

КОНКУРЕНЦИЯ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ  
ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ МЕДИ С 2-(ФЕНИЛ-4-ХЛОРФЕНИЛАЦЕТИЛ)-  
ИНДАНДИОНОМ-1,3

Л.А. Носикова<sup>1</sup>, А.Н. Кочетов<sup>1,@</sup>, З.А. Кудряшова<sup>1</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kochchem@mail.ru

Взаимодействием  $\text{CuCl}$  и 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандиона-1,3 ( $\text{HL}$ ,  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ ) в смеси органических растворителей ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{Py}$ ) получен кристаллический сольватированный комплекс меди(III) состава  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{L})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**I**). Выделенное соединение исследовано методами РСА и ИКС. Параметры кристаллической решетки (**I**): пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{c}$ ,  $a = 14.982(1)$ ,  $b = 14.558(1)$ ,  $c = 20.608(2)$  Å;  $\beta = 105.176(2)^\circ$ ;  $Z = 4$  ( $Z' = 1$ ). Установлено, что структурными единицами в кристаллической решетке полученного соединения служат попарно расположенные в пространстве нейтральные плоскоквадратные координационные сферы  $\text{Cu}(\text{III})$  с цис-ориентированными депротонированными индандионатными лигандами. Согласно данным РСА, одна молекула  $\text{EtOH}$  входит во внутреннюю сферу комплекса ( $\text{KЧ}$  меди(III) = 5), а вторая – является мостиком, который связывает координационные центры водородными связями, возникающими между атомом водорода гидроксогруппы координированного спирта и атомом кислорода кетогруппы соседнего бис-хелата, и образуется псевдодимерная структура. Молекулы ацетонитрила, входящие в состав смешенного растворителя, не участвуют в комплексообразовании и не образуют сольватов. Таким образом, выявлено, что в ходе синтеза из хлорида меди(I) образуется комплекс меди(III). Показано, что при использовании в качестве исходного соединения иодида меди(I) в среде этанола в присутствии пиридина образование хелата с депротонированным лигандом  $\text{HL}$  не наблюдается.

**Ключевые слова:** медь(I), медь(II), координационные соединения, 2-(ацетил)индандион-1,3, 2-(дифенилацетил)индандион-1,3, 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандион-1,3, циклические трикарбонильные соединения, РСА, ИК-спектроскопия.

COMPETITION OF OXYGEN- AND NITROGEN-DONOR LIGANDS IN THE  
SYNTHESIS OF COMPLEX COMPOUNDS OF COPPER WITH 2-(PHENYL-  
4-CHLOROPHENYLACETYL)INDANDIONE-1,3

L.A. Nosikova<sup>1</sup>, A.N. Kochetov<sup>1,@</sup>, Z.A. Kudryashova<sup>1</sup>, A.Yu. Tsivadze<sup>2</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: kochchem@mail.ru

The interaction of CuCl and 2-(phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3 (HL, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub>) in a mixed organic solvent (CH<sub>3</sub>CN, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, EtOH) gave a solvated crystal complex of copper(II) of composition [Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)(L)<sub>2</sub>]•C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (**I**). The isolated compound was investigated by X-ray and IR spectroscopy methods. Lattice parameters of (**I**): space gr. P2<sub>1</sub>/c, a = 14.982(1), b = 14.558(1), c = 20.608(2) Å; β = 105.176(2)°; Z = 4 (Z' = 1). It is established that the structural units in the crystal structure of the obtained compounds are the neutral square-planar coordination spheres of Cu(II) with cis-oriented deprotonated indandionate ligands L. The spheres are located in the space pairwise. One molecule of EtOH is included in the internal sphere of the complex, and the second is a bridge that unites the coordination centers due to the hydrogen bonds between the hydrogen atom of the hydroxo group of the coordinated alcohol and the O-atom of the keto group of the adjacent bis-chelate. This results in a dimer structure. At the same time, in addition to ethanol, molecules of other co-solvents (CH<sub>3</sub>CN, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) do not participate in complex formation and do not form solvates. It was found that a copper(II) complex is formed from copper(I) chloride. When using copper(I) iodide as a starting compound in ethanol in the presence of pyridine the formation of the chelate with the deprotonated ligand HL is not observed.

**Keywords:** copper(I), copper(II), coordination compounds, 2-(acetyl)indandion-1,3, 2-(diphenylacetyl)indandion-1,3, 2-(phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3, cyclic tricarbonyl compounds, X-ray, IR spectroscopy.

## Введение

Комплексные соединения переходных элементов с производными циклических β,β'-трикарбонильных органических лигандов привлекают внимание исследователей сочетанием нескольких факторов, влияющих на строение внутренней координационной сферы: конкуренцией при комплексообразовании различных кето-групп, входящих в состав указанных лигандов, склонностью к дополнению внутренней координационной сферы молекулами N- и O-содержащих растворителей, а также влиянием природы исходного соединения и растворителя на состав и строение образующихся комплексов [1–10]. Зачастую исследователи прибегают к квантово-химическому моделированию внутренней координационной сферы, пытаясь предсказать термодинамически наиболее устойчивые конфигурации [11–13]. Однако далеко не всегда расчеты приводят к удовлетворительным результатам даже при определении геометрии бис-хелатов, поскольку, как правило, для плоскоквадратных комплексов задаются исключительно *транс*-конфигурации.

Комплексные соединения переходных металлов с 2-ацил-производными индандиона-1,3 (HL') описаны в [6, 7, 12, 14, 15]. Исследование структур этих комплексов, выделенных, как правило, из сложных сольвосистем, позволяет отнести их к нескольким группам. Для самой многочисленной группы изученных комплексов, имеющих состав [M(Solv)<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>], где M – Co(II), Ni(II); Solv – молекула донорного растворителя; L' – депротонированный лиганд, характерно экваториальное расположение депротонированных лигандов относительно центрального атома. В отдельных случаях зафиксировано образование смешанных сольватов, но их строение не установлено [7].

Существует другая группа комплексных соединений состава [M(ДМСО)<sub>2</sub>L''<sub>2</sub>]•CHCl<sub>3</sub>, где M = Zn(II), Mn(II); L'' – 2-(дифенилацетил)индандион-1,3 (HL''), для которых доказано образование смешанных сольватов. Показано, что они имеют низкосимметричную структуру, в которой депротонированные бидентатно связанные лиганды занимают экваториальные и аксиальную позиции, а несимметричные координационные центры (Zn(II), Mn(II)) образуют цепочечные структуры за счет дополнительных парных контактов C–H...O между молекулами CHCl<sub>3</sub> и атомами кислорода лиганда L'', координированными к соседним металлоцентрам [14].

Несколько особняком в этом ряду оказались комплексы Cu(II) [11]. Методом PCA подтверждено образование в среде 1,4-диоксана (Solv) олигомерных структур на основе псевдодимерных медьсодержащих фрагментов состава [Cu(Solv)<sub>0,5</sub>L''<sub>2</sub>] [15]. Отметим, что такие структуры характерны именно для комплексов Cu(II).

Ранее нами было выделено и изучено комплексное соединение серебра(I) с 2-(дифенилацетил)индандион-1,3 (HL') [16], который является ближайшим гомологом 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандиона-1,3. Обнаружена сравнительно высокая устойчивость его к внешним воздействиям в отличие от неустойчивых β-дикарбонильных соединений (например, с 2,4-пентандионом [17]). Лиганд HL' в этом комплексе координирован к центральному атому серебра через атомы кислорода двух кето-групп. Дополнительно реализуются связи Ag–C [16]. Стоит подчеркнуть, что связи металл–углерод имеют место и в соединениях других металлов в степени окисления +1 с HL'', в частности, щелочных – K, Rb, Cs [18–20].

Исходя из вышеизложенного, представлялось целесообразным проследить комплексообразование

меди(I) с индандионатными лигандами, установить состав и строение образующихся комплексов. В качестве модельного брали хлорзамещенный аналог HL", 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандион-1,3 (HL), который, по нашему мнению, должен исключить возможность связывания атомов металла и углерода его ацильного заместителя. Данными РСА и многочисленными квантово-химическими расчетами показано [16, 21–25], что лиганд HL" имеет енольную форму, а HL является кето-таутомером.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений для синтеза использовали хлорид меди(I) квалификации «чда» (ГОСТ 4164-74) и 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандион-1,3 (HL) с содержанием основного вещества 95% производства «LIPHA» (Франция). С целью удаления возможных примесей производных меди(II) из исходного хлорида меди(I) его промывали последовательно небольшими порциями 0.2 М HCl – до обесцвечивания, а затем ацетонитрилом – для удаления следов воды; органический реагент дополнительно очищали перекристаллизацией из ацетонитрила. Органические растворители (этанол, ацетонитрил, пиридин) подвергали перегонке по стандартным методикам [26] для удаления, в первую очередь, следов воды во избежание протекания гидролитических процессов.

Синтез вели в колбе-реакторе с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой (безводный CaCl<sub>2</sub>) на масляной бане по следующей методике. К 17.0 мг (0.177 ммоль) хлорида меди(I) в 30 мл смеси CH<sub>3</sub>CN и Py (9:1 по объему) добавляли по каплям в течение 1 ч 67.0 мг (0.178 ммоль) HL в 40 мл смеси CH<sub>3</sub>CN и EtOH (2:1 по объему), поддерживая кипение реакционной смеси. Полученный раствор бледно-желтого цвета, охлажденный до комнатной температуры, оставляли в той же колбе на кристаллизацию без доступа воздуха. После выдержки в течение одного месяца раствор приобретал зеленый цвет. Полученные в ходе синтеза кристаллы синтезированного комплекса (I) имели зеленый цвет и призматическую форму<sup>1</sup>. Согласно данным химического анализа, его брутто-формула C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>CuCl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Часть выпавших кристаллов отделяли от маточного раствора и исследовали методом ИК-спектроскопии. Образец для РСА отбирали из кристаллов, находившихся под слоем маточного раствора.

ИК-спектры образцов полученного комплекса в виде таблеток в KBr записывали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker EQUINOX 55 в диапазоне частот 4000–400 см<sup>-1</sup>. Монокристалл помещали в дифракто-

<sup>1</sup>На воздухе полученные кристаллы быстро светлеют и рассыпаются в порошок, очевидно, теряя EtOH и частично превращаясь в несольватированную форму комплекса.

метр Bruker SMART CCD с координатным детектором (излучение MoK<sub>α</sub>) при температуре 100 К. Структуру расшифровывали прямыми методами и уточняли методом наименьших квадратов (МНК) по F2 в анизотропном приближении. Окончательное уточнение структур МНК проводили в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов и в изотропном приближении – для атомов водорода. Расчеты выполняли по программам SHELXS-86 [27] и SHELXL-97 [28]. Кристаллографические параметры, а также параметры расшифровки и уточнения структуры комплекса (I) приведены в табл. 1, а длины связей и углы – в табл. 2.

**Таблица 1.** Кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения структуры синтезированного комплекса (I)

Эмпирическая формула	C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> CuCl <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
M, г/моль	903.27
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа, Z (Z')	P2 <sub>1</sub> /c, 4 (1)
a, Å	14.9820(14)
b, Å	14.5577(13)
c, Å	20.608(2)
β, град.	105.176(2)
V, Å <sup>3</sup>	4337.8(7)
T, К	100.2(2)
Излучение, Å	MoK <sub>α</sub> (0.71073)
R-факторы по I>2σ(I)	R1 = 0.0545

### Результаты и их обсуждение

ИК-спектр полученного соединения отличается от спектров ранее выделенных комплексов меди(II) с производными 2-(ацетил)индандиона-1,3 [29, 30] наличием двух полос поглощения валентных колебаний ν<sub>(C=O)свободн</sub> при 1697 и 1682 см<sup>-1</sup>. Появление дублета для ν<sub>(C=O)свободн</sub> свидетельствует в пользу неэквивалентности каждого из координированных лигандов.

Анализ и сопоставление результатов исследования позволили заключить, что в процессе синтеза одновременно с комплексообразованием идет окисление Cu(I) до Cu(II), вероятно, за счет растворенного в органических растворителях кислорода.

Проведенное рентгенодифракционное исследование комплекса (I) состава [Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)(L)]<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH показало, что, как и оптически активный лиганд HL, он кристаллизуется в виде рацемической смеси с одной сольватной молекулой этанола. Следует отметить, что, несмотря на centrosymmetricную

Таблица 2. Отдельные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре синтезированного комплекса (I)

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
Cu(1)-O(3)	1.927(2)	O(3)Cu(1)O(1')	172.58(8)
Cu(1)-O(1')	1.936(2)	O(3)Cu(1)O(3')	83.70(7)
Cu(1)-O(3')	1.940(2)	O(1')Cu(1)O(3')	93.29(8)
Cu(1)-O(1)	1.960(2)	O(3)Cu(1)O(1)	93.78(7)
Cu(1)-O(1S)	2.211(2)	O(1')Cu(1)O(1)	87.89(7)
O(1)-C(1)	1.249(3)	O(3')Cu(1)O(1)	168.92(8)
O(2)-C(3)	1.223(3)	O(3)Cu(1)O(1S)	97.89(8)
O(3)-C(10)	1.263(3)	O(1')Cu(1)O(1S)	89.19(8)
C(1)-C(2)	1.426(3)	O(3')Cu(1)O(1S)	97.15(8)
C(2)-C(10)	1.406(3)	O(1)Cu(1)O(1S)	93.88(7)
O(1')-C(1')	1.247(3)	C(1)O(1)Cu(1)	122.14(2)
O(2')-C(3')	1.217(4)	C(10)O(3)Cu(1)	128.07(2)
O(3')-C(10')	1.250(3)	C(1')O(1')Cu(1)	122.73(2)
C(1')-C(2')	1.438(4)	C(10')O(3')Cu(1)	128.77(2)
C(2')-C(10')	1.412(4)		

пространственную группу ( $P2_1/c$ ,  $Z = 4$  ( $Z' = 1$ )), в кристалле наблюдается статистическая разупорядоченность атома хлора по двум фенильным заместителям ацильного фрагмента лиганда, обусловленная суперпозицией энантимеров (рис. 1).

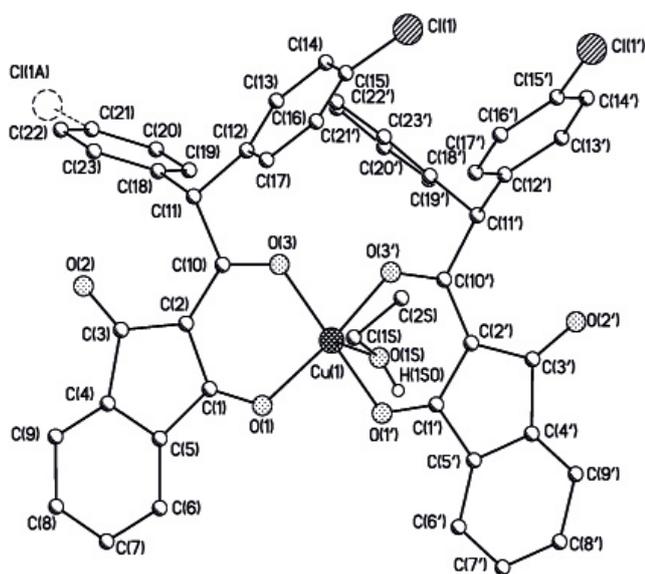


Рис. 1. Структура внутренней координационной сферы соединения (I). Положение атома хлора с меньшей заселенностью показано пунктирными линиями.

Координационная сфера атома меди включает два лиганда, имеющих *цис*-конфигурацию, координированных посредством атомов кислорода O(1) и O(3) хелатных депротонированных лигандов HL, и одну сольватную молекулу этанола, занимающую апикальное положение. Отклонение атома меди в

направлении сольватной молекулы от плоскости, образованной атомами O(1), O(3), O(1') и O(3'), составляет 0.15 Å. Атом меди характеризуется незначительно искаженной тетрагонально-пирамидальной конфигурацией с сольватной молекулой этанола. Хелатные металлоциклы имеют конформацию уплощенной софы с выходом атома меди, равным 0.09 Å. Длины связей Cu–O варьируются в интервале 1.927(2)–2.211(2) Å с максимальным значением для апикальной связи с сольватной молекулой этанола. Состав полученного комплекса можно представить, как  $[Cu(C_2H_5OH)(L)_2] \cdot C_2H_5OH$ .

Анализ кристаллической упаковки показал, что в кристалле координированная молекула этанола образует достаточно прочную O–H...O связь (O(1s)...O(2s) (2.680(4) Å) с некоординированной сольватной молекулой этанола. Последняя, в свою очередь, образует межмолекулярную водородную связь средней прочности с атомом кислорода кето-группы индандионатного фрагмента (O(2s)...O(2') [-x, -y, -z] (2.736(4) Å) [31]. В результате молекулы комплекса объединяются в центросимметричный димер, в котором расстояние между средними плоскостями лигандов, входящих в состав разных координационных сфер, составляет 3.915(6) Å, что указывает на отсутствие или очень слабое стэкинг-взаимодействие (рис. 2) [32]. Очевидно, полоса с частотой 1682  $cm^{-1}$  в ИК-спектре комплекса (I) относится к валентным колебаниям карбонильной группы лиганда, образующей водородную связь с сольватной молекулой этанола, что приводит к частичной делокализации электронной плотности на атоме кислорода и, соответственно, к низкочастотному сдвигу в ИК-спектре поглощения.

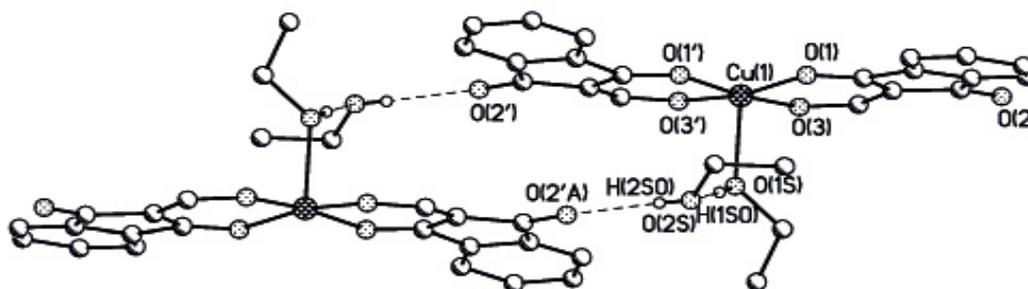


Рис. 2. Псевдодимер комплекса (I), образованный за счет O–H...O связей (заместители при атоме C(10) не показаны).

Помимо указанных димеров, в кристалле можно также выделить и другие димеры с меньшей площадью перекрытия и другим характером наложения циклов с кратчайшим расстоянием C(9)...C(1') [-x, -y, -z], равным 3.248(3) Å (рис. 3).

Образование в результате синтеза комплексного производного меди(II) может быть обусловлено значительно большей устойчивостью комплексов Cu(II) по сравнению с производными Cu(I) [33]. Поскольку комплексы Cu(II) с β-дикарбонильными соединениями образуют прочные сольваты с гидроксилсодержащими растворителями [34], то по мере появления в растворе окисленной формы сразу образуются хелаты с лигандом HL. Помимо образования шестичленных хелатных ме-

таллоциклов, происходит их дополнительная стабилизация за счет образования псевдодимеров посредством реализации системы водородных связей.

Нами установлено, что если в качестве исходного соединения для синтеза комплекса Cu(I) с тем же лигандом HL использовать иодид меди CuI, а в качестве растворителя – пиридин, то в зависимости от начальных условий получают соединения, содержащие в своем составе лишь пиридин и иод, аналогичные описанному ранее [35]. По-видимому, Cu(I), как «мягкая» кислота по классификации Пирсона, проявляет большую склонность к образованию комплексов с иодид-ионом – более «мягким» основанием, нежели относительно жесткий O-донорный лиганд HL.

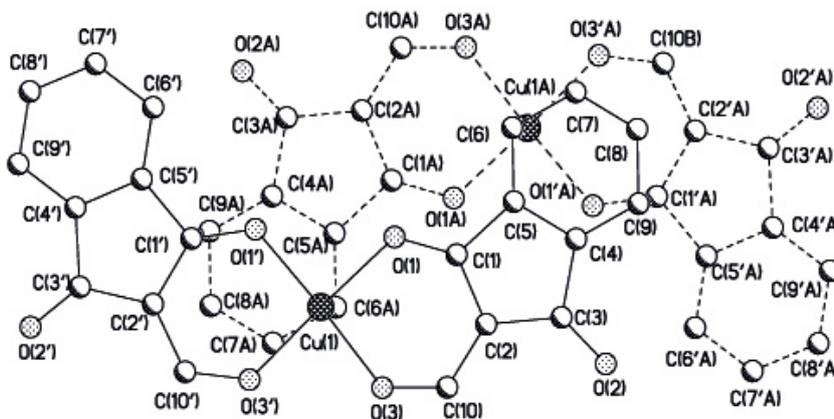


Рис. 3. Фрагмент олигомерной структуры комплекса (I) (заместители при атоме C(10) и координированная сольватная молекула этанола не показаны).

Попытка выделить комплекс меди(II) с HL в присутствии амбидентного диметилформаида (ДМФА) и расшифровать его структуру не удалась. Полученные спектральные данные (ИКС) лишь подтверждают бидентатную координацию органического трикарбонильного лиганда и присутствие ДМФА, в то время как координацию диметилформаида нельзя однозначно интерпретировать из-за наложения полос поглощения. Рентгенодифракционные исследования нескольких кристаллических

образцов позволили установить только параметры кристаллической решетки ( $Z=2$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.77(1)$ ,  $b = 19.05(1)$ ,  $c = 27.75(1)$  Å,  $\alpha = 72.91(3)^\circ$ ,  $\beta = 87.30(2)^\circ$ ,  $\gamma = 81.29(3)^\circ$ ,  $V = 4378$ ), но не расшифровать его структуру полностью ввиду частичного разупорядочивания. По всей вероятности, для этой структуры, как и в случае комплекса (I), разупорядоченность атома хлора в ацильном фрагменте не позволяет корректно провести уточнение и описание структуры комплекса. В то же время предпочтительная координа-

ция N- или O-донорных лигандов и растворителей через атомы кислорода не вызывает сомнений.

Таким образом, в результате изучения комплексообразования хлорида меди(I) с 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 нами синтезировано ранее не описанное координационное соединение Cu(II) с координационным числом 5, дополнительно стабилизированное псевдодимерными структурами, что имеет принципиальное

значение ввиду реализации в нем *цис*-конфигурации бис-хелатов.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. РАН Лысенко К.А. (ИНЭОС РАН), д.х.н., в.н.с. Палкиной К.К. (ИОНХ РАН) и к.х.н., в.н.с. Чуракову А.В. (ИОНХ РАН) за многочисленные попытки проведения РСА-эксперимента гигроскопичных соединений меди, а также к.х.н., с.н.с. Жилову В.И. (ИОНХ РАН) за проведение элементного анализа и получение данных ИКС.

### Список литературы:

1. Gavrielatos E., Mitsos C., Athanasellis G., Heaton B.T., Steiner A., Bickley J.F., Igglessi-Markopoulou O., Markopoulos J. Copper(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes containing the enolate of N-acetyl-3-butanoyltetramic acid (Habta) and its phenylhydrazone derivative analogues. Crystal structure of  $[\text{Cu}(\text{abta})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. P. 639–644.
2. Ahmedova A., Mantarevay V., Enchev V., Mitewa M. 2-Acetylindan-1,3-dione and its  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  complexes as promising sunscreen agents // *Int. J. Cosmetic Sci.* 2002. V. 24. P. 103–110.
3. Ahmedova A., Vaz M.G.F., Ciattini S., Gochev G., Caneschi A., Mitewa M. X-ray and EPR study on copper(II) complexes with an enamine ligand // *Cent. Eur. J. Chem.* 2005. V. 3. № 1. P. 146–156.
4. Kuo P.-Y., Shie T.-L., Chen Y.-S., Lai J.-T., Yang D.-Y. Enzyme inhibition potency enhancement by active site metal chelating and hydrogen bonding induced conformationrestricted cyclopropanecarbonyl derivatives // *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 2006. V. 16. P. 6024–6027.
5. Teotonio E.E.S., Brito H.F., Viertler H., Faustino W.M., Malta O.L., de Sá G.F., Felinto M.C.F.C., Santos R.H.A., Cremona M. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: the first X-ray structure of Eu–ACIND complex // *Polyhedron.* 2006. V. 25. P. 3488–3494.
6. Ahmedova A., Cador O., Sorace L., Ciattini S., Gatteschi D., Mitewa M. X-ray structure and magnetochemical study on a Co(II) complex of 2-acetyl-1,3-indandione // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. № 24. P. 3879–3886.
7. Ahmedova A., Atanasov V., Marinova P., Stoyanov N., Mitewa M. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some 2-substituted 1,3-indandiones and their metal complexes // *Cent. Eur. J. Chem.* 2009. V. 7. № 3. P. 429–438.
8. Teotonio E.E.S., Brito H.F., Cremona M., Quirino W.G., Legnani C., Felinto M.C.F.C. Novel electroluminescent devices containing  $\text{Eu}^{3+}$ -(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand // *Opt.*

### References:

1. Gavrielatos E., Mitsos C., Athanasellis G., Heaton B.T., Steiner A., Bickley J.F., Igglessi-Markopoulou O., Markopoulos J. Copper(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes containing the enolate of N-acetyl-3-butanoyltetramic acid (Habta) and its phenylhydrazone derivative analogues. Crystal structure of  $[\text{Cu}(\text{abta})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001: 639-644.
2. Ahmedova A., Mantarevay V., Enchev V., Mitewa M. 2-Acetylindan-1,3-dione and its  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  complexes as promising sunscreen agents. *Int. J. Cosmetic Sci.* 2002; 24: 103-110.
3. Ahmedova A., Vaz M.G.F., Ciattini S., Gochev G., Caneschi A., Mitewa M. X-ray and EPR study on copper(II) complexes with an enamine ligand. *Cent. Eur. J. Chem.* 2005; 3(1): 146-156.
4. Kuo P.-Y., Shie T.-L., Chen Y.-S., Lai J.-T., Yang D.-Y. Enzyme inhibition potency enhancement by active site metal chelating and hydrogen bonding induced conformationrestricted cyclopropanecarbonyl derivatives. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 2006; 16: 6024-6027.
5. Teotonio E.E.S., Brito H.F., Viertler H., Faustino W.M., Malta O.L., de Sá G.F., Felinto M.C.F.C., Santos R.H.A., Cremona M. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: the first X-ray structure of Eu–ACIND complex. *Polyhedron.* 2006; 25: 3488-3494.
6. Ahmedova A., Cador O., Sorace L., Ciattini S., Gatteschi D., Mitewa M. X-ray structure and magnetochemical study on a Co(II) complex of 2-acetyl-1,3-indandione. *J. Coord. Chem.* 2008; 61(24): 3879-3886.
7. Ahmedova A., Atanasov V., Marinova P., Stoyanov N., Mitewa M. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some 2-substituted 1,3-indandiones and their metal complexes. *Cent. Eur. J. Chem.* 2009; 7(3): 429-438.
8. Teotonio E.E.S., Brito H.F., Cremona M., Quirino W.G., Legnani C., Felinto M.C.F.C. Novel electroluminescent devices containing  $\text{Eu}^{3+}$ -(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand. *Opt. Mater.*

Mater. 2009. V. 32. P. 345–349.

9. Wang N., Tao X., Du F.-L., Feng M., Jiang M.-L., Shen Y.-Z. Synthesis and characterization of organophosphine/phosphite stabilized silver(I) complexes bearing 2-acetyl-1,3-indandione ligand, crystal structure of  $[\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AgC}_{11}\text{H}_7\text{O}_3]$  // *Polyhedron*. 2010. V. 29. P. 1687–1691.

10. Feng Y.-L. Synthesis and structure of bis(indene-1,2,3-trione-2-oximato)bis(aqua)Mn(II):  $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_4\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  // *Chinese J. Struct. Chem.* 2003. V. 22. № 2. P. 133–136.

11. Butin K.P., Rakhimov R.D., Il'ina I.G. Experimental and theoretical studies of anions of transition-metal chelate complexes in alkylation reactions at a metal atom // *Russ. Chem. Bull.* 1999. V. 48. № 1. P. 71–78.

12. Ahmedova A., Marinova P., Cattini S., Stoyanov N., Springborg M., Mitewa M. A combined experimental and theoretical approach for structural study on a new cinnamoyl derivative of 2-acetyl-1,3-indandione and its metal(II) complexes // *Struct. Chem.* 2009. V. 20. P. 101–111. DOI:10.1007/s11224-008-9393-9.

13. Enchev V., Ahmedova A., Ivanova G., Wawer I., Stoyanov N., Mitewa M. Quantum chemical and spectroscopic study of the structure of 2-acetylindan-1,3-dione complexes with metal(II) ions // *J. Molec. Struct.* 2001. V. 595. P. 67–76.

14. Палкина К.К., Кочетов А.Н. Синтез и кристаллическая структура комплексных соединений Zn(II) и Mn(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 6. С. 953–958.

15. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г. Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения Cu(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 // *Журн. неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 2. С. 283–286.

16. Палкина К.К., Кочетов А.Н., Савинкина Е.В., Аликберова Л.Ю. Синтез и строение кристаллов комплексного соединения Ag(I) с циклическим β-дикетоном 2-(дифенилацетил)индандионом-1,2 (L) и молекулы HL // *Журн. неорганической химии*. 2006. Т. 51. № 11. С. 1852–1858.

17. Wilkinson G. (ed.). *Comprehensive coordination chemistry*. V. 5. Late Transition Elements. Oxford: Pergamon press, 1987. 806 p.

18. Палкина К.К., Кочетов А.Н. Кристаллическая структура  $[\text{Cs}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3)(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_3)_3]$  // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 7. С. 1106–1110.

19. Палкина К.К., Кочетов А.Н. Синтез и строение соединений лития и рубидия с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 // *Журн. неорганической химии*. 2008. Т. 53. № 7. С. 1127–1135.

20. Палкина К.К., Кочетов А.Н. Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения калия с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 8. С. 1291–1295.

2009; 32: 345-349.

9. Wang N., Tao X., Du F.-L., Feng M., Jiang M.-L., Shen Y.-Z. Synthesis and characterization of organophosphine/phosphite stabilized silver(I) complexes bearing 2-acetyl-1,3-indandione ligand, crystal structure of  $[\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AgC}_{11}\text{H}_7\text{O}_3]$ . *Polyhedron*. 2010; 29: 1687-1691.

10. Feng Y.-L. Synthesis and structure of bis(indene-1,2,3-trione-2-oximato)bis(aqua)Mn(II):  $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_4\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . *Chinese J. Struct. Chem.* 2003; 22(2): 133-136.

11. Butin K.P., Rakhimov R.D., Il'ina I.G. Experimental and theoretical studies of anions of transition-metal chelate complex in alkylation reactions at a metal atom. *Russ. Chem. Bull.* 1999; 48(1): 71-78.

12. Ahmedova A., Marinova P., Cattini S., Stoyanov N., Springborg M., Mitewa M. A combined experimental and theoretical approach for structural study on a new cinnamoyl derivative of 2-acetyl-1,3-indandione and its metal(II) complexes. *Struct. Chem.* 2009; 20: 101-111. doi:10.1007/s11224-008-9393-9.

13. Enchev V., Ahmedova A., Ivanova G., Wawer I., Stoyanov N., Mitewa M. Quantum chemical and spectroscopic study of the structure of 2-acetylindan-1,3-dione complexes with metal(II) ions. *J. Molec. Struct.* 2001; 595: 67-76.

14. Palkina K.K., Kochetov A.N. Synthesis and crystal structure of zinc(II) and manganese(II) complexes of 2-(diphenylacetyl)indandione-1,3. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010; 55(6): 889-894.

15. Kochetov A.N., Kuz'mina L.G. Copper(II) complex with 2-(diphenylacetyl)indandione-1,3: synthesis and structure. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2009; 54(2): 248-251.

16. Palkina K.K., Kochetov A.N., Savinkina E.V., Alikberova L.Yu. Synthesis and crystal structure of the Ag(I) complex with a cyclic β-diketone, 2-(diphenylacetyl)indan-1,3-dione (L), and the HL molecule. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2006; 51(11): 1743-1749.

17. Wilkinson G. (ed.). *Comprehensive coordination chemistry*. V. 5. Late Transition Elements. Oxford: Pergamon press, 1987. 806 p.

18. Palkina K.K., Kochetov A.N. Crystal structure of  $[\text{Cs}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3)(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_3)_3]$ . *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010; 55(7): 1037-1041.

19. Palkina K.K., Kochetov A.N. Synthesis and crystal structure of the potassium complex with 2-diphenylacetyl-1,3-indandione. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010; 55(8): 1216-1220.

20. Palkina K.K., Kochetov A.N. Synthesis and crystal structure of the potassium complex with 2-diphenylacetyl-1,3-indandione. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010; 55(8): 1216-1220.

21. Dolmella A., Gatto S., Girardi E., Bandoli G. X-ray structures of the anticoagulants coumatetralyl and chlorophacinone. Theoretical calculations and SAR investigations on thirteen anticoagulant rodenticides // *J. Mol. Str.* 1999. V. 513. P. 177–199.
22. Gromak V.V., Avakyan V.G., Pashkovskii F.S., Lakhvich O.F., Skorodumov E.V., Khlebnikova T.S. Analysis of the tautomeric properties of 2-formylcyclopentane-1,3-dione using the data of IR spectroscopy and nonempirical (ab initio and DFT) quantum-chemical calculations // *J. Appl. Spectrosc.* 2003. V. 70. №. 1. P. 14–26.
23. Angelova S., Enchev V., Kostova K., Rogozerov M., Ivanova G. Theoretical and spectroscopic study of 2-substituted indan-1,3-diones: a coherent picture of the tautomeric equilibrium // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111(A). P. 9901–9913.
24. Ahmedova A., Pavlović G., Zhiryakova D., Šišak D., Stoyanov N., Springborg M., Mitewa M. Experimental and theoretical study on the structure and optical properties of 2-acyl-1,3-indandiones – conformational effects // *J. Mol. Str.* 2010. V. 981. P. 10–20.
25. Enchev V., Monev V., Markova N., Rogozerov M., Angelova S., Spassova M. A model system with intramolecular hydrogen bonding: Effect of external electric field on the tautomeric conversion and electronic structures // *Comput. Theor. Chem.* 2013. V. 1006. P. 113–122.
26. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностранная литература, 1958. 518 с.
27. Sheldrick G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures // *Acta Crystallogr. A.* 1990. V. 46. P. 467–473.
28. Sheldrick G.M. SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. Germany, University of Göttingen, 1997.
29. Кочетов А.Н., Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В. Использование комплексных соединений Cu(II) для очистки промышленно значимых 2-(ацил)индан-дионов-1,3 // *Вестник МИТХТ.* 2007. Т. 2. № 5. С. 57–59.
30. Кочетов А.Н., Аликберова Л.Ю., Шестаков К.А. Комплексные соединения металлов в степени окисления (+2) с 2-ацилпроизводными индандиона-1,3 // *Вестник МИТХТ.* 2006. Т. 1. № 6. С. 70–72.
31. Лысенко К.А., Антипин М.Ю. Водородная связь в 3-ацетил-4-гидроксикумарине: рентгено-структурное исследование и квантово-химические вычисления // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2001. Т. 50. № 3. С. 400–412.
32. Müller-Dethlefs K., Hobza P. Noncovalent interactions: a challenge for experiment and theory // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 143–167.
21. Dolmella A., Gatto S., Girardi E., Bandoli G. X-ray structures of the anticoagulants coumatetralyl and chlorophacinone. Theoretical calculations and SAR investigations on thirteen anticoagulant rodenticides. *J. Mol. Str.* 1999; 513: 177-199.
22. Gromak V.V., Avakyan V.G., Pashkovskii F.S., Lakhvich O.F., Skorodumov E.V., Khlebnikova T.S. Analysis of the tautomeric properties of 2-formylcyclopentane-1,3-dione using the data of IR spectroscopy and nonempirical (ab initio and DFT) quantum-chemical calculations. *J. Appl. Spectrosc.* 2003; 70(1): 14-26.
23. Angelova S., Enchev V., Kostova K., Rogozerov M., Ivanova G. Theoretical and spectroscopic study of 2-substituted indan-1,3-diones: a coherent picture of the tautomeric equilibrium. *J. Phys. Chem. A.* 2007; 111(39): 9901-9913.
24. Ahmedova A., Pavlović G., Zhiryakova D., Šišak D., Stoyanov N., Springborg M., Mitewa M. Experimental and theoretical study on the structure and optical properties of 2-acyl-1,3-indandiones – conformational effects. *J. Mol. Str.* 2010; 981:10-20.
25. Enchev V., Monev V., Markova N., Rogozerov M., Angelova S., Spassova M. A model system with intramolecular hydrogen bonding: Effect of external electric field on the tautomeric conversion and electronic structures. *Comput. Theor. Chem.* 2013; 1006: 113-122.
26. Vaysberg A., Proskauer E., Riddik J., Tups E. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. Moscow: Inostrannaya Literatura Publ., 1958. 518 p. (in Russ.)
27. Sheldrick G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystallogr. A.* 1990; 46: 467-473.
28. Sheldrick G.M. SHELXL93. Program for the refinement of crystal structures. Germany, University of Göttingen, 1997.
29. Kochetov A.N. Alikberova L.Yu., Savinkina E.V. The use of complex compounds of Cu(II) for the purification of industrially important 2-(acyl)indandione-1,3. *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies).* 2007; 2(5): 57-59. (in Russ.)
30. Kochetov A.N. Alikberova L.Yu., Shestakov K.A. Metal complexes in the oxidation state (+2) 2-acyl derivatives of indandione-1,3. *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies).* 2006; 1(6): 70-72. (in Russ.)
31. Lysenko K.A., Antipin M.Yu. Hydrogen bond in 3-acetyl-4-hydroxycoumarin: X-ray diffraction and quantum chemical calculations. *Rus. Chem. Bull.* 2001; 50(3): 400-412. (in Russ.)
32. Müller-Dethlefs K., Hobza P. Noncovalent interactions: a challenge for experiment and theory. *Chem. Rev.* 2000; 100: 143-167.

33. Коттон Ф. Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М: Мир, 1979. 485 с.

34. Bowmaker G.A., Di Nicola C., Pettinari C., Skelton B.W., Somersc N., White A.H. Mechanochemical synthesis in copper(II) halide/pyridine systems: single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopic studies // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 5102–5115.

35. Усова Т.Л., Осипов О.А., Минкина Л.С., Залетов В.Г. Бис-хелаты кобальта, меди, никеля и цинка с 2-ацетил- и 2-бензоил-1,3-индандионом // *Координационная химия.* 1983. Т. 9. № 7. С. 879–881.

33. Cotton F., Wilkinson G. *Fundamentals of inorganic chemistry.* Moscow: Mir Publ., 1979. 485 p. (in Russ.).

34. Bowmaker G.A., Di Nicola C., Pettinari C., Skelton B.W., Somersc N., White A.H. Mechanochemical synthesis in copper(II) halide/pyridine systems: single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopic studies. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2011; 40: 5102-5115.

35. Usova T.L., Osipov O.A., Minkina L.S., Zaletov V.G. Bis chelates of cobalt, copper, nickel, and zinc with 2-acetyl- and 2-benzoyl-1,3-indandione. *Koordinatsionnaya khimiya.* (Coordination Chemistry). 1983; 9(7): 879-881. (in Russ.).

### Об авторах

**Носикова Любовь Анатольевна**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). ResearcherID: 679715.

**Кочетов Александр Николаевич**, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). ResearcherID: 213376.

**Кудряшова Зоя Александровна**, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Цивадзе Аслан Юсупович**, академик РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии РАН (119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4). ResearcherID: G-7422-2014.

### About the authors:

**Lubov A. Nosikova**, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). ResearcherID: 679715.

**Alexander N. Kochetov**, Ph.D. (Chemistry), Senior Lecturer, A.N. Reformatsky Chair of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). ResearcherID: 213376.

**Zoya A. Kudryashova**, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, A.N. Reformatsky Chair of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Aslan Yu. Tsvadze**, Academician, D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of New Physicochemical Problems of the A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS) (31 Leninsky prospect, Moscow 119071, Russia). ResearcherID: G-7422-2014.

**Для цитирования:** Носикова Л.А., Кочетов А.Н., Кудряшова З.А., Цивадзе А.Ю. Конкуренция кислород- и азотсодержащих донорных лигандов при синтезе комплексного соединения меди с 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 // *Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies.* 2018. Т. 13. № 6. С. 60–68. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-60-68

**For citation:** Nosikova L.A., Kochetov A.N., Kudryashova Z.A., Tsvadze A.Yu. Competition of oxygen- and nitrogen-donor ligands in the synthesis of complex compounds of copper with 2-(phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2018; 13(6): 60-68. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-60-68