: 10.1063/1.1673095
14. Cortés-Guzmán F., Bader R. F. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. **249** (5–6), 633–662. doi: 10.1016/j.ccr.2004.08.022

Стаття надійшла 20.03.2025.