

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакцией металлообмена в водных растворах оксоенолятов натрия, синтезированных предварительно конденсацией Клайзена метилкетонов и диэтилоксалата в присутствии натрия, с солями металлов (II) синтезированы металлохелатные комплексы. Структура полученных соединений установлена спектральными методами анализа.

Ключевые слова: металлохелаты, конденсация Клайзена, оксоеноляты натрия, комплексообразование.

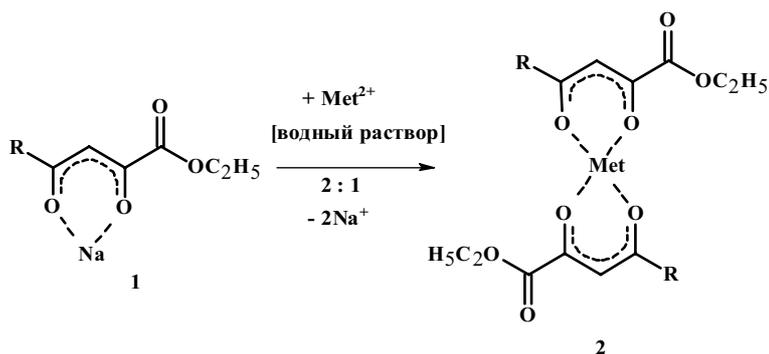
Химия металлохелатных комплексов является стремительно развивающейся областью, о чем свидетельствует многочисленное количество работ, приведенных в сообщении [1, с. 147–149].

В дополнение к неописанным ранее в работе [1, с. 135–147] металлохелатам приводим ряд соединений, полученных реакцией металлообмена в водных растворах 1-алкокси-1,4-диоксо-2-алкенолятов натрия (1) с солями бария, магния, кальция и цинка (схема 1, таблица 1, соединения 2а–д). Исходные оксоеноляты натрия (1) синтезированы конденсацией Клайзена эквимольных количеств метилкетонов и диэтилоксалата в присутствии натрия в неполярных средах. Подробная методика синтеза приведена в статье [2, с.135–136].

Структура синтезированных соединений (2а–д) подтверждена методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

ИК спектры комплексов (2а–д), записанные в пасте вазелинового

масла характеризуются наличием интенсивной полосы валентных колебаний сложноэфирной карбонильной группы 1733 см⁻¹, интенсивной уширенной полосы колебаний групп C-O-Met и C-C металлохелатных колец 1596–1620 см⁻¹, также присутствует полоса валентных колебаний ОН гидрата 3492, 3533 см⁻¹, кроме того имеется ряд полос внеплоскостных колебаний группы =CH 675–1005 см⁻¹.



R = CH₃ (2а), n-C₃H₇ (2б, в), n-C₄H₉ (2г, д);
Met = Ba (2а), Mg (2б, г), Ca (2в), Zn (2д).

Схема 1

Таблица 1. Характеристики бис (1-оксо-2,4-алкандионато)металлов(II) (2), полученных реакцией комплексообразования натриевых производных с солями металлов(II) в водных растворах при стандартных условиях

Соединение	Заместители		Т. пл. (разл.), °С	Брутто-формула (мол. масса)	Выход, %
	R	Met			
2а	CH ₃	Ba	120–122	C ₁₄ H ₁₈ O ₈ Ba (451,61)	30
2б	n-C ₃ H ₇	Mg	147–148	C ₁₈ H ₂₆ O ₈ Mg (394,70)	51
2в	n-C ₃ H ₇	Ca	99–100	C ₁₈ H ₂₆ O ₈ Ca (410,47)	53
2г	n-C ₄ H ₉	Mg	150–151	C ₂₀ H ₃₀ O ₈ Mg (422,75)	36
2д	n-C ₄ H ₉	Zn	121–122	C ₂₀ H ₃₀ O ₈ Zn (463,86)	26

В спектрах ЯМР ^1H бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлов(II) (2б–д) наблюдаются триплетные сигналы экранированных протонов групп CH_3 пропильного (для соединений 2б–в) и бутильного (для соединений 2г–д) фрагментов в сильной области 0,88–0,89 м.д. Триплетные сигналы метильных протонов сложноэфирных звеньев находятся при 1,27–1,28 м.д. Мультиплеты метиленовых групп CH_2 пропильного и бутильного фрагментов (соединения 2б–д) зафиксированы в области 1,34–1,52 м.д. Метильные протоны соединения 2а, не имеющие по соседству протонсодержащих групп проявляются на спектре в виде синглетного сигнала при 1,96 м.д. Протоны метиленовых групп алкильных фрагментов обнаружены в виде триплетов при 2,17–2,34 м.д. Квадруплетные сигналы в области 4,14–4,19 м.д. соответствуют протонам метиленовых групп CH_2 этокси-звеньев. В сильном поле при 5,69–5,86 м.д. зафиксированы синглетные сигналы метиновых протонов CH групп.

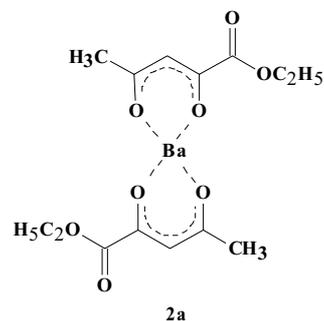
Металлохелатные комплексы представляют широкий интерес в связи с возможностью использования их в качестве полифункциональных материалов, биологически активных соединений, а также в качестве металлокомплексных катализаторов.

Экспериментальная химическая часть:

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре «Инфралюм ФТ-02» в пасте твёрдого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H соединений получены на приборе «MERCURYplus-300» (300,05 МГц) в растворе DMCO-d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Исходные реактивы перед использованием очищены перегонкой.

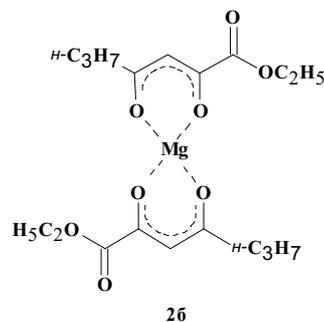
Синтез бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлов(II) (2а–д). Общая методика. К раствору 2,0 ммоль 1-алкокси-1,4-диоксо-2-алкенолятов (1) в 30–50 мл воды добавляют при перемешивании раствор 1,0 ммоль солей бария, магния, кальция или цинка в 30–50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, полученные металлохелаты (2а–д) перекристаллизовывают из этанола. Получают целевые бис(1-оксо-2,4-алкандионато)металлов(II) (2а–д), представляющие собой твёрдые, аморфные или мелко кристаллические бесцветные, жёлтые или оранжевые вещества.

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



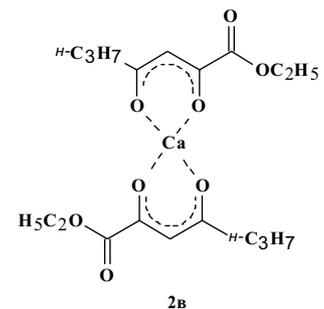
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (DMCO-d_6): 1,27 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 6,9 Гц), 1,96 с (6H, 2CH_3) 4,18 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 6,6 Гц), 5,69 с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$),

Бис(1-оксо-1-этокси-2,4-гептандионато)-магния (2б).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (DMCO-d_6): 0,88 т (6H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J 7,5 Гц), 1,27 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 6,9 Гц), 1,52 м (4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,14 т (4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J 6,9 Гц), 4,17 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 7,2 Гц), 5,82 с (2H, $2\text{C}^3\text{H}$).

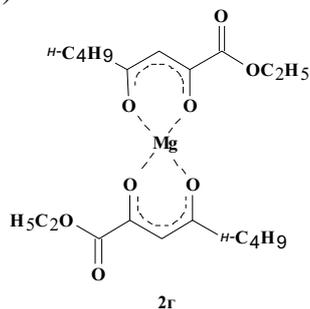
Бис(1-оксо-1-этокси-2,4-гептандионато)-кальция (2в).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (DMCO-d_6): 0,89 т (6H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J 7,2 Гц), 1,27 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, J 6,9 Гц), 1,54 м (4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),

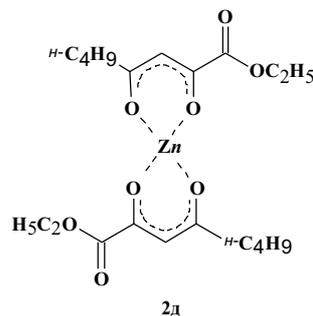
2,18 т (4Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃, J 6,3 Гц), 4,18 кв (4Н, 2СООСН₂СН₃, J 7,2 Гц), 5,82 с (2Н, 2С³Н).

Бис(1-оксо-1-этокси-2,4-октандионато)-магния (2г).



Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (ДМСО-*d*₆): 0,88 т (6Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃, J 6,9 Гц), 1,28 т (6Н, 2СООСН₂СН₃, J 7,2 Гц), 1,34 м (4Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃), 1,48 м (4Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃), 2,16 т (4Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃, J 7,2 Гц), 4,17 кв (4Н, 2СООСН₂СН₃, J 7,2 Гц), 5,82 с (2Н, 2С³Н).

Бис(1-оксо-1-этокси-2,4-октандионато)-цинка (2д).



Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (ДМСО-*d*₆): 0,89 т (6Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃, J 7,2 Гц), 1,28 т (6Н, 2СООСН₂СН₃, J 6,9 Гц), 1,36 м (4Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃), 1,51 м (4Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃), 2,34 т (4Н, 2СН₂СН₂СН₂СН₃, J 7,2 Гц), 4,19 кв (4Н, 2СООСН₂СН₃, J 6,9 Гц), 5,86 с (2Н, 2С³Н).

28.08.2013

Список литературы:

1. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Виноградов А.Н. и др. Металлопроизводные р-π-электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочленёнными α- и β-диоксофрагментами. Сообщение 3. Синтез и строение металло(II)хелатов 4-оксозамещённых эфиров 2-гидрокси-2-алкеновых // Вестник Оренбургского гос. ун-та. – 2009. – Вып. 4. – С. 135-149.
2. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А. и др. Металлопроизводные р-π-электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочленёнными α- и β-диоксофрагментами. Сообщение 2. Синтез и строение натриевых енолятов оксопроизводных 1,3-дикарбонильных соединений // Вестник Оренбургского гос. ун-та. – 2009. – Вып. 1 (95). – С. 128-140.

Сведения об авторах:

Кириллова Елена Александровна, старший преподаватель кафедры химии Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, e-mail: kea20072007@yandex.ru

Жадяев Андрей Викторович, студент химико-биологического факультета Оренбургского государственного университета

Козьминых Владислав Олегович, профессор кафедры химии Оренбургского государственного университета, доктор химических наук, e-mail: kvoncstu@yahoo.com 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. (3532) 372485

UDC 547.1

Kirillova E.A., Zhadyaev A.V., Kozminykh V.O.

Orenburg state university, e-mail: kea20072007@yandex.ru

SYNTHESIS AND STRUCTURE PECULIARITIES OF METAL DERIVATIVES COMPLEX ON THE BASES THREE-CARBONYL COMPOUNDS

Reaction of metalechange in aqueous solution of oxoenolates of sodium synthesized Claisen condensation of methylketones and diethyl oxalates and sodium methylate with salts of metals(II) synthesized metalchelates complex. Structure of synthesized compounds are investigated by spectral methods analysis.

Key words: metalchelate, Claisen condensation, oxoenolates of sodium, complex compounds.

Bibliography:

1. Kozminykh V.O., Kirillova E.A., Vinogradov A.N. and other. Metal derivatives of p-π-electron donating polycarbonyl systems with closed α- and β-dioxofragments. Part 3. Synthesis and structure metalchelates of 4-oxosubstituted esters 2-hydroxy-2-alkenes // Vestnik Orenburg State University. – 2009. – Vol. 4. – P. 135-149.
2. Kozminykh V.O., Mukovoz P.P., Kirillova E.A. and other. Metal derivatives of p-π-electron donating polycarbonyl systems with closed α- and β-dioxofragments. Part 2. Synthesis and structure of sodium enolates of oxoderivaties 1,3-dicarbonyl compounds // Vestnik Orenburg state university. – 2009. – Vol. 1(95). – P. 128-140.