

Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Виноградов А.Н., Муковоз П.П.,
Щербаков Ю.В., Мозгунова Е.М., Голоцван А.В., Козьминых Е.Н.
ГОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»

**МЕТАЛЛОПРОИЗВОДНЫЕ p - π -ЭЛЕКТРОНОИЗБЫТОЧНЫХ
ПОЛИКАРБОНИЛЬНЫХ СИСТЕМ С СОЧЛЕНЕННЫМИ
 α - И β -ДИОКСОФРАГМЕНТАМИ.
СООБЩЕНИЕ 3. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛО(II)ХЕЛАТОВ
4-ОКСОЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ 2-ГИДРОКСИ-2-АЛКЕНОВЫХ КИСЛОТ**

Реакцией металлообмена в водных растворах с солями металлов(II) натриевых енолятов эфиров 4-оксопроизводных 2-гидрокси-2-алкеновых кислот (LNa), синтезированных конденсацией Клайзена метиленкарбонильных соединений (метилкетонов или этилацетата) с диэтилоксалатом в присутствии оснований, получены O,O' -координированные металл-1,3-дикетонатные комплексы – металл(II)хелаты (L_2Met) на основе оксоалкеноатных бидентатных лигандов. Обсуждаются особенности строения синтезированных β -дикетонатов. Приведены дополнительные к предыдущим статьям данные о получении, строении и свойствах металлопроизводных функционализированных 1,3-дикарбонильных анионов.

Dixi et animam levavi...
(Библия, кн. пророка Иезекииля, 33,9)

В предыдущем сообщении серии «Металлопроизводные p - π -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными α - и β -диоксофрагментами» [1] были представлены результаты работы по синтезу реакцией Клайзена и изучению строения натриевых енолятов эфиров 2-гидрокси-4-оксо-2-алкеновых и 2-гидрокси-2-бутендиовых кислот, а также 1,6-дизамещенных динатрий-1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диолятов и близких по структуре соединений. Полученные натрий-1,3-дикетонаты являются наиболее простыми представителями обширного класса активированных карбонильными акцепторами комплексных металл- β -дикетонатов – p - π -электроноизбыточных полиоксо систем со сближенными α - и β -диоксо звеньями [1, 2]. Доступные методы получения, непредсказуемые *a priori* особенности строения, уникальные физико-химические свойства и биологическая активность являются определяющим стимулом для изучения таких металл-поликарбонильных комплексов.

Настоящая статья посвящена синтезу и изучению строения некоторых бидентатных бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлов(II) L_2Met (1) [L – лиганд, Met – атом металла(II)] – перспективных шестичленных металлохелатов на основе хорошо известных 4-оксозамещенных 2-гидрокси-2-алкеноатных (ацилпируватных) лигандов LH (2) (рис. 1). Синтез и свойства таких лигандов, например производных 2-гидрокси-4-оксо-2-алкеновых кислот, и в ча-

стности эфиров (2а), обсуждались в обобщающих работах [3–6].

Химия оксалоацетатных лигандов, составляющих ряд комплексов (1: R = OAlk), – эфиров 2-гидрокси-2-бутендиовой (щавелевоуксусной) кислоты (2б) и их аналогов – представлена классическими примерами в разделе оксодикарбоновых кислот, и по этой теме имеется множество публикаций (см., например, издания [7–9]). Надеемся также, что нам удастся в обозримом будущем написать отдельный обзор по такому многообещающему классу оксалоацетильных структур, как кетипиновые кислоты и их ближайшие производные (3,4-дигидрокси-2,4-гексадиендиоаты) (3) (небольшая часть данных по этим соединениям была приведена в статье [10]).

По имеющимся данным и согласно современным представлениям, изложенным в обзоре [11], металлохелаты (1) представляют собой O,O' -координированные металл-1,3-дикетонатные комплексы из оксоалкеноатных бидентатных лигандов (2). Нами получены некоторые из них, и в основной части данной статьи обсуждаются особенности строения таких соединений.

После выхода двух серийных работ по металлокомплексам из активированных акцепторами 1,3-дикарбонильных соединений [1, 2] и при обсуждении материала настоящего исследования мы обнаружили несколько публикаций, посвященных данной теме, не упомянутых в предыдущих статьях. Кратко приводим некоторые новые данные, а также опубликованные

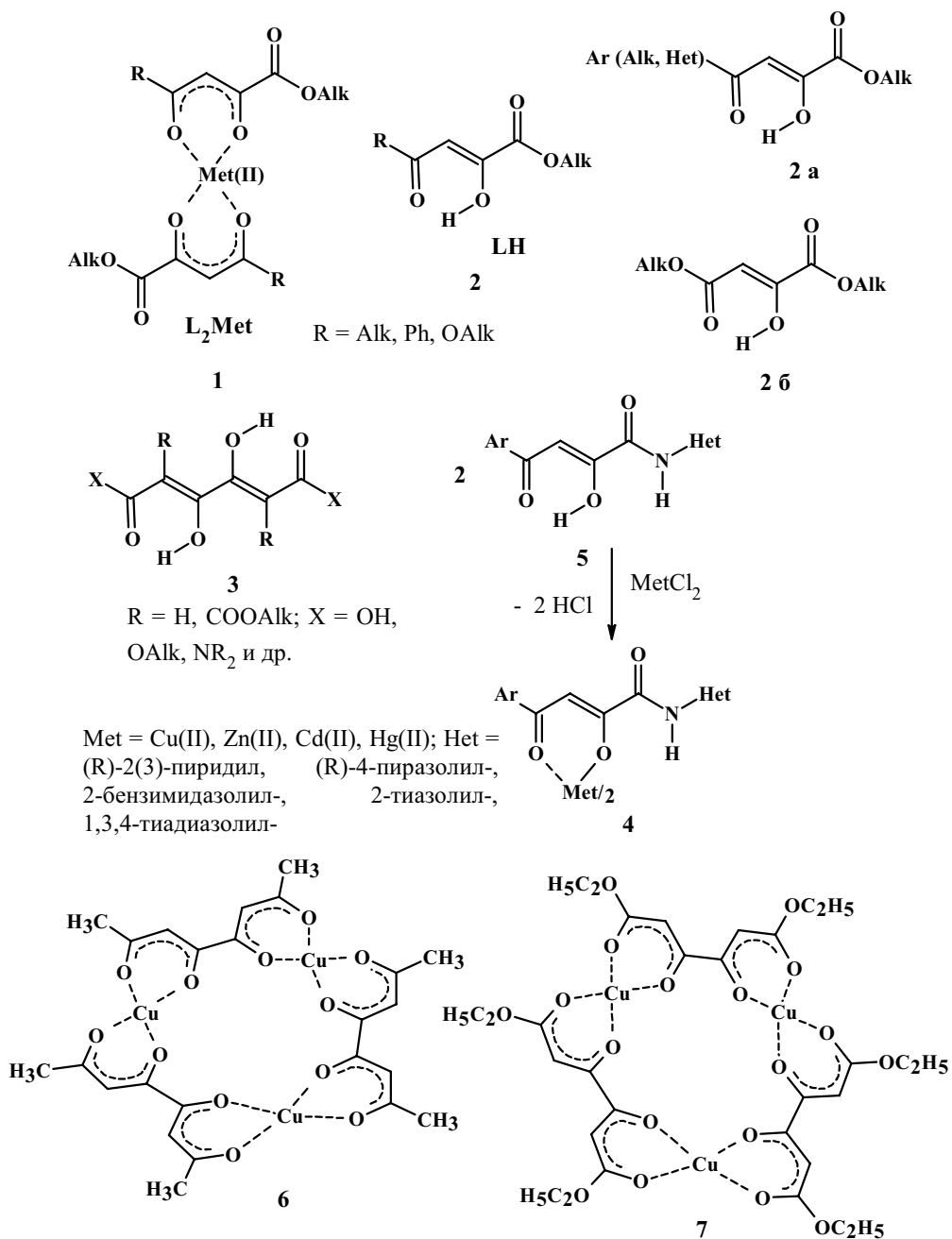


Рисунок 1. Представители гидроксид(оксо)алкеноатных лигандов и образованных на их основе бидентатных и гексадентатных металло(II)хелатов

в последнее время результаты собственных исследований.

Недавно сотрудниками пермских вузов была получена серия новых комплексных 1,3-дикетонатов – *бис*(4-арил-1-гетериламино-1-оксо-2,4-бутандионато)производные меди(II), цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) (4) – реакцией ряда гетериламидов (различных замещенных пиридил-, пиразолил-, бензимидазолил-, 1,3-тиазолил- и 1,3,4-тиадиазолиламидами) 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот (5) с хлоридами соответствующих металлов в среде этанола [12–18] (рис. 1). К сожалению, структура полученных веществ была представлена авторами лишь схематично, с такими же неточностями и бездоказательно, как и в статье [19], которая кратко обсуждалась в нашем предыдущем сообщении [1]. Так, координационная связь металл – кислород в статье [14] по непонятным причинам направлена к последнему атому (ион металла – донор?!), постулирована валентная связь C(2)-O-Met/2, но не доказано отсутствие альтернативно возможной связи C(4)-O-Met/2. Вывод о бидентатной O,O'-координации лигандов в комплексах также был сделан без доказательства. В работах [14, 18] был приведен весьма поверхностный анализ ИК-спектров комплексов, а данные спектров ЯМР ¹H почти не обсуждались (по-видимому, как малоинформативные: многие сигналы протонов далеко отстоящих друг от друга групп были неоправданно сведены в общие мультиплеты). Данные элементного анализа, в первую очередь металлов, в указанных публикациях отсутствуют. Тем не менее, практически важным результатом опубликованных исследований является обнаружение в рядах комплексов (4) противомикробной, противовоспалительной, анальгетической и гипогликемической активности, наиболее сильно выраженных у кадмиевых и цинковых хелатов с 2-пиридил-, 1,3-тиазолил-, бензимидазолил- и 1,3,4-тиадиазолиламидами лигандами [12, 13, 15–19].

В прошлом году нами были опубликованы краткие предварительные данные о получении и некоторых физико-химических свойствах моноядерных *металло*(II)-*бис*-хелатных комплексов на основе енольной формы этилбензоилпирувата (2: R = C₆H₅, Alk = C₂H₅) – сложноэфирного аналога лигандов (5) [20].

Интенсивное исследование металлокомплексов с поликарбонильными лигандами как

перспективных биологически активных веществ, молекулярных магнетиков и полифункциональных наноматериалов с заданными свойствами в настоящее время продолжается в рамках проекта №1.3.09 «Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков» Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 годы. Предварительно были сделаны расчеты возможности существования и условий пространственной стабилизации координационных комплексов на основе тетракарбонильных лигандов – полиядерных металакоронатов. Так, для смоделированных методом молекулярной механики нанокластеров с первичной моноструктурой макроциклического медного хелатного комплекса (6) (рис. 1) рассчитаны энергетические и спиновые характеристики структурных фрагментов пространственной упаковки, оптимизирована геометрия молекулы мономера (6) в квартетном и дублетном состояниях [21] (работа, поддержанная грантом РФФИ №07-03-00542а, руководитель – проф. Г.И. Кобзев). На конференции в Иваново в ноябре 2008 года нами были представлены новые сведения об архитектурном дизайне высокоспиновых полиядерных *металло*производных тетракарбонильных систем с вероятными ферро- и антиферромагнитными свойствами [22].

В литературном разделе предыдущего сообщения [1] особое внимание было обращено на интенсивное развитие современного направления супрамолекулярной координационной химии поли- и гетероядерных *металла*коронатов, *металло*производных геликатов, клатратов, криптатов, криптатоклатратов и других необычных по топологии хелатных комплексов металлов, их структурных ансамблей и координационных полимеров. Это направление, основателем которого является фактически профессор Р. Саальфранк из Университета в Эрлангене-Нюрнберге, отражено еще в двух основательных публикациях, которые мы ранее не упоминали. В работе [23], посвященной рационализации молекулярного дизайна при слабо предсказуемом по результату случайном подборе условий координационного синтеза, суммированы данные Р. Саальфранка и его коллег о металакриптатах, полученных комплексообразованием эфиров 3,4-дигидрокси-1,6-гександиовых кислот (3) с солями меди(II) или

железа(II/III). В новом очередном обзоре ежемесячного журнала «Chemical Reviews» за 2008 год [24] опубликованы приведенные в строгий систематический порядок новейшие сведения о трехядерных *металла*циклах. В частности, приводятся данные о равнобедренном треугольнике, образованном тремя атомами меди(II), комплекса (7) с таким же числом диэтилкетипинатных лигандов (3: R = H, X = OC₂H₅), связанных в 15-членном макроцикле [24]. Упрощенная структура соединения (7) без солевых аддендов представлена на рис. 1.

Известные к настоящему времени единичные примеры образования *металла*(I/II)хелатов на основе поликетидов с тремя карбонильными группами в ансамбле из двух хелатных колец и одной или двумя сопряженными с ними кислотной, сложноэфирной функциями или ацетоацетильным звеном (7) и (8) (рис. 2) обсуждались нами ранее в статьях [1, 2]. Химия таких систем совершенно не изучена, а их структура остается дискуссионной.

Следует отметить, что сравнительно больше информации опубликовано по синтезу, строению и некоторым физическим свойствам близких соединений (8), но более простых по структуре, не содержащих сочлененных с хелатным кольцом карбонильных акцепторных групп поликетонатов металлов. Так, получены, исследованы структура и некоторые свойства рядов моноядерных бидентатных бис-1,3-дикетонатов L₂Met (9), двухъядерных тетрадентатных бис-1,3,5-трикетонатов L₂Met₂ (10) и трехъядерных тетрадентатных трикетонатов L₂Met₃ (11), сформированных из трикарбонильных лигандов LH (12) [25–35] (рис. 2). Известны также трехъядерные (моно- и гетеро)ядерные гексадентатные тетракарбонильные *металла*(II/III)хелатные ансамбли – бис-1,3,5,7-тетракетонаты L₂Met₃ (13) на основе соответствующих тетраоксолигандов поликетидного типа LH (14) [36–38]. Сообщалось о проявлении значительного как ферромагнитного, так и антиферромагнитного межмолекулярного и внутримолекулярного обмена между ионами металлов у медных хелатов (10: R¹ = R² = Ar, Me; R³ = H; Met = Cu(II)) [27, 28], никелевых трикетонатов (11: R¹ = CF₃, R² = Me; Met = Ni(II); An = OH) [29], комплексов хрома (11: R¹ = R² = Ph; Met = Cr(III); An = OH) [30] и бис-тетракетонатов меди, никеля и кобальта (13: R¹ = R² = Ph; Met = Cu(II), Ni(II),

Co(II); X = 3(6) H₂O) [36]. Проведены подробные прикладные вольтамметрические и амперометрические исследования разнообразных медных(II) и никелевых(II) бис-1,3,5-трикетонатов (10) и их производных с некоторыми азотистыми лигандами [33–35].

Таким образом, представленные литературные данные подтверждают несомненную актуальность и надежность перспектив изучения химии и свойств *металло-β*-ди(поли)кетонатов. Интенсивное целенаправленное исследование как металлокомплексов, так и составляющих их поликарбонильных лигандов – молекулярных магнетиков, разнообразных полифункциональных наноматериалов и биологически активных веществ в настоящее время продолжается. Особое внимание предстоит уделить разработке новых способов получения поли- и гетероядерных металлохелатов, многокомпонентных и тандемных синтезов с их участием, изучению молекулярной структуры, физических и химических свойств, механизмов превращений этих координационных соединений, а также возможностей прикладного использования.

В настоящей статье описан метод получения и представлены данные по исследованию строения ряда моноядерных бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлов(II) общего строения L₂Met (1) (рис. 3). Заметим, что химические свойства бис-хелатов (1) и их аналогов мало изучены (см., например, работы [1, 2, 4, 39]). Известны, например, реакции переэтерификации металлохелатов (1) [4, 40, 41]. По нашим предварительным данным, эти соединения иначе реагируют с *BH*-нуклеофильными реагентами по сравнению с самими лигандами, и отдельные реакции протекают только в присутствии кислот. Иногда при действии сильных нуклеофилов на комплексы (1) наблюдается восстановление до свободного металла. Предварительно также отметим, что в отличие от нуклеофильных превращений взаимодействие бис-хелатов (1) с электрофильными реагентами протекает легко, в довольно мягких условиях, но с образованием сложных и трудно разделяемых смесей продуктов. В будущем мы планируем посвятить этим исследованиям особое внимание.

Целевые O,O'-координированные *металл*-1,3-дикетонатные комплексы – бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлы(II) (1a-т) – получены реакцией металлообмена в водных растворах с

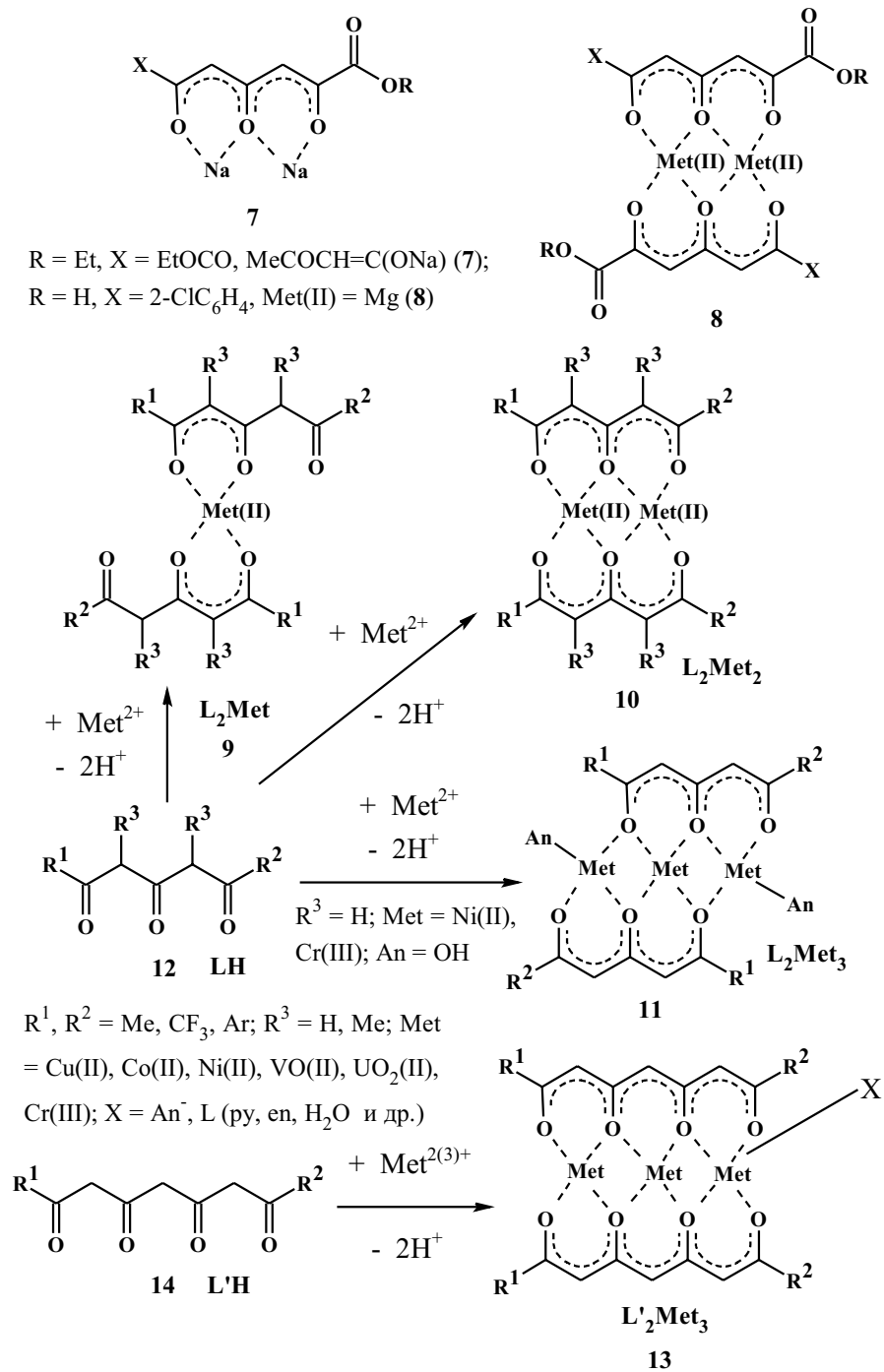


Рисунок 2. Синтез и строение металлокомплексов поликетидов, перспективных в координационном дизайне и прикладных физических исследованиях

солями металлов(II) (ацетатами или хлоридами) известных натриевых енолятов эфиров 4-оксопроизводных 2-гидрокси-2-алкеновых кислот (15а-ж) [1], синтезированных сложноэфирной конденсацией Клайзена эквимольных количеств метилкарбонильных соединений (метилкетонов или этилацетата) и диэтилоксалата в присутствии натрия или гидрида нитрия, или метилата натрия в метаноле (рис. 3).

Синтезированные комплексы (1а-т) представляют собой твердые, аморфные или мелко кристаллические бесцветные или желтые, оранжевые, желто-зеленоватые или зеленые вещества, достаточно устойчивые при хранении на воздухе. О растворимости соединений (1) будет отмечено ниже. Физико-химические характеристики хелатов (1а-т) представлены в таблице, для сравнения приведены литературные данные по синтезированным ранее веществам. Спектральные данные некоторых полученных

соединений (1) приведены в Экспериментальной химической части, а также обсуждаются далее в тексте настоящей работы.

Строение синтезированных *металлоксодикетонатов* (1а-т) в целом и их структурные особенности установлены с помощью ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии. Данные элементного анализа соединений (1) в основном согласуются с установленной для них структурой моноядерных бидентатных оксофункционализированных бис-1,3-дикетонатов L₂Met на основе одинаковых лигандов. В ряде случаев [у хелатов (1в), (1г) и (1д)] нами выделены гидратные комплексы L₂(L')Met (где L – органический лиганд, L' – вода). Проведено сравнение полученных металлохелатов (1а-т) с их структурными аналогами – Na-енолятами (15) [1].

Судя по спектральным данным, строение рассматриваемых *металлохелатов* (1а-т) не отличается таким же выраженным разнообразием

Таблица 1. Характеристики некоторых *металло*(II)хелатов (1а-т)

Соединение	Заместители			Т. пл., °С (растворитель) [лит. данные]	Выход, %	Брутто-формула (мол. масса)
	R	Alk	Met(II)			
1а	CH ₃	C ₂ H ₅	Cu	202–205; 207–208 [42], 197–198 (водн. Me ₂ CO) [43]	53; 64 [35]	C ₁₄ H ₁₈ O ₈ Cu (377,83)
1б	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cu	102–105; 126 (EtOH) [44], 145 (C ₆ H ₆) [45]	58	C ₁₆ H ₂₂ O ₈ Cu (405,89)
1в	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Co	122–125*; (EtOH) [46]**	52	C ₁₈ H ₂₆ O ₈ Co (429,33)
1г	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cu	133–136*; (AcOEt) [46]**	95	C ₁₈ H ₂₆ O ₈ Cu (433,94)
1д	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Zn	118–120*	30	C ₁₈ H ₂₆ O ₈ Zn (435,80)
1е	(CH ₃) ₂ C	C ₂ H ₅	Cu	165–168 (разл.); 162 (разл.) (Et ₂ O) [47]	26	C ₂₀ H ₃₀ O ₈ Cu (461,99)
1ж	(CH ₃) ₂ C	C ₂ H ₅	Ni	90–95	18	C ₂₀ H ₃₀ O ₈ Ni (457,14)
1з	(CH ₃) ₂ C	C ₂ H ₅	Zn	127–130 (разл.) (EtOH)	97	C ₂₀ H ₃₀ O ₈ Zn (463,86)
1и	C ₆ H ₅	CH ₃	Cu	240–241 [40]	–	C ₂₂ H ₁₈ O ₈ Cu (473,92)
1к	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Ba	230–232	58	C ₂₄ H ₂₂ O ₈ Ba (575,75)
1л	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Ca	117–120	81	C ₂₄ H ₂₂ O ₈ Ca (478,50)
1м	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Cd	134–135	80	C ₂₄ H ₂₂ O ₈ Cd (550,84)
1н	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Co	148–150 (EtOH)	70	C ₂₄ H ₂₂ O ₈ Co (497,36)
1о	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Cu	126–127 (C ₆ H ₆); [40, 48]**	42	C ₂₄ H ₂₂ O ₈ Cu (501,97)
1п	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Ni	141–142 (<i>i</i> -PrOH)	38	C ₂₄ H ₂₂ O ₈ Ni (497,12)
1р	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Zn	130–131 (EtOH)	43	C ₂₄ H ₂₂ O ₈ Zn (503,84)
1с***	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cu	167–170 (разл.) (C ₆ H ₆)	80	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₀ Cu (437,89)
1т***	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Ni	133–135 (AcOEt)	68	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₀ Ni (433,03)

* Гидрат (брутто-формулу устанавливали по безводному *металло*комплексу)

** По литературным данным: температуру плавления не определяли

*** Соединения получены совместно с М.С. Коробкиной, выполнявшей дипломную работу на кафедре химии ОГУ в 2007 г.

ем, которое мы наблюдали ранее у их предшественников – натрий-1,3-дикетонатов (15а-ж) [1]. Вероятно, это объясняется гораздо более «жестким» связыванием ионов металлов(II) с образованием кроме обычных ионных также довольно прочных $O(O')$ -*Met* координационных связей в комплексах (1), сравнительно слабо выраженных у натриевых енолятов (15). Известно, что особенностью структуры последних является присутствие как в твердой фазе, так и в растворах кроме натрий-хелатной также по крайней мере одной фиксированной 2-ОНа-формы с отчетливо локализованной кратной связью $C^2=C^3$ [1].

В определенной степени предположение о сравнительно более устойчивой координации кислород – металл в комплексах (1а-г), чем в енолятах (15), согласуется также и с тем фактом, что комплексы (1а-г) не растворимы в воде, т. е. практически не диссоциируют в водной среде. Многие из соединений (1) трудно растворимы также в большинстве органических растворителей (кроме специфически сольватирующих диметилсульфоксида и диметилформамида), не ионизированы и не сольватированы (рис. 3). Хорошо растворимые в воде еноляты (15) в значительной степени подвергаются гидролизу [1], а более устойчивые хелаты (1) в воде не гидролизуются.

Отметим, что в настоящее время затруднительно установить структуру соединений (1а-г) в твердом состоянии максимально достоверно, так как кристаллы этих соединений пока не удастся вырастить, и поэтому провести рентгеноструктурные исследования, к нашему сожалению, не представляется возможным.

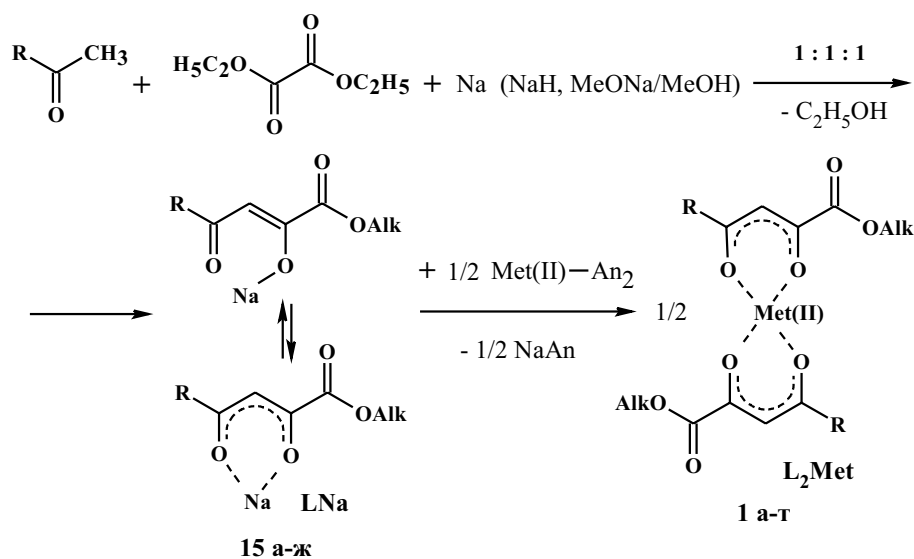
В большинстве ИК спектров полученных комплексов (1а-г) присутствует интенсивная полоса валентных колебаний сложноэфирной карбонильной группы $1722-1736\text{ см}^{-1}$, а также сильная широкая полоса колебаний групп $C-O-Met$ и $C-C$ металлохелатных колец $1595-1651\text{ см}^{-1}$. В спектре кадмиевого хелата (1м) полоса колебаний сложноэфирного карбонила значительно расширена ($1695-1722\text{ см}^{-1}$), что может быть обусловлено как межмолекулярными связями в упаковке кристалла, так и образованием слабо устойчивой пятичленной координацией атома кислорода карбонильной группы с атомом металла по типу структуры (16: R = Ph, Alk = Et, Met(II) = Cd) (рис. 3). Спектры хелатов (1в), (1г) и (1д) содержат полосы в широком

высокочастотном интервале $3306-3533\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям гидроксильной группы различной степени связанных молекул воды в гидратной структуре. ИК-спектры *металло*(II)хелатов (1) отличаются от спектров исходных натрий-енолятов (15) широкой неразделенной или неясно разделенной полосой хелатных колец. У сравниваемых соединений (15) обычно присутствуют более узкие отдельные парные полосы $1552-1615\text{ см}^{-1}$ и $1628-1637\text{ см}^{-1}$. Наличие одной широкой полосы в ИК-спектрах комплексов (1) свидетельствует о существенном влиянии выравненного по *металло*хелатным кольцам $p-\pi$ -сопряжения, возникающего в равновесных фрагментах $C^3=C^2(4)-O(Met) / C^3-C^2(4)=O(Met)$, а также подтверждает отсутствие стабилизированных региоизомерных *металлотропных* форм с локализованными связями $O(O')$ -*Met* в стандартных условиях съемки спектров.

Таким образом, форма и ширина хелатных полос в ИК-спектрах *металло*комплексов, по видимому, являются своеобразной характеристикой, отличительным признаком их прочности, «показателем стабилизации», а переход от исходных енолятов (15) к *металло*(II)хелатам (1) сопровождается возрастанием устойчивости комплексов.

В связи с предположением о стабилизации комплексов при переходе от натриевых оксоенолятов к *металл*(II)-1,3-дикетонатам можно также обнаружить определенные параллели, сравнивая спектры соединений (1) со спектрами довольно прочной диенольной *ОН*-хелатной формы 1,3,4,6-тетракетонов (3: R = H, X = Ag). Так, в ИК-области у модельных соединений (3) присутствует широкая неразделенная хелатная полоса в интервале $1580-1630\text{ см}^{-1}$ (см., например, обзоры [49, 50] и цитированные в них работы). Спектры комплексов (1), снятые в растворе хлороформа, существенно не отличаются от таковых в твердой фазе, что в противовес ситуации с енолятами (15) [1] дает основание предполагать отсутствие заметного влияния неполярного растворителя на вклад $p-\pi$ -делокализации в стабилизации колец *металло*хелатов.

Нами не отмечено заметного влияния *Met*-хелатного кольца соединений (1) на положение полосы валентных колебаний сложноэфирного карбонила по сравнению с нейтральными *ОН*-лигандами (иное явление мы наблюдали в



R = Me, Alk = Et (15а), Met(II) = Cu (1а); R = Alk = Et (15б), Met(II) = Cu (1б); R = *n*-Pr, Alk = Et (15в), Met(II) = Co (1в); R = *n*-Pr, Alk = Et, Met(II) = Cu (1г); R = *n*-Pr, Alk = Et, Met(II) = Zn (1д); R = Me₃C, Alk = Et (15г), Met(II) = Cu (1е); R = Me₃C, Alk = Et, Met(II) = Ni (1ж); R = Me₃C, Alk = Et, Met(II) = Zn (1з); R = Ph, Alk = Me (15д), Met(II) = Cu (1и); R = Ph, Alk = Et (15е), Met(II) = Ba (1к); R = Ph, Alk = Et, Met(II) = Ca (1л); R = Ph, Alk = Et, Met(II) = Cd (1м); R = Ph, Alk = Et, Met(II) = Co (1н); R = Ph, Alk = Et, Met(II) = Cu (1о); R = Ph, Alk = Et, Met(II) = Ni (1п); R = Ph, Alk = Et, Met(II) = Zn (1р); R = EtO, Alk = Et (15ж), Met(II) = Cu (1с); R = EtO, Alk = Et, Met(II) = Ni (1г); An = CH₃COO, Cl

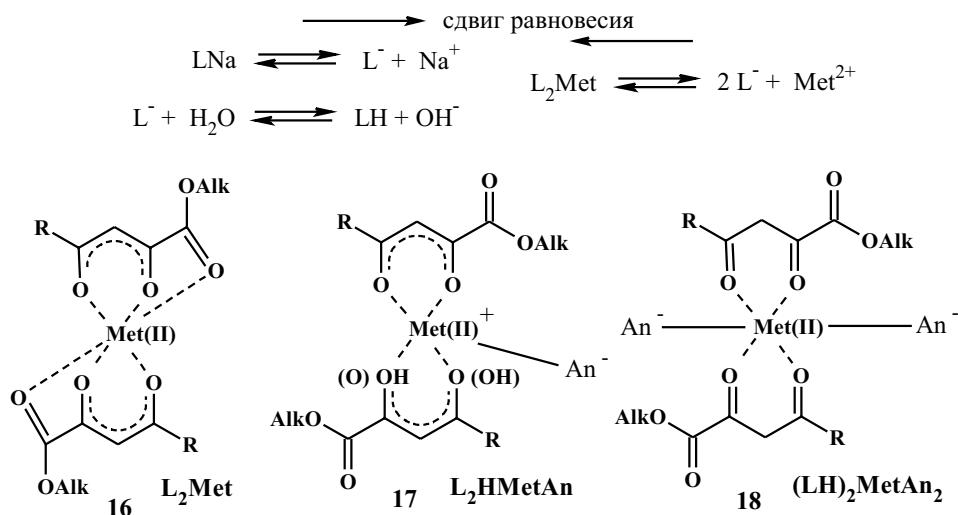


Рисунок 3. Синтез бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлов(II) L₂Met (1а-г), равновесия в водных растворах комплексов и альтернативные структуры металло(II)хелатов

ИК-спектрах натрий-енолятов (15) [1], снятых в твердой фазе и в растворах), что может объясняться выведением карбонильной группы COOAlk из плоскости максимального сопряжения с хелатным кольцом. Причины этого явления пока не вполне понятны. Для сравнения укажем также, что полосы поглощения сложноэфирных карбонильных групп $1685\text{-}1714\text{ см}^{-1}$ и $1705\text{-}1746\text{ см}^{-1}$ в спектрах исходных енолятов (15) (разделенные полосы у 4-ONa и 2-ONa-изомеров 4-алкильных производных и более или менее широкие сплошные полосы у 4-арилзамещенных) [1] находятся в близкой по частоте области с аналогичной полосой комплексов (1), отличаясь у последних лишь нераздельностью и небольшим высокочастотным смещением. Это вновь подтверждает отсутствие металлотропных региоизомеров в спектрах хелатов (1) в отличие от спектров енолятов (15) [1] и сравнительно большую локализованность *p-π*-сопряжения, ограниченно «размазанного» только по двум осесимметричным хелатным кольцам и не распространяющегося на соседние карбонильные группы сложного эфира.

Наличие в ИК-спектрах довольно узкой одинарной полосы сложноэфирной карбонильной группы, неразделенность хелатного поглощения и отсутствие енольных гидроксильных групп возможного свободно координированного нейтрального *ОН*-лиганда подтверждают предполагаемую симметрию лигандных звеньев в молекуле и позволяют с уверенностью отказаться от альтернативной структуры соединений L_2HMetAn (17) (рис. 3). Отсутствие в спектрах характеристической частоты карбонильной группы вероятного ацетатного аниона (при использовании в реакции ацетатов металлов) или, по данным качественного элементного анализа, хлорид-ионов дает возможность отвергнуть структуры соединений (17: $\text{An} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, Cl^-) и осесимметричных аддуктов $(\text{LH})_2\text{MetAn}_2$ (18: $\text{An} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, Cl^-) (рис. 3). В ИК-спектрах последних также должны были бы присутствовать по крайней мере две (еще вероятнее – три) более или менее резко различающиеся полосы карбонильных групп, что в реальных условиях не отмечено.

В спектрах ЯМР ^1H металло(II)хелатов (1а-г), записанных в растворе дейтерохлороформа или, при недостаточной растворимости, в $\text{DMSO-}d_6$, кроме набора стандартных сигна-

лов протонсодержащих групп заместителей при хелатных кольцах (сложноэфирного звена, алкильных радикалов или фенильного фрагмента) присутствует характеристический маркерный сигнал, соответствующий двум протонам метиновых групп C^3H двух шестичленных хелатов (при дальнейшем обсуждении спектров мы позволим себе не упоминать очевидное дублирование одноименных сигналов в симметричной молекуле). Магнитная эквивалентность последних в большинстве спектров [например, соединений (1з), (1к), (1л), (1р)] свидетельствует об осесимметричном строении комплексов (1) и позволяет отвергнуть возможную структуру (17) с различающимися лигандами: нейтральным *ЛН* и 1,3-дикетонатным анионом L^- (рис. 3). Отсутствие в спектрах сигналов метиленовых протонов C^2H_2 вероятной альтернативной структуры (18) позволяет отказаться также и от нее.

Спектры ЯМР ^1H немагнитных комплексов: кальциевого (1л), бариевого (1к: данные приведены только для преобладающего (*Z*)-изомера) и цинковых хелатов (1з), (1р) – характеризуются отчетливым рисунком всех сигналов с хорошо сопоставимой интегральной интенсивностью, а также легко определяемой мультиплетностью сигналов и классическими значениями констант спин-спинового взаимодействия соответствующих взаимно расщепляемых протонов этокси-групп сложноэфирных фрагментов. Взятый за основу в расчетах и сопоставлениях маркерный синглет хелатного метинового протона C^3H в спектрах этих соединений находится в области 6,23-6,60 м.д. Этот сигнал проявляет достаточно высокую подвижность в спектрах, и по его расположению можно судить об особенностях строения вещества. Как и следовало заранее предполагать, сигнал метинового протона в спектрах таких комплексов, снятых в диметилсульфоксиде- d_6 , смещен приблизительно на 0,3-0,4 м.д. в область более слабого поля, и это связано со специфической сольватацией. Таким образом, в изученных спектрах соединений (1л), (1з) и (1р) лиганды в металлохелате имеют ожидаемую (*Z*)-конфигурацию, что не противоречит нашему опыту и хорошо согласуется с литературными данными (см., например, работы [1, 2, 4–6]). Уже по предварительным результатам можно заметить, что влияние металлов различных групп в структуре немагнитных хелатов (1) на положение сигнала маркерного протона является

незначительным. Так, в спектрах ЯМР ^1H кальциевого хелата (1л) и цинкового дикетоната (1р) в ДМСО- d_6 , образованных на основе одного и того же анион-лиганда L (R = Ph, Alk = Et), положение метиновых синглетов очень мало различается – всего на 0,06 м.д. У нас есть основания считать, что аналогичное сходство имеют и другие подобные комплексы. Причина этого явления пока не совсем ясна, хотя следует полагать, что основным фактором, определяющим расположение маркерных сигналов метиновых протонов в спектрах немагнитных комплексов, служит структура координированного СН-лиганда и характер связывания в хелате, но не ядро металла.

Альтернативная (E)-конфигурация комплексов, как менее энергетически выгодная, реализуется редко и, скорее, является исключением в структурах бидентатных моноядерных металл-1,3-дикетонатов. Так, в спектре бариевого 1,3-дикетоната (1к) кроме сигнала протона δ ^3H 6,51 м.д. количественно преобладающего (Z)-изомера мы неожиданно обнаружили еще два синглета минорных метиновых протонов δ ^3H 5,17 м.д. и δ ^3H 5,28 м.д., которые отнесли к близким (E')-2-ОВа и (E'')-4-ОВа-изомерным формам (см. Экспериментальную химическую часть). Так как в ряду Met-хелатов (1) такой отклоняющийся результат выявлен пока единично, делать какие-либо умозаключения по этому поводу преждевременно. Заметим, что во многих спектрах ЯМР ^1H енолятов (15), изученных нами и известных по литературным данным, присутствуют как преобладающий (Z)-изомер, так и (E)-изомер [1, 51].

Отметим, что перечисленные немагнитные металлохелаты, дающие прекрасные на вид и легко интерпретируемые спектры, оказываются, к сожалению, мало интересными для специалистов по молекулярному магнетизму. Вместе с тем проводимые в настоящее время биологические испытания этих соединений (изучение противомикробной активности, исследование влияния на физиологию и биохимию клеток куриных эмбрионов) позволяют предполагать возможность их использования также и в другой прикладной области.

Среди комплексов (1), заведомо обладающих магнитными свойствами, немного подробнее остановимся на оксодикетонатах меди(II) (1а), (1о) и (1с). Мультиплетность сигналов

протоносодержащих групп в спектрах ЯМР ^1H этих соединений определить невозможно вследствие их значительного расширения, а интегральная интенсивность пиков взаимно не согласуется. Уширенные сигналы протонов метильных групп ацетильного и сложноэфирного фрагментов в спектре соединения (1а) не разделены и накладываются друг на друга. Уширенные сигналы маркерных метиновых протонов в спектрах медных хелатов разбросаны почти по всей шкале значений химических сдвигов: от области необычно сильного экранирования: δ ^3H -1,22 м.д. (CDCl_3) и δ ^3H -0,29 м.д. (ДМСО- d_6) у соединения (1а) до величины значительного дезэкранирования: δ ^3H +10,28 м.д. (CDCl_3) у соединения (1с). Геометрическую конфигурацию комплексов (1а), (1о) и (1с) определить на основании спектров ЯМР ^1H не представляется возможным. Такое неожиданное поведение соединений обусловлено выраженным воздействием медного ядра хелатных комплексов на электромагнитное поле. Это воздействие проявляется неоднозначно, но в отчетливой зависимости от структуры лиганда и характера его координации. На более разнообразных примерах нам предстоит в будущем решить очень непростую задачу: попытаться выяснить закономерности такого влияния.

Таким образом, представленные нами экспериментальные результаты по синтезу и изучению строения некоторых оксопроизводных металл(II)-1,3-дикетонатов вновь подтверждают перспективность исследований в этой области синтетической органической, структурной и координационной химии. О практической значимости этих объектов исследований свидетельствуют также данные по выраженной противомикробной активности ряда металлохелатов (1) в отношении штаммов золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* и кишечной палочки *Escherichia coli*, которые будут представлены в отдельной работе.

Авторы выражают признательность профессорам В.Л. Бердинскому, Р.Б. Моргунову и Г.И. Кобзеву за помощь и постоянные консультации по структуре и свойствам моно-, поли- и гетероядерных координационных металлокомплексов – потенциальных молекулярных магнетиков, а также профессору Д.Г. Дерябину и доценту А.Н. Сизенцову за проведение микробиологических исследований.

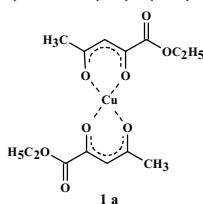
Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры полученных соединений (1) записаны на спектрофотометре «Инфралюм ФТ-02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H хелатов (1) получены на приборах «Bruker DRX-500» (500,13 МГц) и «MERCURYplus-300» (300,05 МГц) в дейтерохлороформе и ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС) или гексаметилдисилоксан (ГМДС). Данные элементного анализа синтезированных соединений (1) соответствуют расчетным значениям. Протекание реакций контролировали, а индивидуальность полученных веществ подтверждали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол – эфир – ацетон, 10:9:1, хроматограммы проявляли парами иода. Константы синтезированных *металло*(II)хелатов (1а-г) представлены в таблице. Исходные реагенты – натрий-1,3-дикетонаты (15) – получены по методу, описанному в работе [1].

Синтез бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлов(II) (1а-г). Общая методика. К раствору 2,0 ммоль натриевых енолятов эфиров 4-оксопроизводных 2-гидрокси-2-алкеновых кислот (15а-ж) в 30-50 мл воды добавляют при перемешивании раствор 1,0 ммоль ацетатов или хлоридов соответствующих металлов (кальция, бария, цинка, кадмия, меди, кобальта или никеля) в 30-50 мл воды. Через 1-2 часа выпавший осадок отфильтровывают, полученный хелат промывают этилацетатом или перекристаллизовывают из бензола, этанола, *изо*-пропанола или этилацетата. Получают целевые бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлы(II) (1а-г) (см. рис. 3 и табл. с характеристиками синтезированных соединений).

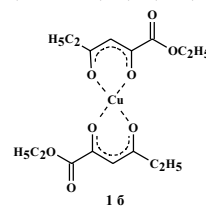
Исходные еноляты (15а-ж) синтезированы сложноэфирной конденсацией Клайзена эквимолярных количеств метилкетонов или этилацетата и диэтилоксалата в присутствии натрия или гидрида нитрия в толуоле, бензоле или ксилоле, или метилата натрия в метаноле (общие и частные методики синтеза представлены в статье [1]).

Бис(1-оксо-1-этокси-2,4-пентандионато)медь(II) (1а).



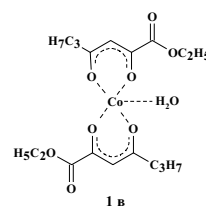
ИК-спектр, η, см⁻¹ (тв.): 1736 (COOC₂H₅) (по литературным данным 1730 см⁻¹ [43]), 1647, 1598-1623 (Cu-хелат), 1518, 1465, 1362. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): -1,22 уш. с (2H, 2C³H), 1,42 уш. с (12H, 2C⁵H₃, 2COOCH₂CH₃), 3,67 уш. с (4H, 2COOCH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (ДМСО-*d*₆): -0,29 уш. с (2H, 2C³H), 1,31 уш. с (12H, 2C⁵H₃, 2COOCH₂CH₃), 3,56 уш. с (4H, 2COOCH₂CH₃). Сигналы двух метиновых протонов C³H очень сильно экранированы, находятся в необычно высоком поле и имеют отрицательные значения химических сдвигов. Уширенные сигналы протонов метильных групп ацетильных и сложноэфирных звеньев не разделены и накладываются друг на друга. Мультиплетность сигналов протонсодержащих групп не определена вследствие их значительного расширения. Интегральная интенсивность пиков не согласуется друг с другом. Это обусловлено выраженными магнитными свойствами атома меди.

Бис(1-оксо-1-этокси-2,4-гександионато)медь(II) (1б).



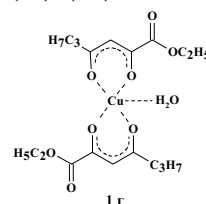
ИК-спектр, ν, см⁻¹ (тв.): 1730 (COOC₂H₅), 1651, 1581-1609 (Cu-хелат), 1516, 1446, 1367.

Гидрат бис(1-оксо-1-этокси-2,4-гептандионато)кобальта(II) (1в).



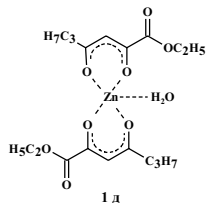
ИК-спектр, ν, см⁻¹ (тв.): 3395-3450 (ОН гидрата), 1730 (COOC₂H₅), 1656, 1599-1619 (Co-хелат), 1506, 1413.

Гидрат бис(1-оксо-1-этокси-2,4-гептандионато)меди(II) (1г).



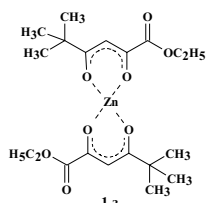
ИК-спектр, ν , см^{-1} (тв.): 3533, 3492 (ОН гидрата), 1733 (COOC_2H_5), 1641, 1596-1620 (Cu-хелат), 1518, 1408.

Гидрат бис(1-оксо-1-этокси-2,4-гептандионато)цинка(II) (1д).



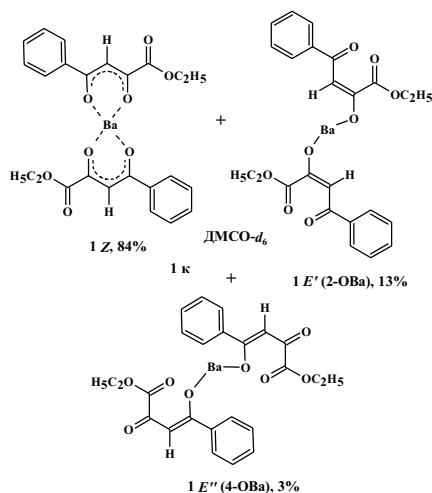
ИК-спектр, ν , см^{-1} (тв.): 3306-3425 (ОН гидрата), 1728 (COOC_2H_5), 1656, 1602-1623 (Zn-хелат), 1503, 1416.

Бис(5,5-диметил-1-оксо-1-этокси-2,4-гександионато)цинка(II) (1з).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,09 с (18H, $2(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1,20 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,2 Гц), 4,10 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,2 Гц), 6,23 с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$). Сигналы всех протонсодержащих групп отчетливые, не расширены, мультиплетность сигналов легко определяется.

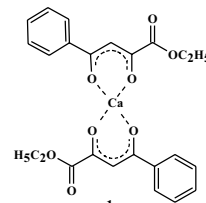
Бис(1-оксо-4-фенил-1-этокси-2,4-бутандионато)барий(II) (1к).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMFSO}-d_6$): 1,05 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, E'' -изомер), 1,15 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, E' -изомер), 1,26 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 6,9 Гц, Z -изомер), 3,95 кв (4H,

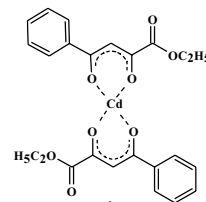
$2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, E'' -изомер, 3%), 4,05 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, E' -изомер, 13%), 4,22 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 6,9 Гц, Z -изомер, 84%), 5,17 с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$, E'' -изомер), 5,28 с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$, E' -изомер), 6,51 с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$, Z -изомер), 7,32 и 7,69 группа уширенных сигналов (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, E' - и E'' -изомеры), 7,44 м и 7,84 два д (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, Z -изомер). Таким образом, в спектре присутствуют сигналы преобладающего (Z)-изомера и минорных компонентов, которым мы придаем структуру (E')- и (E'')- изомеров. Последние характеризуются слабо выраженными, но отчетливо сближенными сигналами протонсодержащих групп, отстоящими друг от друга в среднем на 0,1 м.д.

Бис(1-оксо-4-фенил-1-этокси-2,4-бутандионато)кальций(II) (1л).



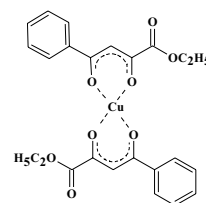
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMFSO}-d_6$): 1,26 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 6,9 Гц), 4,18 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 6,9 Гц), 6,54 с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$), 7,43 м, 7,85 два д (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Сигналы вероятных (E)-изомеров [по аналогии с бариевым комплексом (1к)] в спектре не обнаружены.

Бис(1-оксо-4-фенил-1-этокси-2,4-бутандионато)кадмий(II) (1м).



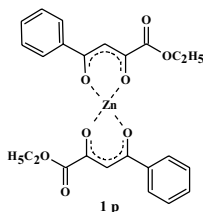
ИК-спектр, ν , см^{-1} (тв.): 1695-1722 уш. (COOC_2H_5), 1596-1624 (Cd-хелат), 1574, 1518, 1303, 1268, 1237, 1154, 1097, 1077, 1062, 1014, 998, 972, 949, 861, 769, 735, 715, 687, 640.

Бис(1-оксо-4-фенил-1-этокси-2,4-бутандионато)медь(II) (1о).



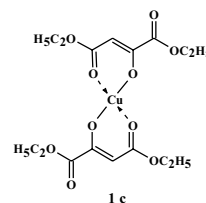
ИК-спектр, ν , см^{-1} (тв.): 1729 (COOC_2H_5), 1595-1612 (Cu-хелат), 1567, 1521, 1304, 1284, 1241, 1168, 1153, 1101, 1022, 998, 973, 899, 842, 807, 772, 720, 704. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,49 уш. с (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3,89 уш. с (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 7,47-8,20 уш. м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 10,28 уш. с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$). Сигналы двух метиновых протонов C^3H очень сильно дезэкранированы, находятся в необычно слабом поле. Мультиплетность сигналов протонсодержащих групп определить затруднительно вследствие их значительного расширения, интегральная интенсивность сигналов взаимно не согласуется. Это обусловлено выраженными магнитными свойствами атома меди.

Бис(1-оксо-4-фенил-1-этокси-2,4-бутандионато)цинк(II) (1р).



ИК-спектр, ν , см^{-1} (тв.): 1728 (COOC_2H_5), 1598-1618 (Zn-хелат), 1576, 1519, 1304, 1277, 1253, 1194, 1169, 1114, 1099, 1083, 1066, 1017, 1000, 972, 955, 924, 872, 864, 840, 827, 770, 752, 702, 681. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 1,31 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,2 Гц), 4,25 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,2 Гц), 6,60 с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$), 7,51 м, 7,88 два д (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Сигналы вероятных (E)-изомеров [по аналогии с бариевым комплексом (1к)] в спектре не обнаружены.

Бис(1,4-диэтокси-1-оксо-2,4-бутандионато)медь(II) (1с).



ИК-спектр, ν , см^{-1} (тв.): 1735, 1724 (COOC_2H_5), 1606-1639 (Cu-хелат), 1552, 1526, 1372, 1288, 1262, 1241, 1140, 1125, 1047, 1021, 1005, 956, 865, 821, 781. ИК-спектр, ν , см^{-1} (CHCl_3): 1736, 1726 (COOC_2H_5), 1601-1620 (Cu-хелат), 1536, 1478, 1370, 1285, 1218, 1135, 1095, 1041, 953, 928, 850, 778, 735. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,35 уш. с (12H, $4\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2,77 уш. с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$), 3,81 уш. с (8H, $4\text{COOCH}_2\text{CH}_3$). ИК-спектры медного комплекса (1с), снятые в пасте кристаллов вещества в масле и в растворе хлороформа, практически идентичны. Это позволяет предполагать одинаковое строение соединения как в твердом состоянии, так и в растворах. Сигналы двух метиновых протонов C^3H в спектре ЯМР ^1H соединения (1с) довольно сильно экранированы, находятся в высокочастотном поле. Мультиплетность сигналов протонсодержащих групп не определяется из-за их значительного расширения, интегральная интенсивность пиков взаимно не согласуется. Это обусловлено выраженными магнитными свойствами атома меди. Геометрическую конфигурацию комплекса (1с) определить на основании спектра ЯМР ^1H затруднительно.

Список использованной литературы:

1. 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. Металлопроизводные р-π-электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными α- и β-диоксофрагментами. Сообщение 2. Синтез и строение натриевых енолятов оксопроизводных 1,3-дикарбонильных соединений // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2009. Вып. 1 (95). С. 81-94 (пагинация приведена по корректуре).
2. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Муковоз П.П., Виноградов А.Н., Карманова О.Г., Козьминых Е.Н. Металлопроизводные р-π-электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными β- и в-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
3. Сараева Р.Ф. Взаимодействие эфиров α-, γ-дикетокислот с аминсоединениями. Дис. ... канд. хим. наук. Пермь: Пермский фармацевтический институт, 1973. 140 с.
4. Перевалов С.Г., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. (Гет)ароилпировиноградные кислоты и их производные как перспективные «строительные блоки» для органического синтеза // Успехи химии. 2001. Т. 70. Вып. 11. С. 1039-1058.
5. Козьминых В.О., Козьминых Е.Н. Синтез, строение и биологическая активность ацилпировиноградных кислот и их 2-иминопроизводных (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т. 38. Вып. 2. С. 10-20.
6. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Ноздрин И.Н. Конденсация Клайзена метилкетонс 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
7. Houser C.R., Hudson B.E. The acetoacetic ester condensation and certain related reactions // Organic Reactions. Vol. 1. Ed. Adams R. New York: John Wiley & Sons Inc., London: Chapman & Hall Ltd. Publ., 1942. P. 266-302. – http://www.sciencemadness.org/library/books/organic_reactions_v1.pdf

8. Краткая химическая энциклопедия. Т. 5. Под ред. И.Л. Кнунянца. Москва: изд-во «Советская энциклопедия», 1967. С. 907-908.
9. Общая органическая химия. Т. 4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора. Перевод с англ. Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. Москва: изд-во «Химия», 1983. 728 с.
10. 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
11. Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю., Васильченко И.С., Анпилова Е.Л., Гарновский А.Д. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β-дикетонатов и их структурных аналогов // Успехи химии. 2004. Т. 73. Вып. 8. С. 797-813.
12. Pulina N.A., Mokin P.A., Yacenko K.V. Synthesis, antiinflammatory and antibacterial activity of a series of novel metal-organic complexes // Fundamental Pharmacology and Pharmacy – Clinical Practice. 2-nd Russian-Chinese International Scientific Conference on Pharmacology, 25-27 September. 2006. Abstracts. Perm: Perm State Pharmaceutical Academy, 2006. P. 134.
13. Мокин П.А., Собин Ф.В. Поиск новых биологически активных соединений в ряду производных 1,3,4-гиадиазола // Медицина в Кузбассе. Рецензируемый науч.-практ. журнал. 2007. Спецвыпуск 2. Проблемы медицины и биологии. Материалы межрегион. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов. Кемерово: изд-во «Медицина и Просвещение», 2007. С. 129. – www.medpressa.kuzdrav.ru
14. Пулина Н.А., Залесов В.В., Мокин П.А. Взаимодействие гетериламидов 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот с хлоридами двухвалентных металлов // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14. Вып. 3. С. 52-56.
15. Мокин П.А. Синтез, свойства, биологическая активность N-гетериламидов β-оксокислот и продуктов их химических превращений. Автореф. дис. ... канд. фармацевтических наук. Пермь: Пермская гос. фармацевтическая академия, 2007. 22 с.
16. Пулина Н.А., Мокин П.А., Юшков В.В., Залесов В.В., Одегова Т.Ф., Томилов М.В., Яценко К.В. Синтез и антимикробная активность комплексных соединений на основе N-гетериламидов 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42. Вып. 7. С. 14-16.
17. Пулина Н.А., Юшков В.В., Мокин П.А., Залесов В.В., Яценко К.В. Патент РФ 2342364 (2007). Бис{3-фенил-1-[N-(3-пиридил)карбоксамидо]-1,3-пропандионато}кадмий, обладающий противовоспалительной активностью // Бюллетень изобретений. 2008. №36. – http://www.fips.ru/invb/36_08/doc/-runwc1/000/000/002/342/364/document.pdf
18. Пулина Н.А. Синтез соединений на основе химических превращений производных β-оксокарбоновых и их биологическая активность. Автореф. дис. ... доктора фармацевтических наук. Пермь: Пермская гос. фармацевтическая академия, 2009. 43 с.
19. 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 β-оксокислот в синтезе биологически активных соединений // Вестник Пермской гос. фармацевтической академии. Науч.-практ. журнал. Пермь, 2007. Вып. 2. С. 89-92.
20. Кириллова Е.А., Голоцван А.В., Козьминых В.О., Макаров А.Г., Курдакова С.В. Получение и свойства металла(II)-хелатных комплексов на основе этилбензоилпирувата // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. Тез. докл. III-й Региональной конф. молодых ученых. Иваново, 18-21 ноября 2008 г. Иваново, 2008. С. 36-37.
21. Урваев Д.Г., Кобзев Г.И., Храмова В.Е., Муковоз П.П., Кириллова Е.А. Наноструктуры хелатных комплексов меди(II) [C₂₄H₂₄O₁₂Cu₂]_n // Высокореакционные интермедиаы химических реакций. II Всероссийская конференция-школа ChemInt2007. Программа и тезисы докладов. Астрахань: Астраханский гос. ун-т; Москва: Ин-т органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 2007. С. 54.
22. Муковоз П.П., Козьминых В.О., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л. Полиядерные металлопроизводные тетракарбонильных систем как потенциальные молекулярные магнетики // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. Тез. докл. III-й Региональной конф. молодых ученых. Иваново, 18-21 ноября 2008 г. Иваново, 2008. С. 49.
23. Saalfrank R.W., Uller E., Demleitner B., Bernt I. Synergistic effect of serendipity and rational design in supramolecular chemistry. – In the Book: Structure and Bonding. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2000. Vol. 96. P. 150-175.
24. Zangrando E., Casanova M., Alessio E. Trinuclear metallacycles: metallatriangles and much more // Chemical Reviews. 2008. Vol. 108. N 12. P. 4979-5013.
25. Sagara F., Kobayashi H., Ueno K. Copper complexes of heptan-2,4,6-triones // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1968. Vol. 41. N 1. P. 266.
26. Sagara F., Kobayashi H., Ueno K. Copper(II) chelates of 2,4,6-heptanetrione and its homologues // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1972. Vol. 45. N 3. P. 794-799.
27. Murtha D.P., Lintvedt R.L. Bis(1,3,5-triketonato)dycopper(II) chelates. Ferromagnetic and antiferromagnetic exchange between copper(II) ions // Inorganic Chemistry. 1970. Vol. 9. N 6. P. 1532-1535.
28. Heeg M.J., Mack J.L., Glick M.D., Lintvedt R.L. Comparison between d¹-d¹ and d⁹-d⁹ magnetic exchange in binuclear vanadyl and copper(II) 1,3,5-triketones. Crystal and molecular structure of Cu₂(DANA)₂(py)₂ // Inorganic Chemistry. 1981. Vol. 20. N 3. P. 833-839.
29. Long G.J., Lindner D., Lintvedt R.L., Guthrie J.W. Low temperature magnetic study of hexaaquadihydroxobis((1,1,1-trifluoro-2,4,6-heptanetrionato)trinicke(II), a linear trinuclear nickel(II) triketonate // Inorganic Chemistry. 1982. Vol. 21. N 4. P. 1431-1434.
30. Borer L.L., Horsma R., Rajan O.A., Sinn E. Magnetic studies of a linear chromium(III) trimer of a triketone // Inorganic Chemistry. 1986. Vol. 25. N 20. P. 3652-3654.
31. Lintvedt R.L., Heeg M.J., Ahmad N., Glick M.D. Uranyl complexes of β-polyketonates. Crystal and molecular structure of a mononuclear uranyl 1,3,5-triketonoate and a novel trinuclear uranyl 1,3,5-triketonoate with a trigonal-planar bridging oxide // Inorganic Chemistry. 1982. Vol. 21. N 6. P. 2350-2356.
32. Lintvedt R.L., Ranger G., Ceccarelli C. Synthesis and structure of binuclear chromium(III) complexes with unfolded diamine Schiff bases of 1,3,5-triketones. Molecular structure of tris[7,7'-(1,2-ethanediyldinitrilo)bis(2,2-dimethyl-3,5-octanedionato)(2-)]dichromium(III)-6-pyridine-1-water, Cr₂[(HPAA)₂en]₃·6py·H₂O // Inorganic Chemistry. 1985. Vol. 24. N 12. P. 1819-1821.
33. Lintvedt R.L., Ranger G., Kramer L.S. Cyclic voltammetric study of a series of related mono- and binuclear nickel complexes of β-di- and β-triketones and their diamine Schiff bases // Inorganic Chemistry. 1986. Vol. 25. N 15. P. 2635-2637.
34. Lintvedt R.L., Schoenfelner B.A., Rupp K.A. A chronoamperometric and cyclic voltammetric study of the sequential two-electron-transfer process induced in binuclear copper(II) 1,3,5-triketonoates by simple cations. Effect of cation variation and ligand substitution on the transfer of two electrons at very similar potentials // Inorganic Chemistry. 1986. Vol. 25. N 16. P. 2704-2707.

35. Zehetmair J.K., Lintvedt R.L. Effect of solvent on sequential two-electron transfer in bis(1,3,5-triketonato)dicopper(II) complexes // *Inorganic Chemistry*. 1990. Vol. 29. N 12. P. 2201-2204.
36. Andrejczyk B., Lintvedt R.L. Copper(II), nickel(II), and cobalt(II) chelates of 1,3,5,7-tetraketones. Characterization and preliminary magnetic studies on bi- and trinuclear chelates // *Journal of the American Chemical Society*. 1972. Vol. 94. N 24. P. 8633-8634.
37. Lintvedt R.L., Schoenfelner B.A., Ceccarelli C., Glick M.D. The first definite evidence for a new class of trinuclear metal complexes, the 1,3,5,7-tetraketones. Molecular structure of the heterotrinnuclear complex bis[1,7-diphenyl-1,3,5,7-heptanetetraonato(3-)]bis[dioxouranium(VI)]nickel(II) tetrapyridine-2-pyridine // *Inorganic Chemistry*. 1982. Vol. 21. N 5. P. 2113-2114.
38. Lintvedt R.L., Ranger G., Ceccarelli C. Reactions of coordinated β-polyketonate ligands. 1. Synthesis and structure of bis[1,7-diphenyl-1,3,4,5,7-heptanepentaonato(2-)]tetrakis(pyridine)dibalt(II) resulting from the oxidation of bis[1,7-diphenyl-1,3,5,7-heptanetetraonato(2-)]tetrakis(pyridine)dibalt(II) // *Inorganic Chemistry*. 1985. Vol. 24. N 4. P. 456-459.
39. Перевалов С.Г. Производные пентафторбензоилипроиноградной кислоты в синтезах фторсодержащих гетероциклических соединений. Автореф. дис.... канд. хим. наук. Екатеринбург: Уральский гос. технический ун-т, 2000. 22 с. – РЖ Химия. 2001. Вып. 9. С. 58. Реф. 01.09-19Ж.353Д.
40. Wislicenus W., Stoerber W. Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Salze schwacher Säuren // *Berichte*. 1902. Bd 35. N 1. S. 539-550. – Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Auflage. Die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Isocyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren. Berlin: Verlag von J. Springer, 1927. Bd. 10. S. 815.
41. Saloutin V.I., Kondrat'ev P.N., Skryabina Z.E. Transesterification of copper(II) β-ketoesterates and acylpyruvates with borneol // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 1993. Vol. 42. N 5. P. 858-860.
42. Michael A., Smith H.D. Die tertiären Amine als Reagentien zur Unterscheidung zwischen stabilen Enol- und Ketonderivaten // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1908. Bd 363. N 1. S. 36-63. – Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Auflage. Die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Berlin, 1921. Bd. 3. S. 748, 764.
43. Кондратьев П.Н., Скрябина З.Э., Салютин В.И., Рудая М.Н., Синицына Т.А., Пашкевич К.И. Конформационное строение эфиров фторированных ацилпроиноградных кислот // *Известия АН СССР. Серия химическая*. 1990. Вып. 6. С. 1410-1414.
44. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Auflage. Zweites Ergänzungswerk. Die Literatur von 1920-1929 umfassend. Berlin, 1942. Bd. 3. S. 465, 467.
45. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Auflage. Drittes Ergänzungswerk. Die Literatur von 1930-1949 umfassend. Berlin – Göttingen – Heidelberg, 1962. Bd. 3. Zweiter Teil. S. 1332, 1335, 1340, 1352.
46. Lapworth A., Hann A.C.O. CXLVI. – Derivatives of normal and iso-butyrylpyruvic acids // *Journal of the Chemical Society. Transactions*. 1902. Vol. 81. P. 1485-1491.
47. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Auflage. Erstes Ergänzungswerk. Die Literatur von 1910-1919 umfassend. Berlin, 1929. Bd. 3. S. 264.
48. Beyer C., Claisen L. Ueber die Einführung von Säureradicalen in Ketone // *Berichte*. 1887. Bd 20. N 2. S. 2178-2188. – <http://dx.doi.org/10.1002/cber.-18870200214>
49. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Козьминых Е.Н., Березина Е.С. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы и родственные структуры со сближенными α- и β-диоксофрагментами: синтез, строение, реакции с нуклеофилами и биологическая активность // *Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Материалы Первой Международной конф. «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов»*. Москва, 9-12 октября 2001 г. Москва: изд-во «Иридиум – пресс», 2001. Т. 1. С. 345-349.
50. 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
51. Maurin C., Bailly F., Cotellet 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.

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 «Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков» Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.