

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.677.6 + 548.737

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОСНОВЕ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА-
ФОНАРИКА МЕДИ(II) $\text{Cu}_2[\mu_2\text{-OOCCH}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)(\text{CO})_2\text{OC}_2\text{H}_5]_4(\text{NCCNH}_3)_2$

© 2019 г. Р. В. Линко^{1,*}, М. А. Рябов¹, Н. А. Полянская¹,
П. В. Дороватовский², В. Н. Хрусталева^{1,2}

¹ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: rlinko@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2018 г.

После доработки 26.06.2018 г.

Принята к публикации 11.08.2018 г.

Взаимодействием 9,10-фенантренхинона с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром и последующим восстановлением получены 1,3-дикарбонильные соединения, которые охарактеризованы совокупностью спектральных и квантово-химических методов. Установлено, что полученные соединения в кристаллическом состоянии и в растворах находятся в кетонной форме. Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура биядерного карбоксилатного комплекса меди(II) с геометрией “китайского фонарика” $\text{Cu}_2[\mu_2\text{-OOCCH}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)(\text{CO})_2\text{OC}_2\text{H}_5]_4(\text{NCCNH}_3)_2$, образовавшегося в результате окисления исходного 1,3-дикарбонильного соединения при комплексообразовании. Координационным полиэдром каждого атома меди является квадратная пирамида (4 + 1) с четырьмя атомами O четырех карбоксильных групп в основании и атомом N ацетонитрила в апикальной позиции. Формирование димера-фонарика обусловлено бидентатно-мостиковым $\mu_2\text{-O, O'}$ характером координации карбоксильных групп.

DOI: 10.1134/S0023476119060122

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время 9,10-фенантренхинон (ФХ) и его производные являются объектами активных исследований с целью построения на их 1,2-дикарбонильной основе конденсированных гетероциклических соединений ряда имидазола [1–4], пиазина [5–8] и 1,2,4-триазина [9, 10] с достаточно широким спектром полезных свойств.

Интермедиатами в синтезе других конденсированных гетероциклов, содержащих фенантреновую систему, а также лигандами для получения металлокомплексов могут являться продукты нуклеофильного присоединения СН-кислот (нитрометан [11], ацетон [12–14], малондинитрил [15], 1-(1-циклопентенил)пирролидин [16] и др.) по карбонильным группам ФХ и его производных. При взаимодействии ФХ и его нитропроизводных с ацетоном [12, 14] образуются 1,4-дикарбонильные соединения, из которых реакцией с гидразином или его замещенными могут быть получены производные пиридазина. Для синтеза пиримидиновых производных может быть ис-

пользована реакция бинуклеофилов (мочевина, тиомочевина, гуанидин, бензамидин и др.) с 1,3-дикарбонильными соединениями, полученными взаимодействием ФХ с ацетоуксусным эфиром [17, 18].

Цель настоящей работы – установление строения и изучение свойств продуктов конденсации, полученных взаимодействием ФХ с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром, их восстановления и комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. 3-Ацетил-11b-гидрокси-1Н-циклопента[1]фенантрен-2(11bH)-он (I). 2.0 г (9.6 ммоль) ФХ растворяли в 70 мл DMSO, добавляли 9 мл ацетилацетона, 6 капель 20%-ного раствора NaOH и перемешивали при комнатной температуре до исчезновения ФХ (2 дня, контроль методом тонкослойной хроматографии). Реакционную массу выливали в 400 мл воды, подкисленной HCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили; после перекристаллизации из этанола

получено 1.4 г соединения **I** (выход 50%), $T_{пл} = 177-178^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 78.32, Н 4.72. Для $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ вычислено, %: С 78.61, Н 4.86. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.; J , Гц): 2.46 (с, 3H, *COMe*); 2.62 (с, 1H, OH); 3.15, 3.33 (оба д, по 1H, C(1)H, спектр *AB*, $J_{AB} = 19.0$); 7.36–7.98 (м, 8H, *Ar*).

Этил-11*b*-гидрокси-2,11*b*-дигидро-2-оксо-1H-циклопента[*l*]фенантрен-3-карбоксилат (**II**). Суспензию 5.0 г (24 ммоль) ФХ, 25 мл CH_3CN , 20 мл DMSO, 5 мл ацетоуксусного эфира и четырех капель 20%-ного NaOH перемешивали при комнатной температуре до исчезновения ФХ (2 дня, контроль методом тонкослойной хроматографии). Реакционную массу выливали в 600 мл воды, подкисленной HCl. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. После перекристаллизации из смеси этанола с ацетонитрилом получено 4.2 г соединения **II** (выход 54%), $T_{пл} = 188-189^\circ\text{C}$ (из этанола); по данным [17] $T_{пл} = 190-191.6^\circ\text{C}$ (из CH_3CN).

1-Ацетил-1H-циклопента[*l*]фенантрен-2(3H)-он (**III**). Суспензию 9.5 г (32.7 ммоль) **I** и 25 г KI в 90 мл концентрированного раствора HCl перемешивали при 70°C в течение 7 мин. Реакционную массу выливали в 500 мл воды, осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, отжимали на фильтре, промывали 20%-ным раствором KI, водой и сушили. После перекристаллизации из 70 мл этанола и 30 мл хлороформа получено 3.1 г соединения **III** (выход 34%), $T_{пл} = 184-186^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 83.42, Н 5.26. Для $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ вычислено, %: С 83.19, Н 5.14. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.; J , Гц): 2.31 (с, 3H, *COMe*); 3.91, 4.09 (оба д, по 1H, C(3)H, спектр *AB*, $J_{AB} = 23.0$); 4.98 (с, 1H, C(1)H); 7.35–7.85, 8.55–8.85 (оба м, по 6H и 2H, *Ar*).

Этил-2,3-дигидро-2-оксо-1H-циклопента[*l*]фенантрен-1-карбоксилат (**IV**). Суспензию 2.8 г (8.7 ммоль) **II** в 8.5 мл 55–58%-ного раствора HI перемешивали при 70°C в течение 3 мин. Реакционную массу выливали в 200 мл воды, осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, отжимали на фильтре, промывали 20%-ным раствором KI, водой и сушили. После перекристаллизации из смеси 12 мл этанола и 8 мл хлороформа получено 1.1 г соединения **IV** (выход 40%), $T_{пл} = 123-124^\circ\text{C}$ (из этанола), по данным [18] $T_{пл} = 122-124^\circ\text{C}$ (из этанола).

$\text{Cu}_2[\mu_2\text{-OOCCH}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)(\text{CO})_2\text{OC}_2\text{H}_5]_4(\text{NCCH}_3)_2$ (**V**). Смешивали горячие растворы 0.2 г (0.66 ммоль) **IV** в 5 мл CH_3CN и 0.112 г (0.66 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл CH_3CN . Полученный раствор коричневого цвета выдерживали 2 дня на водяной бане при $60-65^\circ\text{C}$, фильтровали и оставляли на трое суток при комнатной температуре. Кристаллы зеленого цвета отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали CH_3CN и сушили на воздухе; получено 0.034 г соединения **V**. Монокристаллы для

рентгеноструктурного анализа (РСА) были отобраны из маточного раствора после нагревания и хранились в запаянном капилляре.

ИК-спектры регистрировали в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ на спектрометрах Nicolet 6700 FT-IR в кристаллическом состоянии методом нарушенного полного внутреннего отражения (приставка НПВО с алмазным кристаллом) и Specord 75-IR в кристаллическом состоянии (таблетки с KBr) и в растворах ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) соединений **I–IV** в этаноле получены на спектрометрах Specord M-40 и Varian Cary 50 Scan в кварцевых кюветках толщиной 1.0 см при концентрациях веществ 4.0×10^{-5} моль/л.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker WP-80 (рабочая частота 80 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Рентгеноструктурное исследование V проводили в НИЦ “Курчатовский институт”. Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на синхротронной станции “БЕЛОК”.

Структура определена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездника”) и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эkv}}(\text{O})$, $1.2U_{\text{эkv}}(\text{N})$ и $1.2U_{\text{эkv}}(\text{C})$). Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **V** приведены в табл. 1.

Полные данные РСА для соединения **V** депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 1849832).

Квантово-химическое моделирование электронной структуры молекул проводили в рамках приближения теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке [22] с корреляционным функционалом Ли–Янга–Паппа [23] (B3LYP) [24] и базисного набора def2-SV(P) [25]. Для анализа электронной структуры основного состояния молекул лигандов и комплексов применяли подход естественных связывающих орбиталей [26]. Все вычисления проводились средствами программного комплекса Firefly 7.1.G [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием ФХ с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром в присутствии каталитических количеств NaOH получены соединения **I** и **II**, при восстановлении которых образуются соединения **III** и **IV** соответственно (схема 1). При

нагревании **IV** с хлоридом меди(II) в ацетонитриле получено комплексное соединение **V**. Соединения **I**, **III** и **V** получены впервые.

Для соединений **I–IV** потенциально возможна кето-енольная таутомерия, поскольку в α -положении к карбонильным группам находятся подвижные атомы водорода. Формулы соответствующих кетонных и енольных форм приведены на схеме 2.

Расчеты, выполненные методом DFT, показывают, что для молекул **I–IV** более устойчивы кетонные формы (рис. 1).

Енольные формы, в которых атом водорода переходит от атома C15 на атомы O3 (**I** и **II**) или O1 (**III** и **IV**) (нумерация атомов по рис. 1), менее устойчивы на 99 (**Ie**), 73 (**Iie**), 71 (**IIIe**) и 58 (**IVe**) кДж/моль, чем соответствующие кетонные формы. Енольные формы **Ie'** и **IIIe''**, в которых атом водорода переходит на атом O2 от атома C19, менее устойчивы на 62 и 71 кДж/моль соответственно. Енольные формы молекул **IIIe'**, **IIIe''** и **IVe'**, в которых атомы водорода переходят на атомы O1 или O2 не от атома C15, а от атома C17, менее выгодны на 19, 8 и 13 кДж/моль, чем соответствующие кетоны. В ходе расчета енольной формы **IVe''** атом водорода переходит от атома O2 на атом O1 с образованием енольной формы **IVe'**.

ИК-спектры соединений **I–IV** также указывают на существование этих соединений в 1,3-дикарбонильных формах. Так, в спектрах каждого соединения в кристаллическом состоянии и в растворах имеется по две полосы поглощения карбонильных групп (табл. 2). Согласно расчетам эти полосы относятся к валентным колебаниям связей C16–O и C18–O (рис. 1). Рассчитанные с понижающим коэффициентом 0.945 значения волновых чисел этих полос равны 1718 и 1691 см^{-1} (**I**), 1735 и 1711 см^{-1} (**II**), 1776 и 1728 см^{-1} (**III**), 1759 и 1733 см^{-1} (**IV**) и хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в растворах.

В ИК-спектрах **I** и **II** (в KBr) в области 3450 см^{-1} наблюдаются интенсивные полосы валентных

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{20}$ (**V**)

Сингония, пр. гр., Z	Тетрагональная, $P4nc$, 2
$a, c, \text{Å}$	16.189(3), 16.895(3)
$V, \text{Å}^3$	4427.9(13)
$D_x, \text{г/см}^3$	1.163
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	Синхротрон, 0.96990
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.246
$T, \text{К}$	100(2)
Размер образца, мм	0.20 × 0.15 × 0.10
Дифрактометр	Rayonix SX165 CCD
Тип сканирования	φ
Учет поглощения,	Полуэмпирический,
T_{\min}/T_{\max}	0.790/0.880
$\theta_{\max}, \text{град}$	19.21
Пределы h, k, l	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20,$ $-21 \leq l \leq 21$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	46972/4819, 0.103/4326
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число параметров	244
Коэффициент экстинкции	0.0045(4)
$R1/wR2$ по N_1	0.0742/0.1646
$R1/wR2$ по N_2	0.0696/0.1612
S	1.022
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-1.974/1.757
Программы	iMosflm, CCP4 [19], Scala [20], SHELXTL [21]

колебаний гидроксильных групп. При переходе от кристаллического состояния к растворам значение $\nu(\text{O–H})$ смещается в высокочастотную область на $\sim 110 \text{ см}^{-1}$, что объясняется разрывом межмолекулярных Н-связей. В ИК-спектрах **III** и

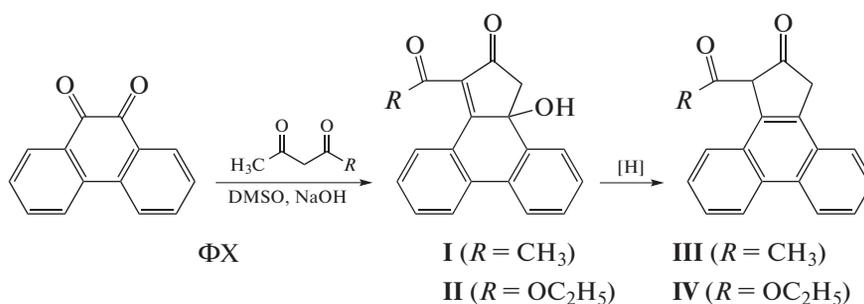


Схема 1. Получение соединений **I–IV**.

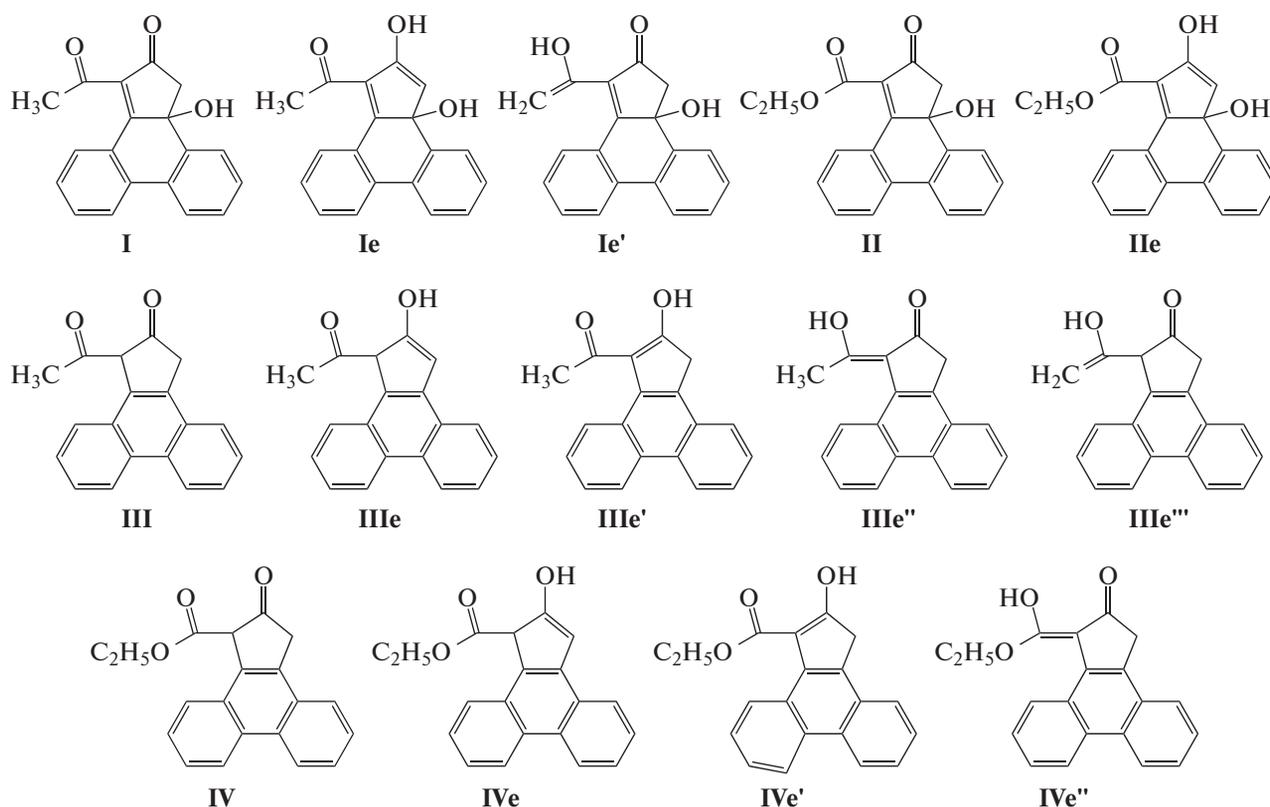


Схема 2. Кетонные и енольные формы соединений I–IV.

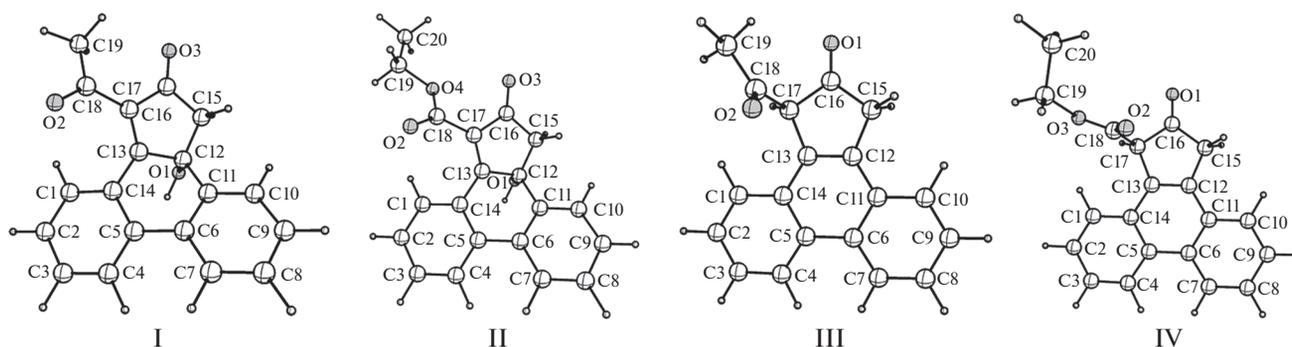


Рис. 1. Молекулярное строение кетонных форм молекул соединений I–IV по данным расчетов методом DFT.

IV полосы в этой области отсутствуют, что также указывает на отсутствие енольных форм.

Расчеты методом DFT указывают, что моноанион I, образованный при депротонировании атома O1, на 67 кДж/моль стабильнее, чем моноанион, образованный при депротонировании атома C15. Дианион молекулы I может быть образован при депротонировании обоих этих атомов.

Электронный спектр поглощения I характеризуется наличием интенсивных полос 301 и 263 нм (табл. 2). При добавлении раствора КОН к этанольному раствору I длинноволновая полоса

(ДП) 301 нм батохромно смещается до 309 нм, слегка возрастая по интенсивности, а полоса 263 нм сохраняет свое положение, кроме того, появляется дополнительная полоса 284 нм. Батохромные сдвиги интенсивных ДП наблюдаются при подщелачивании этанольных растворов и для III, IV.

Расчеты ЭСП молекул I и II указывают, что батохромный сдвиг ДП наблюдается при депротонировании атома C15, в данном случае при образовании дианиона, поскольку депротонирование атома O1 не приводит к батохромному сдвигу ДП.

Таблица 2. Данные ИК и электронной спектроскопии соединений I–IV

Соединение	ИК-спектры, ν , cm^{-1}			ЭСП	
	Условия	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	Условия	λ , нм ($\lg \epsilon$)
I	НПВО	3453	1705, 1683	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	301 (4.08), 263 (4.59)
	КВr	3450	1710, 1683	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$	309 (4.23), 284 (4.22), 263 (4.39)
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	3550	1710, 1694		
II	НПВО	3443	1726, 1698	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	299 (4.07), 264 (4.60)
	КВr	3445	1730, 1700		
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	3555	1733, 1709	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [8]	300 (4.06), 264 (4.58)
	нуйол [8]	3350	1715, 1680		
III	НПВО		1744, 1698	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	301 (4.20), 287 (4.19), 278 (4.30), 253 (4.94)
	КВr		1748, 1698		
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$		1755, 1712	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$	345 (4.16), 301 (4.06), 278 (4.23), 250 (4.80)
IV	НПВО		1763, 1713	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	301 (4.14), 287 (4.12), 278 (4.23), 256 (4.94)
	КВr		1762, 1709		
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$		1765, 1729	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$	368 (4.01), 321 (4.04), 278 (4.44), 250 (4.74)

Так, рассчитанные для нейтральной молекулы I полосы 304 и 259 нм сдвигаются аналогично экспериментальному ЭСП I до значений 315, 285 и 262 нм в рассчитанном спектре дианиона молекулы I.

Для молекул III и IV депротонирование атома C17 несколько выгоднее, чем C15: на 1 и 16 кДж/моль соответственно. При этом каждое депротонирование приводит к батохромному сдвигу ДП. Таким образом, наблюдаемый в эксперименте значительный (44 и 67 нм) батохромный сдвиг ДП может быть обусловлен образованием дианионов III и IV, образующихся при депротонировании атомов C17 и C15.

При взаимодействии 1,3-дикарбонильного соединения IV с хлоридом меди(II) в ацетонитриле при нагревании получен комплекс V, строение которого, отличное от ожидаемого, установлено методом РСА (схема 3).

Оказалось, что комплекс V (рис. 2) относится к достаточно распространенной группе биядерных карбоксилатных комплексов меди(II) с геометрией “китайского фонарика” и общей формулой $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOCR})_4\text{L}_2$ [28–31]. Существенной особенностью V является наличие в нем связанного с карбоксильной группой объемного радикала ($R = \text{CH}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)(\text{CO})_2\text{OC}_2\text{H}_5$), содержащего фенантроновую систему. Каждый атом меди в биядерном комплексе имеет квадратно-пирамидальное (КП 4 + 1) окружение с четырьмя атомами O четырех карбоксильных групп в основании и атомом N ацетонитрила в апикальной позиции (КП1 и КП2 для пирамид Cu1 и Cu2 соответственно).

Формирование димера-фонарика обусловлено бидентатно-мостиковым $\mu_2\text{-O, O}'$ -характером координации каждой из четырех карбоксильных групп.

Молекула V обладает собственной симметрией C_4 и в кристалле занимает частное положение на оси четвертого порядка, проходящей через молекулу.

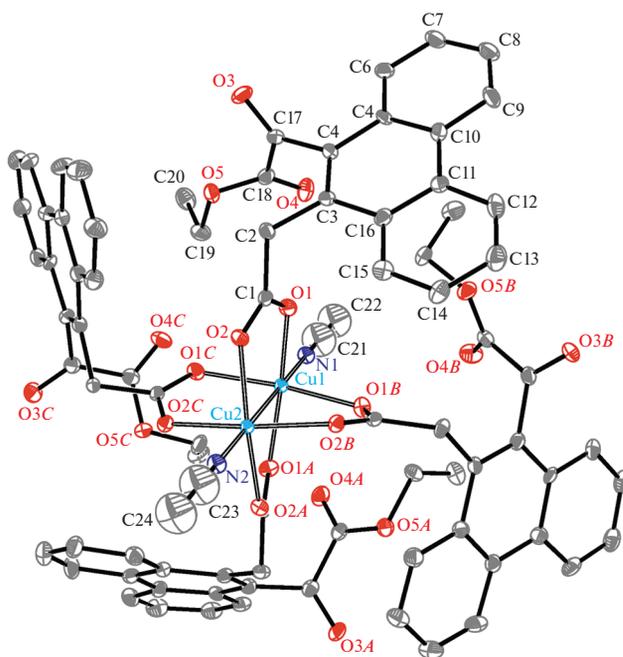


Рис. 2. Строение молекулы V по данным РСА.

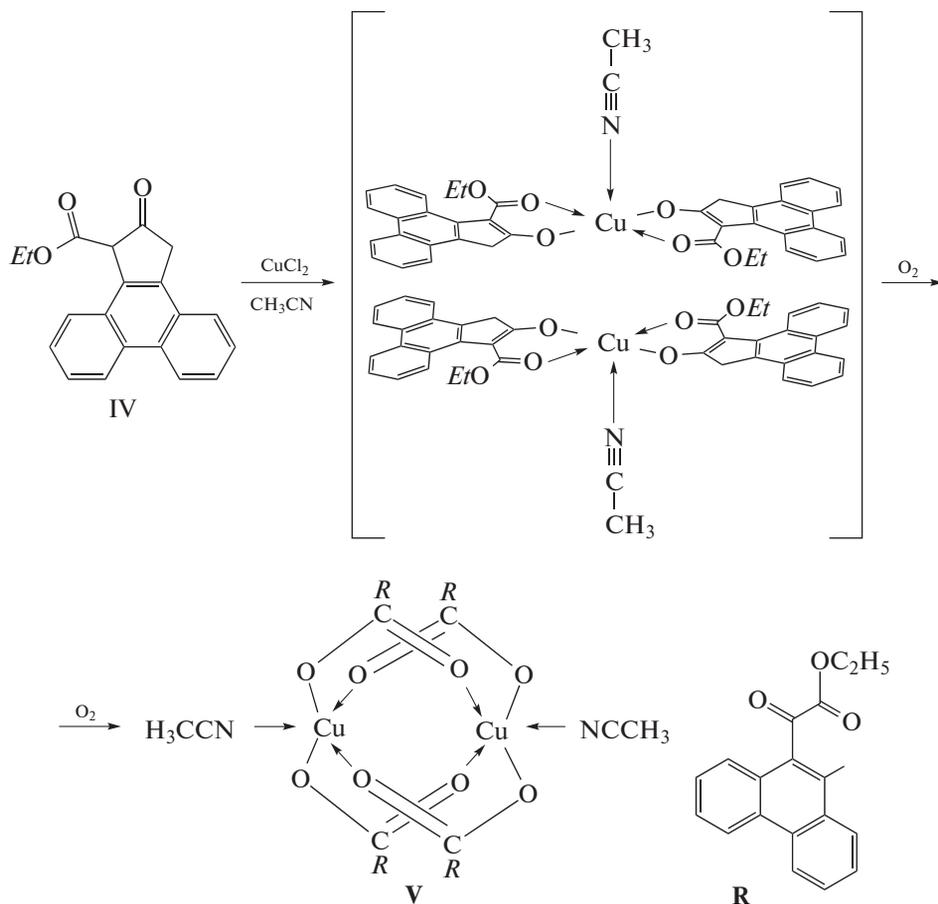


Схема 3. Получение комплекса V.

кулы CH_3CN и атомы Cu: C22–C21–N1–Cu1–Cu2–N2–C23–C24, поэтому основаниями пирамид являются правильные квадраты. Атомы Cu1 и Cu2 выходят из их плоскостей к вершинам пирамид на 0.239 и 0.194 Å, что существенно ниже аналогичного значения 0.264 Å для $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{CF}_3)_4)(\text{NCCH}_3)_2$ [30]. В КП2, в которой наблюдается наименьший выход атома Cu2 из плоскости основания, расстояние Cu2–N2 2.173(11) Å увеличено по сравнению с соответствующим расстоянием 2.141(11) Å в КП1 и 2.114 Å в [30].

Вследствие внутренней симметрии расстояния Cu–O в основании каждой из пирамид равны, что наблюдалось для комплекса $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{CF}_3)_4)(\text{DBE})_2$ (где DBE – дибензиловый эфир) [28] и достаточно редко встречается для подобных комплексов с небольшими заместителями у карбоксильной группы. Межатомные расстояния Cu–O (1.978(4) и 2.002(4) Å, табл. 3) близки между собой и немного больше соответствующих расстояний в аналогичных комплексах: 1.960(5)–1.976(5) Å в $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{CF}_3)_4)(\text{DBE})_2$ и 1.929(3)–1.974(3) Å в $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{Bu}^t)_4)(\text{DBE})_2$ [28],

1.964(3)–1.972(2) Å в $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{CF}_3)_4)(\text{NCCH}_3)_2$ [30] и 1.9626(17)–1.9655(16) Å в $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{Bu}^t)_4)(\text{THF})_2$ (где THF – тетрагидрофуран) [31]. Такое увеличение расстояний Cu–O в V может быть обусловлено пространственными затруднениями, связанными с большим размером заместителя у карбоксильных групп. Длины связей C–O в карбоксильных группах одинаковы (C1–O1 1.261(8) и C1–O2 1.263(8) Å), что указывает на практически полную делокализацию π-электронной плотности карбонильных групп и бидентатно-мостиковый характер координации.

Расстояние Cu1…Cu2 2.6460(17) Å в V имеет промежуточное значение относительно соответствующих величин в аналогичных комплексах: 2.5692(7) Å в $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{Bu}^t)_4)(\text{DBE})_2$ [28] и 2.5747(10) Å в $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{Bu}^t)_4)(\text{THF})_2$ [31], 2.6882(18) Å в $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{CF}_3)_4)(\text{DBE})_2$ [28] и 2.766(1) Å в $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{CF}_3)_4)(\text{NCCH}_3)_2$ [30]. Согласно [29, 30] расстояния Cu…Cu существенным образом зависят от природы углеводородного радикала в RCOO, а также донорных свойств и размера аксиального лиганда, что согласуется с полученными данными для комплекса V.

Таблица 3. Основные длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в молекуле **V** по данным РСА

Связь	d	Угол	ω
Cu1—Cu2	2.6460(17)	O1—Cu1—O1A	166.3(3)
Cu1—O1	2.002(4)	O1—Cu1—O1B	89.18(3)
Cu2—O2	1.978(4)	O2—Cu2—O2A	168.7(3)
Cu1—N1	2.141(11)	O2—Cu2—O2B	89.45(3)
Cu2—N2	2.173(11)	O1—Cu1—N1	96.87(13)
O1—C1	1.261(8)	O2—Cu2—N2	95.63(13)
O2—C1	1.263(8)	C1—O1—Cu1	121.6(4)
N1—C21	1.155(8)	C1—O2—Cu2	120.9(4)
N2—C23	1.156(8)	O1—C1—O2	126.7(5)
C21—C22	1.477(9)	O1—C1—C2	116.2(5)
C23—C24	1.477(9)	O2—C1—C2	117.0(5)

Таким образом, в комплексе **V** лигандом является не соединение **IV**, а продукт его окисления. Столь неожиданный результат можно объяснить каталитическим окислением **IV**, содержащего в α -положении к карбонильным группам активированную связь СН, кислородом воздуха в присутствии комплексов меди(II) [28, 32]. Можно предположить, что первоначально образуется квадратно-пирамидальный комплекс меди(II) с **IV** состава 1 : 2 и молекулой ацетонитрила в апикальном положении (схема 3), в котором происходит окисление лиганда по связи C16—C17 (рис. 1) с дальнейшим преобразованием в биядерный карбоксилатный комплекс **V**.

Рентгеновские измерения проведены на оборудовании уникальной научной установки Курчатовский источник синхротронного излучения НИЦ “Курчатовский институт” при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI61917X0007). Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН “5-100”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhong-Yi W., Bin L., Jue-Wen Z. et al. // Organic Electronics. 2018. V. 52. P. 89.
- Anupama E., Si Hyun H., Thakson J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 8. P. 2077.
- Ma-Yong G., Jian-Quan L., Xiang-Shan W. // Tetrahedron. 2017. V. 73. № 31. P. 4698.
- Javid A., Khojastehnezhad A., Pombeiro A.J.L. // Russian J. General Chem. 2017. V. 87. № 12. P. 3000.
- Bahadur Sk, Khodia S., Patra A. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 1786.
- Ткаченко Ю.Н., Попов Л.Д., Пожарский А.Ф. и др. // Журн. орган. химии. 2017. Т. 53. № 10. С. 1536.
- Oliveira P.F.M., Haruta N., Chamayou A. et al. // Tetrahedron. 2017. V. 73. № 16. P. 2305.
- Fukushima T., Drisdell W., Yano J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 34. P. 10926.
- Bachollet S.P.J.T., Volz D., Fiser B. et al. // Chemistry - A European Journal. 2016. V. 22. № 35. P. 12430.
- Kopchuk D.S., Chepchugov N.V., Khasanov A.F. et al. // Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. № 34. P. 3862.
- Гридунова Г.В., Стручков Ю.Т., Линко Р.В. и др. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1992. № 7. С. 1575.
- Гридунова Г.В., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 2. С. 390.
- Smith-Verdier P., Florencio F., Garcia-Blanco S. // Crystal Structure Commun. 1980. V. 9. P. 578.
- Линко Р.В., Бельский В.К., Варламов А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2001. № 9. С. 1548.
- Junek H., Hamböck H., Hornischer B. // Monatshefte Chemie. 1967. B. 98. № 2. S. 315.
- Kandile N.G., Abdel-Latif T.M. // Acta Chim. Hungarica. 1989. V. 126. P. 271.
- Cope A.C., Field L., MacDowell D.W.H., Wright M.E. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 2547.
- Cope A.C., MacDowell D.W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 5513.
- Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // Acta Cryst. D. 2011. V. 67. P. 271.
- Evans P.R. // Acta Cryst. D. 2006. V. 62. P. 72.
- Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
- Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623.
- Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5829.
- NBO 5.G. Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E. et al. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI. 2004. <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- Granovsky A., Firefly version 7.1.G. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- Нефедов С.Е., Кушан Е.В., Яковлева М.А. и др. // Координац. химия. 2012. Т. 38. № 3. С. 233.
- Rao V.M., Sathyanarayana D.N., Manohar H. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983. № 10. P. 2167.
- Karpova E.V., Boltalin A.I., Zakharov M.A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1998. V. 624. P. 741.
- Денисова Т.О., Амельченкова Э.В., Прусс И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 7. С. 1098.
- Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Кластерные подходы, механизмы гетерогенного и гомогенного катализа. Киев: Наук. думка, 2002. 541 с.