

Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Виноградов А.Н.,
Соловьева Е.А., Мозгунова Е.М., Литвинова Е.С., Свиридов А.П., Нарбеков И.В.,
Гамбург Т.В., Федосеев С.А., Козьминых Е.Н.
ГОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»

МЕТАЛЛОПРОИЗВОДНЫЕ p - π -ЭЛЕКТРОНОИЗБЫТОЧНЫХ ПОЛИКАРБОНИЛЬНЫХ СИСТЕМ С СОЧЛЕНЕННЫМИ α - И β -ДИОКСОФРАГМЕНТАМИ. СООБЩЕНИЕ 2. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НАТРИЕВЫХ ЕНОЛЯТОВ ОКСОПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сложноэфирной конденсацией Клайзена метилкарбонильных соединений с диэтилоксалатом в присутствии натрия получены натриевые еноляты некоторых оксопроизводных 1,3-дикарбонильных соединений. Обсуждаются особенности строения синтезированных β -дикетонатов. Приведены дополнительные к предыдущему обзору литературные данные о получении, строении и свойствах металлопроизводных 1,3-дикарбонильных анионов, функционализированных акцепторными заместителями, – p - π -электроноизбыточных поликарбонильных систем со сближенными или сочлененными α - и β -диоксозвеньями.

В предыдущем сообщении [1] были представлены литературные сведения о получении, строении, свойствах и биологическом действии активированных карбонильными акцепторами металл-1,3-дикетонатов – p - π -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными α - и β -диоксозвеньями. Позднее при обсуждении материала настоящей работы мы обнаружили еще несколько публикаций, посвященных данной теме, но не вошедших в обзор [1]. Ниже кратко приводим некоторые новые данные, а также недавно опубликованные результаты собственных исследований.

Еноляты щелочных металлов на основе производных и ближайших аналогов 2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот (2-енольных форм ацилпирувиноградных кислот 1А; для соединений 1 приведены возможные формы 1Х, 1У, 1Z) (рис. 1) представлены во многих публикациях в качестве интермедиатов при получении самих ацилпирувоильных систем реакцией Клайзена (см., например, обзор [1]). Как правило, такие полупродукты при промежуточном выделении не описывали, а переводили подкислением в ацилпирувоильные производные (H^+ -формы). Краткие и отрывочные сведения об ином использовании этих металл-енолятов, в том числе отдельных химических превращениях и биологической активности, содержатся в ряде зарубежных патентов, часть из которых мы приводили в работе [1]. Аналогично соединениям (1А) сложноэфирной конденсацией Клайзена получают бис-1,3-диеноляты щелочных ме-

таллов (2А), имеющие, к сожалению, до сих пор лишь ограниченное применение.

В дополнение к материалам обзора [1] по реакциям енолятов (1А) приводим новые данные из недавно опубликованной статьи [2] о конденсации 1-этокси-1,4-диоксо-2-пентен-2-олата натрия (3) с этилтрифторацетатом в присутствии этилата натрия с образованием этилового эфира 4-оксо-6-трифторметил-4Н-пирран-2-карбоновой кислоты (4) (рис. 1). В ходе реакции предполагается образование промежуточного 2,6-динатриевого енолята этилового эфира 2,6-дигидрокси-7,7,7-трифтор-4-оксо-2,5-гептадиеновой кислоты (5), который в кислой среде подвергается О-гетероциклизации [2]. Как мы уже отмечали [1], достижения школы химиков-синтетиков под руководством профессора В.Я. Сосновских (Уральский государственный университет, Екатеринбург) открывают новые горизонты в изучении химии фторпроизводных поликетидов на основе 2,4,6-триоксокарбонных кислот.

После выхода обзора [1] продолжают появляться новые работы, посвященные практически важным металлокомплексам производных ацилпируватов (1В) (рис. 1). По-видимому, наши работы послужили определенным стимулом для расширения исследований и других авторов в области металлхелатов. Так, группой химиков и фармакологов из Перми опубликовано сообщение о высокой противомикробной активности координационных соединений (1В: Met = Cu(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II),

Hg(II); R = Ar; X = Het: 2(3)-пиридил-, 2-(1,3-тиазолил)-, 2-(1,3,4-тиадиазолил)-, 2-(1,3-бензоксазолил)- и др.; n = 2) по отношению к штаммам золотистого стафилококка и кишечной палочки [3]. К сожалению, строение полученных комплексов изображено в статье [3] схематически, их структурные особенности не обсуждались.

Данные о получении и свойствах соответствующих металл(I)-бис-1,3-дикетонатов (2A: для соединений 2 приведены возможные металлотропные формы 2X, 2Y, 2Z, 2M) (рис. 1) в литературе практически отсутствуют. Вместе с тем имеется немало сведений о родственных металлхелатах и близких координационных

системах на основе производных 2,4-диоксокислот (1B) и 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений (2B), и частично этот материал приводился нами в обзоре [1].

Кроме информации, содержащейся в ранее рассмотренных работах (см. статью [1]), появились также сведения о хиральной диенольной форме тетраоксо-лиганда (6), полученной традиционной конденсацией Клайзена (рис. 2). Лиганд (6) образует в ансамбле реакций с Ga(III) и Fe(III) двудерные геликатные криптанды (7), легко связывающие различные подвижные ионы, например лития [4].

Недавно были изучены особенности комплексообразования с участием тетракарбонильного субстрата – 1,1'-(1,3-фенилен)-бис-(3-фенилпропан-1,3-диола) (8: H₂L), структуру которого можно рассматривать как результат метавнедрения бензольного ядра (1,3-фениленового звена) в молекулу 1,6-дифенилгексан-1,3,4,6-тетраона (9) (рис. 2).

Соединение (8) образует биядерное полимерное координационное соединение цинка(II) с плоскими бис-хелатными платформами Zn₂L₂, связанными мостиковыми бипиридилными лигандами (4,4'-bipy) в необычную архитектуру молекулярных «этажерок» (10: DMSO – диметилсульфоксид) [5] (рис. 2).

За прошедшее десятилетие благодаря интенсивной деятельности научной школы профессора Р. Саальфранка (Universität Erlangen-Nürnberg) получило заметное развитие современное направление супрамолекулярной химии топологических металл-эквивалентов хорошо известных макро-карбоциклических краун-эфиров, криптандов и криптатов. Эта новая область исследования включает поли- и гетероядерные металлалокоронаты, металл-производные геликатов, клатратов и криптатоклатратов (соединения включения типа

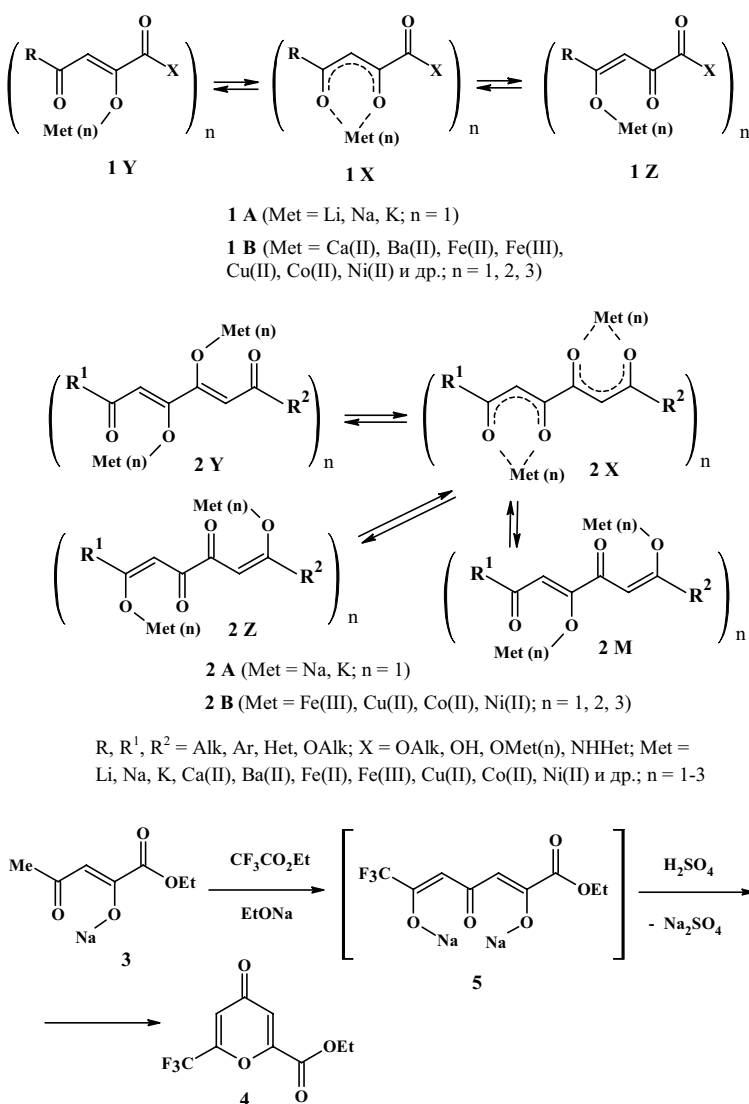


Рисунок 1. XCO-Функционализированные металл-1,3-дикетонаты и OMet-хелаты бис-1,3-дикарбонильных соединений. Применение щелочных металл-енолятов в синтезе поликетидов и гетероциклов

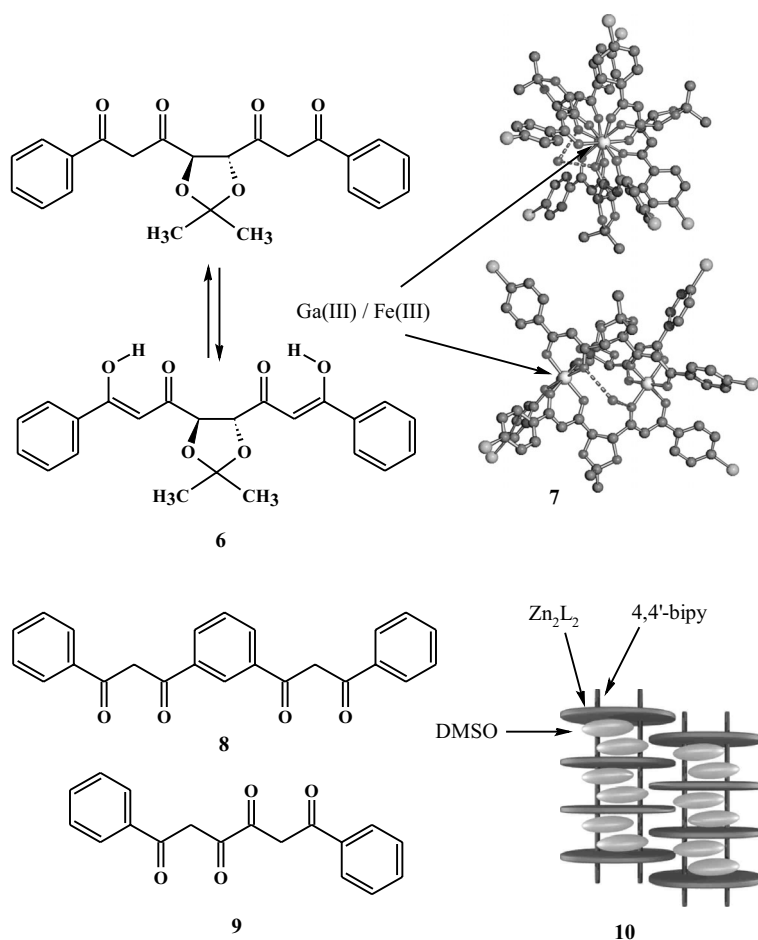


Рисунок 2. Тетракарбонильные лиганды в архитектурном дизайне *металла*(II, III) криптандов и молекулярных «этажерок»

«хозяин – гость»), тетрагемисферанды адамантоидного типа, а также другие замечательные по пространственной структуре хелатные комплексы металлов, структурные ансамбли и координационные полимеры [6–13]. Детальное обсуждение подобных структур в сравнении с полученными нами *металла*комплексами будет рассматриваться в последующих работах. Сейчас отметим схематично лишь основные направления и перспективы таких исследований.

В последнее время продолжается подробное изучение полиядерных координационных комплексов переходных металлов с 1,2,4-три-, особенно, 1,3,4,6-тетракарбонильными лигандами (обсуждение таких комплексов начато нами в предыдущем сообщении [1]). Эти структуры являются как высокоспиновыми, так и, возможно отдельные из них, низкоспиновыми органическими молекулярными магнетиками [14–16]. В последующих работах серии «Метал-

лопроизводные p - π -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными α - и β -диоксофрагментами» мы планируем изложить материал по химии и магнитным характеристикам *металлахелатов* и *макрометаллациклов*.

На актуальность исследования комплексов с потенциальными магнитными свойствами обращается особое внимание в одном из недавних обзоров, опубликованных в журнале «Journal of Physics: Condensed Matter» [17]. Следует отметить, что исследования молекулярных магнетиков на основе *металла*криптандов и *металла*криптантов тетраоксолигандов проводятся впервые, ранее в литературе данных по такому использованию аналогичных кольчатых структур нами не обнаружено. Работа в направлении поиска новых соединений и материалов с магнитными свойствами начата нами два года назад в Оренбургском государственном университете совместно с профессорами В.Л. Бердинским, Р.Б. Моргуновым и Г.И. Кобзевым при

сотрудничестве с ведущими отечественными научными центрами в Москве и Екатеринбурге, а также университетом в Хиросиме (Япония).

В настоящем втором сообщении мы приводим данные о синтезе и строении натриевых производных некоторых линейных оксофункционализированных 1,3-дикетонатов общего строения (1А) и (2А). Свойства этих енолятов, за редким исключением [1], почти не изучены, и обсуждать особенности их химического поведения вследствие недостатка сведений мы пока не будем. Отметим однако, что по нашим предварительным данным, α -оксопроизводные *металл*-1,3-дикетонатов в нейтральной и основной средах не реагируют с *ВН*-нуклеофилами, но отдельные реакции удается осуществить в присутствии кислот [14, 18, 19]. В отличие от нуклеофильных превращений взаимодействие соединений (1А) и (2А) с некоторыми электрофильными реагентами протекает гладко и в

довольно мягких условиях [1, 20]. Интенсивное исследование как металлокомплексов, так и составляющих их трикарбонильных и, особенно, тетракарбонильных лигандов – перспективных биологически активных веществ и полифункциональных наноматериалов с заданными свойствами в настоящее время продолжается (см., например, новые работы, опубликованные в 2008 году [14–16, 20–23]).

Отметим также, что щелочные оксо-1,3-дикетонаты представляются нам своеобразными амфолитными «ионными губками» для нуклеофильных и электрофильных агентов (по аналогии, хотя в известной степени отдаленной, с нафталиновыми «протонными губками» [24]), и подробнее об этом мы в дальнейшем будем сообщать.

Алициклическим оксопроизводным 1,3-дикетонатов щелочных металлов, имеющим специфическое строение, в которых одна или несколько карбонильных групп входят в кольцо (предварительные литературные сведения приведены в работе [1]), будет посвящена отдельная статья в настоящей серии публикаций.

Натриевые еноляты моно- α -оксофункционализованных 1,3-дикетонов (1а-з: наиболее вероятные металлотропные формы X, Y, Z) и бис-1,3-дикетонов (2а,б,е-и: формы X, Y, Z, М) (рис. 3) получены сложнoэфирной конденсацией Клайзена метиленкарбонильных соединений: алкилметилкетонов, ацетофенона или алкилацетатов с диэтилоксалатом и натрием (или *изо*-пропилатом, метилатом натрия в соответствующих спиртах – для синтеза соединений 1б, 1ж). Реагенты мы брали в различных мольных соотношениях, а реакции проводили в среде бензола, толуола или ксилола (см. Экспериментальную химическую часть, табл. 1, 2). Дикетонаты (2в-д) синтезированы трехкомпонентной двухстадийной конденсацией эквимольных количеств метиленкарбонильных субстратов и диэтилоксалата с двукратным избытком натрия (рис. 4, табл. 2: методы А – Д). Еноляты по-

ликетидов (3, 4: формы X, Y и Z) получены реакцией ацетона с диэтилоксалатом и натрием при соотношениях реагентов 1:2:2 или, соответственно, 2:2:3 (рис. 4, табл. 3).

Несмотря на то, что некоторые еноляты (1) ранее, до наших исследований, нередко выделяли [1, 25–28], характеристики и отдельные спектральные данные известны только для натриевого производного енольной формы диэтилоксалацетата (1з: R = OEt, Alk = Et) [26, 27] и метиловых эфиров небольшого ряда натрий-кетоенолятов (1: R = Ar, Alk = Me) [28].

Нами не найдено публикаций с описаниями натриевых 1,3-дикетонатов (2), имеются лишь краткие сведения о выделении бис-енолята (2е) и использовании его в дальнейших превращениях [29] (см. также обзор [1]).

Отметим, что взаимодействие алкилметилкетонов (и в первую очередь ацетона) с диалкилоксалатами в присутствии оснований отличается уникальным разнообразием направлений среди оксалильных конденсаций: известно не

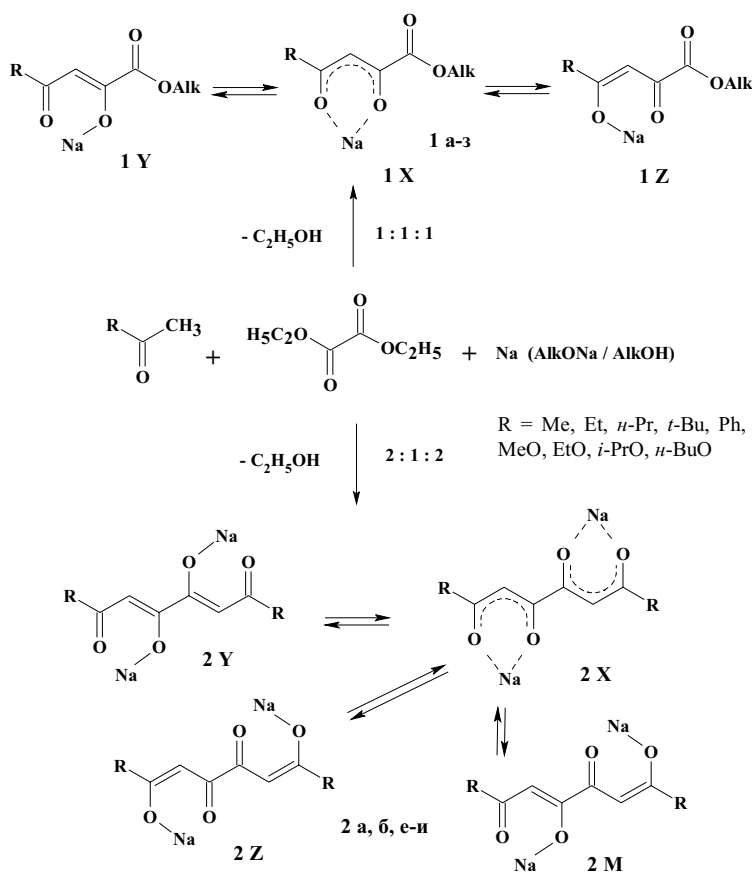


Рисунок 3. Синтез и особенности строения некоторых функционализованных 1,3-дикетонатов натрия (1) и (2)

менее десятка различных путей протекания реакции (см., например, работы [30–39]). В будущем мы планируем посвятить этой теме отдельную статью, продолжая работать в данной области.

Синтезированные соединения (1) – (4) представляют собой твердые, аморфные, бесцветные (1ж, 1з), желтоватые или желто-оранжевые вещества (1а-е), (2а-и), (3) и (4), которые при длительном хранении постепенно разлагаются, что, вероятно, обусловлено гидролитическими процессами.

Физико-химические характеристики полученных оксоенолятов натрия (1а-з), (2а-и), (3) и (4) приведены в таблицах 1–3, а спектральные данные некоторых соединений пред-

ставлены в Экспериментальной химической части.

Судя по спектральным данным, строение натриевых оксоенолятов (1) – (4) отличается значительным разнообразием даже в рядах ближайших гомологов. К сожалению, в общем случае надежно установить структуру соединений (1) – (4) в твердом состоянии в настоящее время затруднительно, так как кристаллы этих соединений не получены и провести рентгеноструктурные исследования пока не представляется возможным.

Удалось однако установить по данным ИК-спектроскопии, что натрий-еноляты (1) в твердой фазе существуют в основном в виде смеси 4-ONa– и 2-ONa-форм с явным преобладанием последней. Об этом свидетельствует наличие нескольких отдельных, но близких по поглощению или накладывающихся, но отчетливо разделенных полос валентных колебаний сложноэфирной карбонильной группы в области 1707-1746 см⁻¹ в ИК-спектрах соединений (1). Аналогичные полосы 1685-1705 см⁻¹ в спектрах соединений (1г) и (1д) можно отнести за счет возможной примеси сопутствующего *E*-изомера в твердых образцах. Таким образом, в твердом состоянии у енолятов моноэфиров (1) обнаружены по крайней мере три отдельных формы: (*Z*)-2-ONa– (1Y), (*Z*)-4-ONa– (1Z) и (*E*)-2-ONa-изомеры. Вероятно, они образуются совместно в процессе осаждения натрий-енолятов в конденсации Клайзена, но не одновременно, так как осадок обычно появляется в ходе реакции и увеличивается по мере кипения реакционной смеси, что является решающим фактором формообразования.

В растворе хлороформа отдельные разрешенные полосы сливаются и немного (на 10-15 см⁻¹) смещаются в ИК-спектрах соединений (1) в несколько более низкочастотную область 1711-1717 см⁻¹. Это объясняется в основном образованием *p*- π -делокализованных структур (1X; рис. 3) с перераспределенной электронной плот-

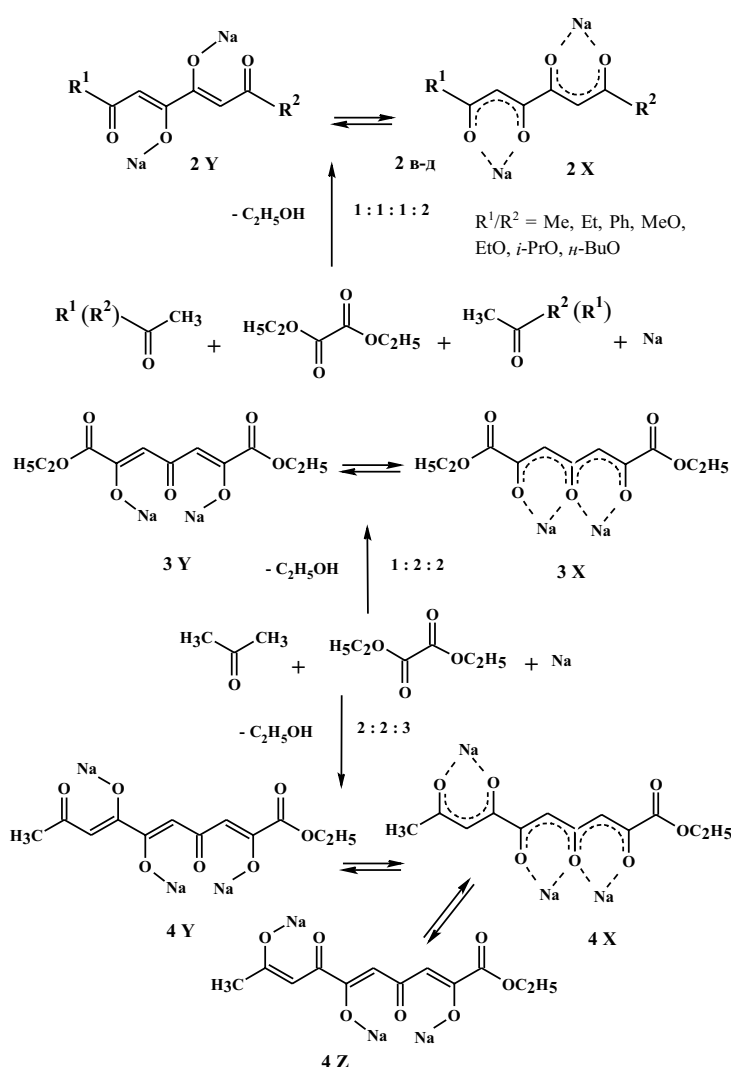


Рисунок 4. Синтез и структурные особенности натрий-бис-1,3-дикетонатов (2в-д) и натриевых енолятов оксопроизводных поликетидов (3) и (4)

ностью внутри металл-хелатного кольца и на примыкающих карбонильных группах.

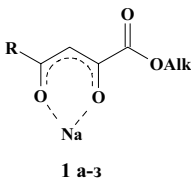
Подтверждением дополнительно возникающих в растворах равновесных кето-енольных систем и разнообразных пространственных форм (геометрических и регио-изомеров) служат спектры ЯМР ¹H соединений (1), записанные в растворе дейтерохлороформа или, при недостаточной растворимости в хлороформе, в ДМСО-*d*₆. Так, в спектрах ЯМР ¹H енолятов (1) отмечены сигналы протонов равновесной формы с делокализованной *p-π*-электронной плотностью (1X), а у соединений (1г) и (1д) присутствуют также количественно преобладающий (*Z*)-изомер и минорный (*E*)-изомер.

У натрий-енолятов диэфиров – оксалацетатов (1ж) и (1з) – детали строения ограничиваются двумя разновидностями: в твердом виде существует (*Z*)-2-ОНa-изомер, а в растворах – его *p-π*-делокализованная форма. Сигналы (*E*)-изомера в спектре ЯМР ¹H соединения (1з) нами не обнаружены. В ИК-спектре натриевого енолята (1з), записанном в водном растворе, присутствует очень широкий неразделенный интенсивный сигнал в области поглощения карбонильных групп (1520–1730 см⁻¹), что связано с гидратацией и, возможно, частичным основ-

ным гидролизом. Полосы поглощения сложноэфирных карбониллов енолята (1з) в твердой фазе сдвинуты в более низкочастотную область в среднем на 20-30 см⁻¹ по сравнению с таковыми в спектре «Н-формы» – щавелевоуксусного эфира. Заметим, что (*2Z*)-1,4-диоксо-1,4-диэтоксис-2-бутен-2-олат натрия (1з) известен как реактив, предлагаемый фирмой Алдрич, под названием «натриевая соль диэтилоксалацетата» (diethyl oxalacetate, sodium salt) [26]. В рубрикаторе реферативного журнала Chemical Abstracts соединению (1з) присвоен номер CAS 40876-98-0 (<http://www.chemexper.com/chemicals/supplier/cas/40876-98-0.html>). Ранее мы уже упоминали о том, что в неполярных растворах (например, в хлороформе) двойные связи этого енолята делокализованы по всей 1,2,4-трикарбонильной системе молекулы, включая сложноэфирный карбонил [27].

Обнаружение геометрических (*Z*)- и (*E*)-изомеров в спектрах некоторых енолятов (1), например (1г) и (1д), не является чем-то неожиданным. В нашем распоряжении для сравнения имеется недавно опубликованная статья, в которой попутно с основным направлением препаративной наработки ароилпируватов получены и охарактеризованы спектрами ЯМР ¹H

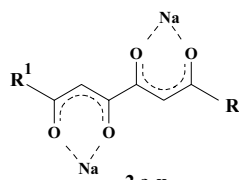
Таблица 1. Характеристики оксенолятов натрия (1а-з)

Соединение	Заместители		Т. пл., °С	Выход, %	Брутто-формула (мол. масса)
	R	Alk			
					
1а	CH ₃	C ₂ H ₅	175-180 (разл.)	90	C ₇ H ₉ O ₄ Na (180,13)
1б	CH ₃	C ₃ H ₇ - <i>изо</i>	220-225 (разл.)	83	C ₈ H ₁₁ O ₄ Na (194,16)
1в	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	180-185 (разл.)	97	C ₈ H ₁₁ O ₄ Na (194,16)
1г	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	207-210 (разл.) (лит. [25] *)	83	C ₉ H ₁₃ O ₄ Na (208,19)
1д	(CH ₃) ₃ C	C ₂ H ₅	153-155 (разл.)	72	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ Na (222,21)
1е	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	156-160	85	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ Na (242,20)
1ж	CH ₃ O	CH ₃	220-225 (разл.)	87	C ₆ H ₇ O ₅ Na (182,10)
1з	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	216-217 (разл.) ** (лит.: 188-190 [26])	92	C ₈ H ₁₁ O ₅ Na (210,16)

* Соединение (1г) было выделено и перекристаллизовано из этанола, но его константы в статье [25] не приведены.

** Соединение (1з) перекристаллизовано нами из смеси: хлороформ – гексан (3:1).

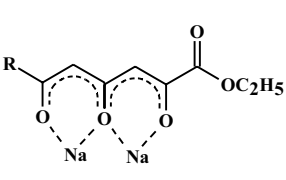
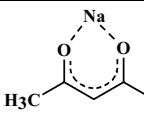
Таблица 2. Характеристики бис-1,3-дикетонатов натрия (2а-и)

Соединение	Заместители		Т. разл., °С	Выход, %	Брутто-формула (мол. масса)
	R ¹	R ²			
 2 а-и					
2а	CH ₃	CH ₃	> 300	86	C ₈ H ₈ O ₄ Na ₂ (214,13)
2б	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	195-200	61	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ Na ₂ (242,18)
2в	C ₆ H ₅	CH ₃	235-240	81 (А), 83 (Б), 30 (В) *	C ₁₃ H ₁₀ O ₄ Na ₂ (276,20)
2г	CH ₃	OC ₂ H ₅	250-254	93 (Г) *	C ₉ H ₁₀ O ₅ Na ₂ (244,15)
2д	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	182-185	84 (Д) *	C ₁₄ H ₁₂ O ₅ Na ₂ (306,22)
2е	CH ₃ O	OCH ₃	> 300 (лит. [29] **)	93	C ₈ H ₈ O ₆ Na ₂ (246,13)
2ж	C ₂ H ₅ O	OC ₂ H ₅	> 300	90	C ₁₀ H ₁₂ O ₆ Na ₂ (274,18)
2з	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	OC ₃ H ₇ - <i>изо</i>	> 300	96	C ₁₂ H ₁₆ O ₆ Na ₂ (302,23)
2и	<i>н</i> -C ₄ H ₉ O	OC ₄ H ₉ - <i>н</i>	> 300	98	C ₁₄ H ₂₀ O ₆ Na ₂ (330,28)

* Препаративные методы по порядку добавления реагентов: метод А (модифицированный способ Шмитта [30], первая стадия процесса: введение смеси ацетона, диэтилоксалата и натрия; вторая стадия: добавление ацетофенона и натрия); метод Б (первая стадия: смесь ацетофенона, диэтилоксалата и натрия; вторая стадия: ацетон и натрий); метод В (единовременное введение смеси всех реагентов – ацетона, ацетофенона, диэтилоксалата и натрия); метод Г (первая стадия процесса: смесь этилацетата, диэтилоксалата и натрия; вторая стадия: ацетон и натрий); метод Д (первая стадия процесса: смесь этилацетата, диэтилоксалата и натрия; вторая стадия: ацетофенон и натрий).

** Соединение (2е) получено ранее [29], но его константы не приведены.

Таблица 3. Характеристики натриевых енолятов поликетидов (3), (4)

Соединение	Заместители		Т. разл., °С	Выход, %	Брутто-формула (мол. масса)
	R				
 3, 4					
3	C ₂ H ₅ OCO		> 300	82	C ₁₁ H ₁₂ O ₇ Na ₂ (302,19)
4			> 300	95	C ₁₂ H ₁₁ O ₇ Na ₃ (336,18)

две равновесные геометрические формы енолятов (1: R = Ar, Alk = Me), а также определено их относительное содержание в растворах (количественно преобладает (Z)-изомер) [28]. В связи с этим представляется весьма странным тот факт, что в спектре полученного нами гомолога – этокси-енолята (1e: R = C₆H₅, Alk = C₂H₅) – сигналы (E)-изомера отсутствуют.

Вновь обратим внимание на то, что структура (1X: рис. 3) с делокализованной электронной плотностью в хелатном кольце является усредненным результатом подвижного металлтропного равновесия в системе: (1Y) (1X) (1Z). По этой причине названия соединений, например енолятов (1), даны нами по обоим предельным равновесным формам: 1-X-4-R-1,4-диоксо-2-алкен(бутен-, пентен– или гексен)-2-оляты натрия (1Y) или 4(5,6)-X-1-R-3,4(4,5 или 5,6)-диоксо-1(2 или 3)-алкен(бутен-, пентен– или гексен)-1(2 или 3)-оляты натрия (1Z). При этом специфические номенклатурные названия енолятов (1) как координационных структур, например: [этил-2-(гидрокси- O)-4-оксо-2-пентеноатато]натрий (1Y: R = Me, X = OEt), нами решено не использовать, поскольку в этом случае необходимо указание на точное место локализации атома металла в хелате, что пока не всегда возможно.

Бис-натрий-1,3-дикетонаты (2) и поликетиды (3) и (4) так же, как и соединения (1), характеризуются существенным структурным разнообразием. В твердом состоянии еноляты (2) находятся в наиболее энергетически выгодной (2Z,4Z)-изомерной форме. Более сложный структурный ансамбль (3), по-видимому, дополняет твердофазную картину также и другими изомерами.

В растворах строение енолятов (2) интерпретируется тоже достаточно убедительно. Так, наиболее простой представитель диолятов (2a) находится в растворах, вероятно, в единственной делокализованной форме (2X, см. рис. 3). Соединения (2д) и (2ж), судя по данным спектров ЯМР ¹H, содержат в растворах дейтерохлороформа и ДМСО-*d*₆ доминирующие 2E,4E-изомеры, а также некоторые количества 1Z,4E- (енолят 2д) и (2Z,4Z)-изомеров (соединение 2ж), причем в обоих случаях в спектрах преобладают энергетически более предпочтительные C³-C⁴ осесимметричные формы.

Отличительной особенностью дикетонатов (2) является то, что они мало устойчивы к гидролитическому воздействию влаги воздуха. Так, в спектрах ЯМР ¹H соединений (2в) и (2д) обнаружены сигналы протоносодержащих групп продуктов гидролиза.

Возможности записи спектров ЯМР ¹H на практике часто ограничены слабой растворимостью образцов в ДМСО-*d*₆. По этой причине, снять удовлетворительные спектры растворов енолятов поликетидов (3) и (4) к сожалению, не удалось, и их структура остается пока дискуссионной.

Таким образом, представленные нами экспериментальные результаты по синтезу и изучению строения некоторых натриевых производных оксофункционализированных 1,3-дикетонатов свидетельствуют о перспективности исследований в этой области синтетической органической, структурной и координационной химии. О практической значимости этих объектов исследований свидетельствуют также литературные и наши собственные данные по выраженной бактериостатической активности оксодикетонатов натрия в отношении штаммов золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* и кишечной палочки *Escherichia coli* [40, 41].

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры полученных соединений (1)–(4) записаны на спектрофотометре «Инфралюм ФТ-02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H соединений (1)–(4) получены на приборах «Bruker DRX-500» (500,13 МГц) и «MERCURYplus-300» (300,05 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчетным значениям. Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол – эфир – ацетон, 10:9:1, хроматограммы проявляют парами иода. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

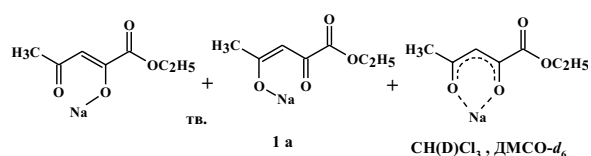
Синтез оксофункционализированных 1,3-дикетонатов натрия (1a-з), (2a,б,е,и), (3), (4). Общая методика. К смеси 25 ммоль соответствующих метилкетонов, ацетата или этилацетата (для синтеза соединений 1a-з, 3, 4) или 50 ммоль метилкетонов или алкилаце-

татов (для синтеза соединений 2а,б,е-и), 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата (для синтеза соединений 1а-з; 2а,б,е-и, 4) или 6,8 мл (50 ммоль) диэтилоксалата (для синтеза соединения 3) и 50-100 мл бензола, толуола или ксилола добавляют при перемешивании небольшими кусочками 0,58 г (25 ммоль) натрия (для синтеза соединений 1а-з), или раствора 0,58 г (25 ммоль) натрия в 30-40 мл *изо*-пропанола или метанола – для синтеза соединений 1б, 1ж), или 1,15 г (50 ммоль) натрия (для синтеза соединений 2а,б,е-и; 3), или 0,86 г (37,5 ммоль) натрия (для синтеза соединения 4). Смесь реагентов кипятят от 2 до 18 часов (контроль ТСХ), осадок отфильтровывают, или растворитель испаряют, полученный енолят промывают этилацетатом и эфиром, или перекристаллизовывают из этанола (лит.: [25]) или смеси хлороформ – гексан (3:1) (соединение 1з). Получают целевые натрий-еноляты (1а-з), (2а,б,е,и), (3), (4) (табл. 1–3).

Синтез бис-1,3-дикетонатов натрия (2в-д). Методы А, Б. К смеси 1,8 мл (25 ммоль) ацетона (метод А) или 2,9 мл (25 ммоль) ацетофенона (метод Б), 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 100 мл толуола добавляют при перемешивании небольшими кусочками 0,58 г (25 ммоль) натрия и кипятят 1,5-2,5 часа. К полученной темной массе добавляют при перемешивании 2,9 мл (25 ммоль) ацетофенона (метод А) или 1,8 мл (25 ммоль) ацетона (метод Б) и 0,58 г (25 ммоль) мелко нарезанного натрия, смесь вновь кипятят 3-3,5 часа. Осадок отфильтровывают, промывают этилацетатом и эфиром, получают натрий-дикетонат (2в), т. пл. 235-240 °С (разл.), выход 81% (метод А), 83% (метод Б: продукт загрязнен значительным количеством побочного дифенилдикетоната 2: R¹ = R² = C₆H₅) (табл. 2). **Метод В.** К смеси 1,8 мл (25 ммоль) ацетона, 2,9 мл (25 ммоль) ацетофенона, 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 100 мл толуола добавляют при перемешивании небольшими кусочками 1,15 г (50 ммоль) натрия и кипятят 4-5 часов. Растворитель испаряют, остаток промывают этилацетатом и эфиром, получают соединение (2в), выход 30% (табл. 2). **Методы Г и Д.** К смеси 4,5 мл (50 ммоль) этилацетата, 6,8 мл (50 ммоль) диэтилоксалата и 50-100 мл бензола или ксилола добавляют при перемешивании неболь-

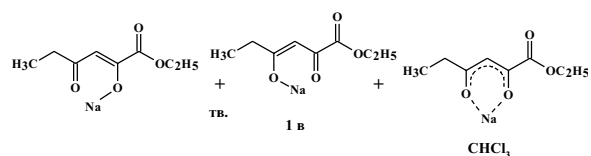
шими кусочками 1,15 г (50 ммоль) натрия и кипятят 1-2 часа. К полученной массе добавляют при перемешивании 3,6 мл (50 ммоль) ацетона (метод Г) или 5,8 мл (50 ммоль) ацетофенона (метод Д) и 1,15 г (50 ммоль) мелко нарезанного натрия, смесь вновь кипятят 2-3 часа. Растворитель испаряют, остаток промывают эфиром, получают соединение (2г), т. пл. 250-254 °С (разл.), выход 93% (метод Г) или соединение (2д), т. пл. 182-185 °С (разл.), выход 84% (метод Д) (табл. 2).

(2Z)-1,4-Диоксо-1-этокси-2-пентен-2-олят натрия (1а).



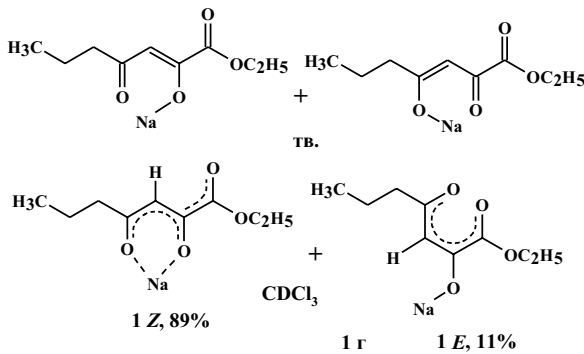
ИК-спектр, ν , см⁻¹ (тв.): 1726, 1711 уш. (COOC_2H_5 : 4-ONa- и 2-ONa-формы), 1632, 1552 ($\text{C}=\text{C}$), 1513. ИК спектр, ν , см⁻¹ (CHCl_3): 1717 ($\text{C}=\text{C}$), 1635, 1560 ($\text{C}=\text{C}$), 1508. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (CDCl_3): 1,23 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,1 Гц), 1,85 с (3H, CH_3), 4,10 кв (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,1 Гц), 5,79 с (1H, C^3H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 1,28 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,1 Гц), 1,93 с (3H, CH_3), 4,16 кв (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,1 Гц), 5,74 уш. с (1H, C^3H). Сигналы (*E*)-изомера в спектре ЯМР ¹H не обнаружены.

(2Z)-1,4-Диоксо-1-этокси-2-гексен-2-олят натрия (1в).



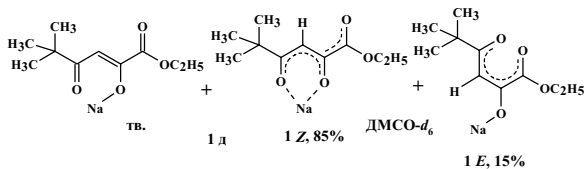
ИК-спектр, ν , см⁻¹ (тв.): 1746, 1728, 1714 уш. (COOC_2H_5 : 4-ONa- и 2-ONa-формы), 1634, 1603 ($\text{C}=\text{C}$), 1514 уш., 1412. ИК спектр, ν , см⁻¹ (CHCl_3): 1711 (COOC_2H_5), 1634, 1604 ($\text{C}=\text{C}$), 1516, 1478, 1421.

1,4-Диоксо-1-этокси-2-гептен-2-олят натрия (1г).



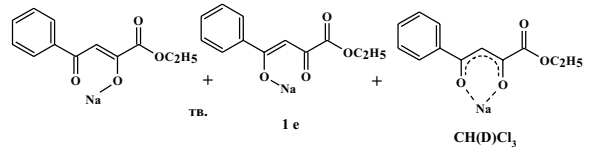
ИК-спектр, ν , cm^{-1} (тв.): 1728, 1685 уш. (COOC_2H_5 : 4-ONa- и 2-ONa-формы), 1637 уш. ($\text{C}=\text{C}$), 1480, 1356, 1328, 1302. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 0,82 уш. т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,3 Гц), 1,21 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,3 Гц, Z-изомер), 1,23 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,3 Гц E-изомер), 1,46 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,11 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,70 кв (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,3 Гц, E-изомер, 11%), 4,11 уш. кв (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, Z-изомер, 89%), 4,86 с (1H, C^3H , E-изомер), 5,84 с (1H, C^3H , Z-изомер). В спектре ЯМР ^1H имеются сигналы преобладающего (Z)-изомера и минорного (E)-изомера.

5,5-Диметил-1,4-диоксо-1-этокси-2-гексен-2-олят натрия (1д).



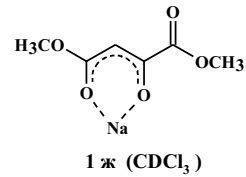
ИК-спектр, ν , cm^{-1} (тв.): 1705, 1695 (COOC_2H_5 : 2-ONa-форма), 1632, 1625 ($\text{C}=\text{C}$), 1510, 1377, 1300, 1273, 1250. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 0,99 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, E-изомер, 15%), 1,08 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, Z-изомер, 85%), 1,20 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, E-изомер), 1,24 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,3 Гц, Z-изомер), 4,01 кв (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,3 Гц, E-изомер), 4,09 кв (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,3 Гц, Z-изомер), 4,74 с (1H, C^3H , E-изомер), 5,80 с (1H, C^3H , Z-изомер). В спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы преобладающего (Z)-изомера и минорного (E)-изомера.

(2Z)-1,4-Диоксо-4-фенил-1-этокси-2-бутен-2-олят натрия (1е).



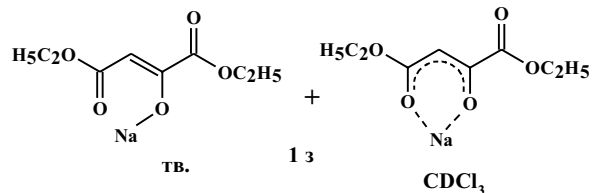
ИК-спектр, ν , cm^{-1} (тв.): 1707-1730 уш. (COOC_2H_5 : 4-ONa- и 2-ONa-формы), 1628, 1598, 1579 ($\text{C}=\text{C}$), 1520. ИК спектр, ν , cm^{-1} (CHCl_3): 1712 (COOC_2H_5), 1628, 1598, 1578 ($\text{C}=\text{C}$), 1514, 1420. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,07 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,0 Гц), 3,91 кв (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,0 Гц), 6,43 с (1H, C^3H), 7,11-7,24 м (3H, C^3H , C^4H , C^5H в C_6H_5), 7,67 уш. д (2H, C^2H , C^6H в C_6H_5 , J 7,1 Гц). В отличие от данных работы [28], сигналы (E)-изомера в спектре ЯМР ^1H , снятом в дейтерохлороформе, нами не обнаружены.

(2Z)-1,4-Диметокси-1,4-диоксо-2-бутен-2-олят натрия (1ж).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 3,55 с (3H, C^1OCH_3), 3,71 с (3H, C^4OCH_3), 5,39 с (1H, C^3H , Z-изомер). Сигналы (E)-изомера в спектре не обнаружены.

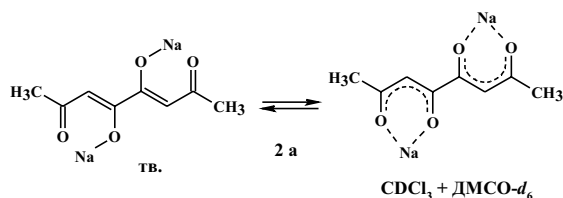
(2Z)-1,4-Диоксо-1,4-диэтокси-2-бутен-2-олят натрия (1з).



ИК-спектр, ν , cm^{-1} (тв.): 1717, 1696, 1680, 1665 (COOC_2H_5 , $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$: 2-ONa форма), 1575, 1553, 1466, 1365. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,09 т (3H, $\text{C}^1\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$, J 7,4 Гц), 1,16 т (3H, $\text{C}^4\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$, J 7,4 Гц), 3,88 кв (2H,

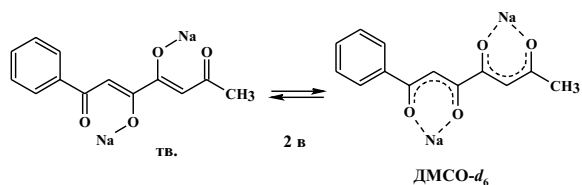
$C^1OOSCH_2CH_3$, J 7,3 Гц), 4,02 кв (2H, $C^4OOSCH_2CH_3$, J 7,3 Гц), 5,31 с (1H, C^3H , Z -изомер). Сигналы (E)-изомера в спектре ЯМР 1H не обнаружены.

Динатрий-(3Z,5Z)-2,7-диоксо-3,5-октадиен-4,5-диолят (2а).



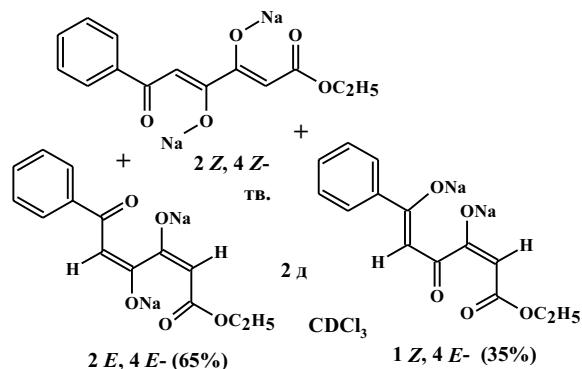
ИК-спектр, ν , cm^{-1} (ТВ.): 1605-1620 уш. ($C=C-C=O$ хелат), 1518, 1230. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. ($CDCl_3 - DMSO-d_6$, 5:1): 2,09 с (6H, $2CH_3$), 7,72 с (2H, $2CH$, Z -изомер).

Динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1-фенил-2,4-гептадиен-3,4-диолят (2в).



ИК-спектр, ν , cm^{-1} (ТВ.): 1610-1670 уш. ($C=C-C=O$ хелат), 1300, 1168. В спектре ЯМР 1H ($DMSO-d_6$) много посторонних сигналов, которые не удается однозначно интерпретировать (возможно, присутствуют продукты гидролитического воздействия).

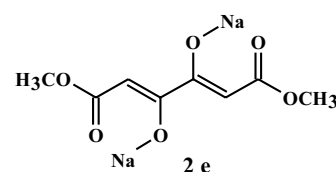
Динатрий-1,6-диоксо-6-фенил-1-этокси-2,4-гексадиен-3,4-диолят (2д).



ИК-спектр, ν , cm^{-1} (ТВ.): 1567-1655 уш. ($C=C-C=O$ хелат), 1302, 1256, 1218, 1170 (вероятно, $2Z,4Z$ -форма). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. ($CDCl_3$):

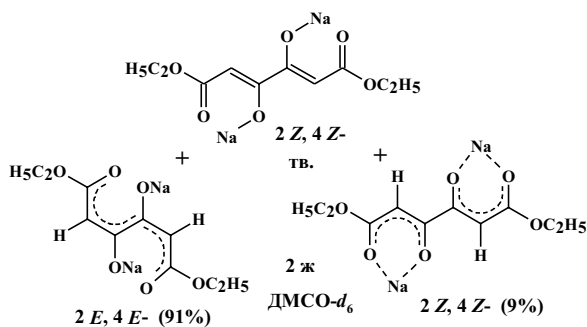
1,28 т (3H, $COOSCH_2CH_3$, J 7,2 Гц, $1Z,4E$ -форма, 35%), 1,33 т (3H, $COOSCH_2CH_3$, J 7,2 Гц, $2E,4E$ -форма, 65%), 3,98 с (1H, C^2H), 4,21 кв (2H, $COOSCH_2CH_3$, J 7,2 Гц, $1Z,4E$ -форма), 4,23 кв (2H, $COOSCH_2CH_3$, J 7,2 Гц, $2E,4E$ -форма), 5,84 с (1H, C^5H), 6,99-8,07 м (10H, $2C_6H_5$, две формы), 10,14 уш. с (1H, OH), 11,15 уш. с (1H, OH), 11,51 уш. с (1H, OH), 13,88 уш. с (1H, OH). Присутствие в спектре ЯМР 1H четырех последних сигналов енольных гидроксильных групп, вероятно, обусловлено частичным гидролизом бис-енолята (2д).

Динатрий-1,6-диметокси-1,6-диоксо-2,4-гексадиен-3,4-диолят (2е).



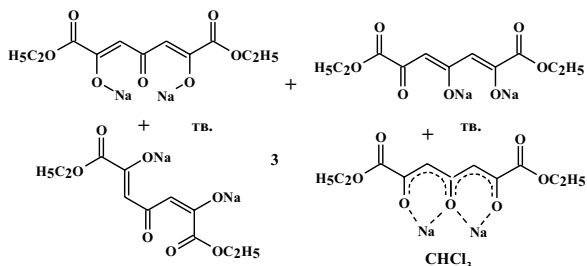
ИК-спектр, ν , cm^{-1} (ТВ.): 1662 уш. ($C=C-C=O$ хелат), 1546, 1516, 1381, 1370, 1233, 1168, 1156, 1135, 1067, 1043.

Динатрий-1,6-диоксо-1,6-диэтокси-2,4-гексадиен-3,4-диолят (2ж).



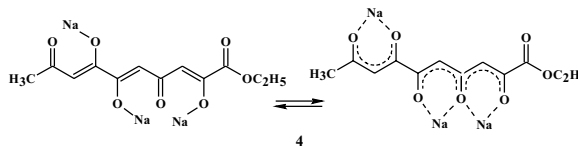
ИК-спектр, ν , cm^{-1} (ТВ.): 1653 уш. ($C=C-C=O$ хелат), 1546, 1514, 1513, 1391, 1380, 1371, 1235, 1167, 1152, 1127, 1066, 1043. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. ($DMSO-d_6$): 1,14 т (6H, $2COOSCH_2CH_3$, J 6,6 Гц, обе формы), 3,90 кв (4H, $2COOSCH_2CH_3$, J 7,3 Гц, две формы), 4,80 с (2H, $2CH$, $2E,4E$ -форма, 91%), 5,29 с (2H, $2CH$, $2Z,4Z$ -форма, 9%). В спектре ЯМР 1H присутствуют сигналы двух C^3-C^4 осесимметричных форм: преобладающего ($2E,4E$)-изомера и минорного ($2Z,4Z$)-изомера.

Динатрий-(2*Z*,5*Z*)-1,7-диэтоксидиен-1,4,7-триоксо-2,5-гептадиен-2,6-диолят (3).



ИК-спектр, ν , cm^{-1} (ТВ.): 1757, 1739, 1729 (COOC_2H_5), 1639 уш. ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ хелат), 1561, 1549, 1347, 1245, 1155. ИК спектр, ν , cm^{-1} (CHCl_3): 1736 (COOC_2H_5), 1598 уш. ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ хелат), 1338, 1252, 1218, 1170.

Тринатрий-(2*Z*,5*Z*,7*Z*)-1-этоксидиен-1,4,9-триоксодека-2,5,7-триен-2,6,7-триолят (4).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$, соединение плохо растворимо даже при нагревании, б.м. отчетливо видны только сигналы групп, содержащих несколько протонов): 1,09 т (3Н, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2,12 с (3Н, CH_3), 3,48 кв (2Н, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), далее присутствуют сигналы на уровне фоновых шумов.

Список использованной литературы:

1. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Муковоз П.П., Виноградов А.Н., Карманова О.Г., Козьминых Е.Н. Металлопроизводные *p*- π -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными α - и β -диоксофрагментами. Сообщение 1. Обзор литературы // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2008. Вып. 9 (91). С. 185-198. – http://vestnik.osu.ru/2008_9/31.pdf
2. Usachev B.I., Bizenkov I.A., Sosnovskikh V.Ya. Trifluoroacetylation of ethyl 2,4-dioxopentanoate. The first synthesis of 4-oxo-6-(trifluoromethyl)-4*H*-pyran-2-carboxylic acid and its derivatives // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2007. Vol. 56. N 3. P. 558-559.
3. Пулина Н.А., Залесов В.В., Юшков В.В., Вахрин М.И., Одегова Т.Ф., Мокин П.А., Собин Ф.В., Яценко К.В., Томилов М.В. Гетериламиды α -оксокислот в синтезе биологически активных соединений // Вестник Пермской гос. фармацевтической академии. Науч.-практ. журнал. Пермь, 2007. Вып. 2. С. 89-92.
4. Albrecht M., Schmid S., deGroot M., Weis P., Fröhlich R. Self-assembly of an unpolar enantiomerically pure helicate-type metalla-cryptand // Chemical Communications. 2003. N 9 (September). P. 2526-2527.
5. Солдатов Д.В., Соколов И.Е., Сувиньска К. Молекулярные этажерки на основе биядерных бис-хелатных платформ // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46. Приложение. С. S155-S160.
6. Saalfrank R.W., Burak R., Reihls S., Lönner N., Hampel F., Stachel H.-D., Lentmaier J., Peters K., Peters E.-M., von Schnering H. G. Adamantanoid chelate complexes. Part 5. Synthesis and structure of tetra- and octanuclear chelate complexes – exohedral guest exchange in tetrahemispheraplexes // Angewandte Chemie International Edition. 1995. Vol. 34. N 9. P. 993-995.
7. Saalfrank R.W., Harbig R., Nachtrab J., Bauer W., Zeller K.-P., Stalke D., Teichert M. Adamantanoid chelate complexes. Part 6. Synthesis and structure of a bis(double helicate) and its cryptatoclatrate // Chemistry – A European Journal. 1996. Vol. 2. N 11. P. 1363-1367.
8. Saalfrank R.W., Lönner N., Hampel F., Stachel H.-D. Chelate complexes. Part 8. The first metallacrown ether sandwich complex // Angewandte Chemie International Edition. 1996. Vol. 35. N 19. P. 2209-2210.
9. Saalfrank R.W., Dresel A., Seitz V., Trummer S., Hampel F., Teichert M., Stalke D., Stadler Ch., Daub J., Schlemminger V., Trautwein A.X. Chelate complexes. Part 9. Topologic equivalents of coronands, cryptands and their inclusion complexes: synthesis, structure and properties of {2}-metallacryptands and {2}-metallacryptates // Chemistry – A European Journal. 1997. Vol. 3. N 12. P. 2058-2062.
10. Saalfrank R.W., Lönner N., Demleitner B., Stalke D., Teichert M. Chelate complexes. Part 12. Metal-directed formation of tetra-, hexa-, octa-, and nonanuclear complexes of magnesium, calcium, manganese, copper, and cadmium // Chemistry – A European Journal. 1998. Vol. 4. N 7. P. 1305-1311.
11. Saalfrank R.W., Seitz V., Caulder D.L., Raymond K.N., Teichert M., Stalke D. Chelate complexes, 13. Self-assembly of {2}-metallacryptands and {2}-metallacryptates // European Journal of Inorganic Chemistry. 1998. N 9. P. 1313-1317.
12. Woisetschläger O.E., Scheurer A., Saalfrank R.W., Beck W. Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe. LI [1]. Ein Bis(ferrocenyl-1,3-diketonat)-Kupfer(II)-Chelatkomplex als Wirt für Calcium- und Alkalimetallionen // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. Bd 633. S. 2141-2143.
13. Saalfrank R.W., Maid H., Scheurer A. Supramolekulare Koordinationschemie – Synergie von Zufallsentdeckung und rationalem Design // Angewandte Chemie. 2008. Bd 120. S. 2-35.
14. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Муковоз П.П., Щербаков Ю.В., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н. Новые технологии в органическом синтезе: получение, изучение особенностей строения и свойства *p*-электроноизбыточных псевдодиенолятов металлов // Водохозяйственные проблемы и рациональное природопользование. Часть II. Рациональное природопользование. Материалы Всероссийской науч.-практ. конф. с международным участием 13-15 марта 2008 г. Под общей ред. А.Я. Гаева, П.В. Панкратьева. Оренбург: Оренбургский гос. ун-т, Пермь: Пермский гос. ун-т, 2008. С. 155-158.
15. Urvaev D., Kobzev G., Kozminykh V., Mukovoz P., Kirillova E. Quantum chemistry investigation of three-membered copper(II) metallacycle with tetracarboxyl ligands // MOLMAT 2008. Chemistry, Solid State Physics, Theory, Nanotechnology. From Molecule to Molecular Device. 3rd International Symposium on Molecular Materials. Book of Abstracts. France, Toulouse, July 8-11, 2008. Toulouse. P.145. – <http://www.lcc-toulouse.fr/molmat2008/>
16. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Свиридов А.П., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л. Полиядерные металлопроизводные тетракарбонильных систем как потенциальные молекулярные магнетики // Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики. Тез. докл. IV-й Международной конф. Екатеринбург, Ин-т органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 14-19 октября 2008 г. Екатеринбург: ИОС УрО РАН, 2008. С. 36.
17. Blundell S.J., Pratt F.L. Organic and molecular magnets (Topical Review) // Journal of Physics: Condensed Matter. 2004. Vol. 16. P. R771-R828.

18. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Бердинский В.Л., Кобзев Г.И., Муковоз П.П., Кашин П.К., Курдакова С.В., Щербаков Ю.В., Зарченко А.В., Коробкина М.С., Лемехова И.Ю. Получение, строение и свойства псевдодиенолятов металлов на основе 1,2,4-трикарбонильных систем // Полифункциональные химические материалы и технологии. Труды Общероссийской с международным участием науч. конф., посвященной 75-летию хим. факультета Томского гос. ун-та, Томск, Томский гос. университет, 23-25 мая 2007 г. Томск, 2007. – <http://chem.tsu.ru/raznoe/s1.htm>.
19. Kozminykh V.O., Berdinskiy V.L., Goncharov V.I., Mukovoz P.P., Kobzev G.I., Sviridov A.P., Kirillova E.A., Stscherbakov Y.V., Makarov A.G., Kurdakova S.V., Nozdryn I.N., Kozminykh E.N. Synthesis of three- and tetracarboxyl ligands for *metallachelate/metallacryptand* scaffolding of potential molecular magnets // Molecular and Biophysical Magnetoscience. Second Russian – Japanese Seminar, September, 11 – 14, 2007. Program and Proceedings. Orenburg State University, Hiroshima University. Orenburg, 2007. P. 27-35.
20. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Литвинова Е.С., Соловьева Е.А., Гончаров В.И. Новые направления в органическом синтезе и структурном анализе как региональные факторы интеграции химической науки и образования Университетского округа // Интеграция науки и образования как условие повышения качества подготовки специалистов. Материалы Всероссийской науч.-практ. конф. Секция 14. Региональные аспекты интеграции науки и образования. Оренбург, Оренбургский гос. ун-т, 6-8 февраля 2008 г. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2008. С. 42-47. – <http://ito.osu.ru/conf/index.php?loc=9>
21. Козьминых Е.Н., Гончаров В.И., Козьминых В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 8. Синтез и противомикробная активность 2(5)-галогенпроизводных 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42. Вып. 9. С. 18-24.
22. Кириллова Е.А., Козьминых В.О. Тандемная трехкомпонентная реакция ацетофенона, ацетона и диэтилоксалата в синтезе 1,3,4,6-тетраоксопроизводных гексана – перспективных полифункциональных наноматериалов // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Материалы Всероссийской с международным участием конференции, посвященной 130-летию Томского гос. университета. Томск, 19-22 сентября 2008 г. Томск: изд-во Томского гос. ун-та, 2008. Том 1. С. 244-247. – <http://chem.tsu.ru/raznoe/nano08sb1.pdf>
23. Муковоз П.П., Козьминых В.О. Химия азиновых наноструктур на основе эфиров 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Материалы Всероссийской с международным участием конференции, посвященной 130-летию Томского гос. университета. Томск, 19-22 сентября 2008 г. Томск: изд-во Томского гос. ун-та, 2008. Том 2. С. 55-57. – <http://chem.tsu.ru/raznoe/nano08sb2.pdf>
24. Пожарский А.Ф. Нафталиновые «протонные губки» // Успехи химии. 1998. Т. 67. Вып. 1. С. 3-27.
25. Lapworth A., Hann A.C.O. CXLVI. – Derivatives of normal and iso-butyrylpyruvic acids // J. Chem. Soc. Trans. 1902. Vol. 81. P. 1485-1491.
26. Sigma-Aldrich. Catalogue Handbook of Fine Chemicals. Справочник химических реактивов и лабораторного оборудования. Москва: «ТехКэп Системс, Инк.», 2003–2004. С. 652. – www.sigma-aldrich.com
27. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Муковоз П.П. Конденсация эфиров метиленактивных карбоновых кислот с диалкилоксалатами (обзор) // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2007. Вып. 9 (73). С. 134-149. – http://vestnik.osu.ru/2007_9/23.pdf
28. Maurin C., Bailly F., Cotelle Ph. Improved preparation and structural investigation of 4-aryl-4-oxo-2-hydroxy-2-butenic acids and methyl esters // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. N 31. P. 6479-6486.
29. Stachel H.-D. Synthese einiger Derivate der 3,4-Diketo-adipins ure 7. Mitt. ber Keten-Derivate // Archiv der Pharmazie. 1962. Bd 295. N 10. S. 735-744.
30. Schmitt J. Oxalester-Kondensationen I. Die fortgesetzte Kondensationen des Oxalesters mit Aceton. Die foregesetzte, gemischte kondensation des Oxalesters mit zwei verschiedenen Ketonen // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1950. Bd 569. S. 17-28.
31. Schmitt V.J. Oxalester-Kondensationen II. ber die gemischte Kondensation des Oxalesters mit Essigester und Aceton // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1950. Bd 569. S. 28-32.
32. Кузнецов О.М., Востриков Н.С., Мифтахов М.С. Синтез метилового эфира 2-гидрокси-4-оксопент-2(Е)-еновой кислоты // Журнал органической химии. 1998. Т. 34. Вып. 6. С. 939.
33. Козьминых В.О., Козьминых Е.Н. Новые горизонты в изучении реакции Клайзена алкилметилкетонов с диэтилоксалатом // Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону. Материалы VIII-й региональной научно-технич. конф. Естеств. и точные науки. Технич. и прикладные науки. Ставрополь: изд-во СевКавГТУ, 2004. Том 1. С. 25.
34. Козьминых В.О., Фисенко Д.М. Разнообразие направлений реакции Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами и алкилоксамидами // Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону. Материалы IX-й региональной научно-технич. конф. Естеств. и точные науки. Технич. и прикладные науки. Ставрополь: изд-во СевКавГТУ, 2005. Том 1. С. 14-15.
35. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Фирганг С.И. Синтез и изучение особенностей строения этиловых эфиров 2,6,7-тригидрокси-4,9-диоксо-2,5,7-декатриеновой и 2-гидрокси-2-(3-гидрокси-4-метил-2,5-диоксо-3-циклопентенилиден)уксусной кислот // Вестник Ставропольского гос. ун-та. Ставрополь, 2005. Вып. 42. С. 8-13. – РЖ Химия. 2006. Вып. 14. С. 18. Реф. 06.14-19Ж.140.
36. Козьминых Е.Н., Козьминых В.О., Фирганг С.И. Синтез и изучение особенностей строения этилового эфира 2,6,7-тригидрокси-4,9-диоксо-2,5,7-декатриеновой кислоты // VIII-я Молодежная научная школа – конференция по органической химии. Тез. докл. Казань, 22-26 июня 2005 г. Казань, Казанский гос. ун-т: изд-во «Центр инновац. технол.», 2005. С. 275. – РЖ Химия. 2006. Вып. 6. С. 29. Реф. 06.06-19Е.178.
37. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Фирганг С.И. Эфиры 2,6,7-тригидрокси-4,9-диоксо-2,5,7-декатриеновой и 2-гидрокси-2-(3-гидрокси-4-метил-2,5-диоксо-3-циклопентенилиден)уксусной кислот: синтез и особенности строения // Журнал органической химии. 2006. Т. 42. Вып. 10. С. 1460-1463.
38. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Ноздрин И.Н. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений (обзор, часть 1) // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2007. Вып. 1. С. 124-133. – http://vestnik.osu.ru/2007_1/20.pdf
39. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений (обзор, часть 3) // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2007. Вып. 5 (69). С. 138-148. – http://vestnik.osu.ru/2007_5/24.pdf
40. Rinderknecht H., Ward J.L., Bergel F., Morrison A.L. Studies on antibiotics. 2. Bacteriological activity and possible mode of action of certain non-nitrogenous natural and synthetic antibiotics // Biochem. Journal. 1947. Vol. 41. P. 463-469. – www.biochemj.org/bj/041/0463/0410463.pdf
41. Гончаров В.И. Синтез, химические превращения биологически активных функционализированных (O,N)-гетеро-1,3-диенов и их кольчатых аналогов. Автореф. дис. ... доктора хим. наук (02.00.03 – органическая химия). Научные консультанты: доктор хим. наук, проф. Аксенов А.В., доктор хим. наук, проф. Козьминых В.О. Астрахань, 2007. 47 с.

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 Федерального агентства
по образованию РФ на 2009-2010 гг.