

- др. // Докл. АН СССР. -1967. -**177**, № 3. -С. 582—585.
7. Grabenstetter R.J., Quimby O.T., Flautt T.J. // J. Phys. Chem. -1967. -**71**, № 13. -Р. 4194—4202.
8. Carroll R.L., Irani R.R. // Inorg. Chem. -1967. -**6**, № 11. -Р. 1994—1998.
9. Irani R.R., Moedritzer K. // J. Phys. Chem. -1962. -**66**. -Р. 1349—1353.
10. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2004. -№ 9. -С. 1919—1925.
11. Carroll R.L., Irani R.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1968. -**30**. -Р. 2971—2976.
12. Matczak-Jon E., Videnova-Adrabska V. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -Р. 2458—2488.
13. Пат. 7,342,122 (US). -Опубл. 11.03.2008.
14. Пат. 2005/000858 WO. - Опубл. 06.01.2005.
15. Bau R, Sharon K.S. Huang, J.-An. F., McKenna C.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -**110**. -Р. 7546—7547.
16. Пат. 8806149 WO. -Опубл. 25.08.1988.
17. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И.Черняева. М.: Наука, 1964.
18. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by D.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -Р. 291.
19. Elding L.I. // Inorg. Chim. Acta. -1972. -**6**, № 4. -Р. 647—651.
20. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А.Золотов, Т.М.Варшал, В.М.Иванов. -М.: Едиториал УРСС, 2003. -С. 16.
21. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 3. -С. 15—19.
22. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Там же. -2006. -**72**, № 1—2. -С. 19—22.
23. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Трачевский В.В. и др. // Кординац. химия. -2008. -**34**, № 7. -С. 500—505

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступила 16.01.2012

УДК 546.719:54-386

Е.В.Величко, А.А.Голиченко, А.В.Штеменко

КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДИРЕНИЯ(III) С 3-АМИНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Разработана методика синтеза галогенокарбоксилата дирения (III) цис-конфигурации с 3-амино-1-адамантанкарбонической кислотой — цис-[Re₂(NH₃C₁₀H₁₄COO)₂Cl₄·2ДМСО]Cl₂, изучены его спектральные свойства, определена молярная электропроводность. Состав и строение полученного комплексного соединения доказаны методами элементного анализа, ЭСП, ИК-, ПМР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ Биядерные кластерные карбоксилаты дирения (III), являясь привлекательным объектом для теоретических исследований из-за наличия уникальной связи металл–металл [1], вызывают также интерес в плане получения биоактивных веществ. В работах [2, 3] было показано, что дигалогенотетра-μ-карбоксилаты и тетрагалогеноди-μ-карбоксилаты цис- и транс-строения с алифатическими лигандами, помимо прочего, проявляют и противоопухолевую активность. Ключевая роль в проявлении комплексными соединениями дирения (III) антирадикальной активности и, возможно, противоопухолевых свойств [2] принадлежит, по мнению авто-

ров [4], биядерному фрагменту Re₂⁶⁺.

Лигандное окружение комплексообразующего центра Re₂⁶⁺ (природа лиганда, длина и его разветвленность, способ координации) также оказывает свое влияние на проявление этими соединениями биологической активности [5]. К примеру, ацетатные комплексы дирения (III) проявляют антирадикальную [4] и антипролиферативную [6] активность в меньшей степени, чем изобутиратные. Поэтому расширение ассортимента таких соединений и установление роли природы лиганда и кластерного комплексообразующего центра в изменении диапазона биоактивности новых соединений является актуальной

© Е.В.Величко, А.А.Голиченко, А.В.Штеменко, 2012

задачей для химиков-синтетиков.

Расширение же спектра комплексных соединений дирения (III) возможно за счет выбора лигандов, обладающих собственной биологической активностью, такими, например, как производные адамантана [7, 8], которые широко используются для модификации биологически активных соединений и лекарственных препаратов [9—11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза галогенокарбоксилата дирения (III) в качестве исходного вещества применяли $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, полученный по методике [12]. При проведении экспериментов использовали соляную, серную, уксусную кислоты, хлорид олова (II) марки х.ч. Диметилсульфоксид (ДМСО) квалификации х.ч. применяли без дополнительной очистки, другие органические растворители очищали по известным методикам [13, 14].

Элементный анализ на содержание рения и хлора проводили гравиметрическим методом по стандартным методикам [15, 16].

Электронные спектры поглощения в диапазоне $25000\text{—}10000\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре СФ-46. ИК-спектры снимали в диапазоне $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках КВг на Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Спектры протонного резонанса регистрировали на приборе Varian VXR-400 в смеси растворителей $\text{DMSO-}d_6\text{—CCl}_4$. Электропроводность раствора синтезированного соединения измеряли с помощью стандартной мостиковой схемы с использованием откалиброванной 1 М водным раствором калий хлорида ячейки с платиновыми электродами.

В качестве лиганда использовали гидрохлорид 3-амино-1-адамантанкарбоновой кислоты ($\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}\cdot\text{HCl}$), которая была синтезирована и предоставлена нам для исследований К.В. Домасевичем (кафедра неорганической химии КНУ им. Тараса Шевченко).

Использование $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ в качестве исходного вещества связано с тем, что в его состав уже входит биядерный фрагмент Re_2^{6+} с четверной связью рений–рений [17, 18]. Кроме того, ион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ содержит лабильные хлоридные лиганды, а его соли растворимы в большинстве органических растворителей [18], что облегчает прохождение реакций с образованием новых координационных соединений.

Гидрохлорид 3-амино-1-адамантанкарбоно-

вой кислоты хорошо растворяется в горячей воде, умеренно — в холодной воде, ограничено — в ДМСО, содержащем небольшое количество воды. Для проведения синтеза была выбрана смесь растворителей ДМСО—ацетон в соотношении 1:50. Такой выбор обусловлен тем, что ацетон является полярным веществом, в котором хорошо растворим исходный $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, а электронодонорный ДМСО растворяет исходную кислоту. Для сокращения времени проведения синтеза необходимо добавление в реакционную среду 2—3 капель воды, что позволяет увеличить растворимость кислоты-лиганда. При кипячении смеси $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ с $\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}\cdot\text{HCl}$ (молярное соотношение 1:5) в ацетоне с 1.5 мл ДМСО в течение 10 ч наблюдается образование осадка синего цвета, при этом ЭСП реакционного раствора показал наличие пика исходного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ — 14705 см^{-1} [18], а ЭСП раствора полученного осадка в изопропиловом спирте — пика при 15625 см^{-1} , что, согласно литературным данным, указывает на мостиковую координацию карбоксилатного лиганда в экваториальные положения к кластерному фрагменту Re_2^{6+} с получением цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения (III) [19, 20].

В результате проведенных экспериментов были подобраны следующие оптимальные условия проведения синтеза. Раствор исходных веществ — 0.5 г ($4.39\cdot 10^{-4}$ моль) $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ и 0.3045 г ($1.31\cdot 10^{-3}$ моль) $\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}\cdot\text{HCl}$ в ацетоне с добавлением 0.5 мл ДМСО кипятили в инертной атмосфере. Через 16 ч образовывался осадок синего цвета, который после охлаждения реакционного раствора фильтровали, промывали ацетоном и сушили под вакуумом. Выход полученного вещества составил 79.4 % (0.3655 г). Целевой продукт не растворяется в неполярных и хорошо растворяется в полярных органических растворителях. Схема синтеза приведена далее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЭСП раствора в изопропиловом спирте полученного после перекристаллизации цис- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}$ в видимой области содержит единственный максимум поглощения при 16393 см^{-1} (рис. 1). Анализ литературных данных [18, 21] позволяет утверждать, что по расположению и интенсивности данный пик соответствует $\delta\rightarrow\delta^*$ -электронному переходу четверной связи металл—металл для цис-тетрахлороди- μ -карбоксила-

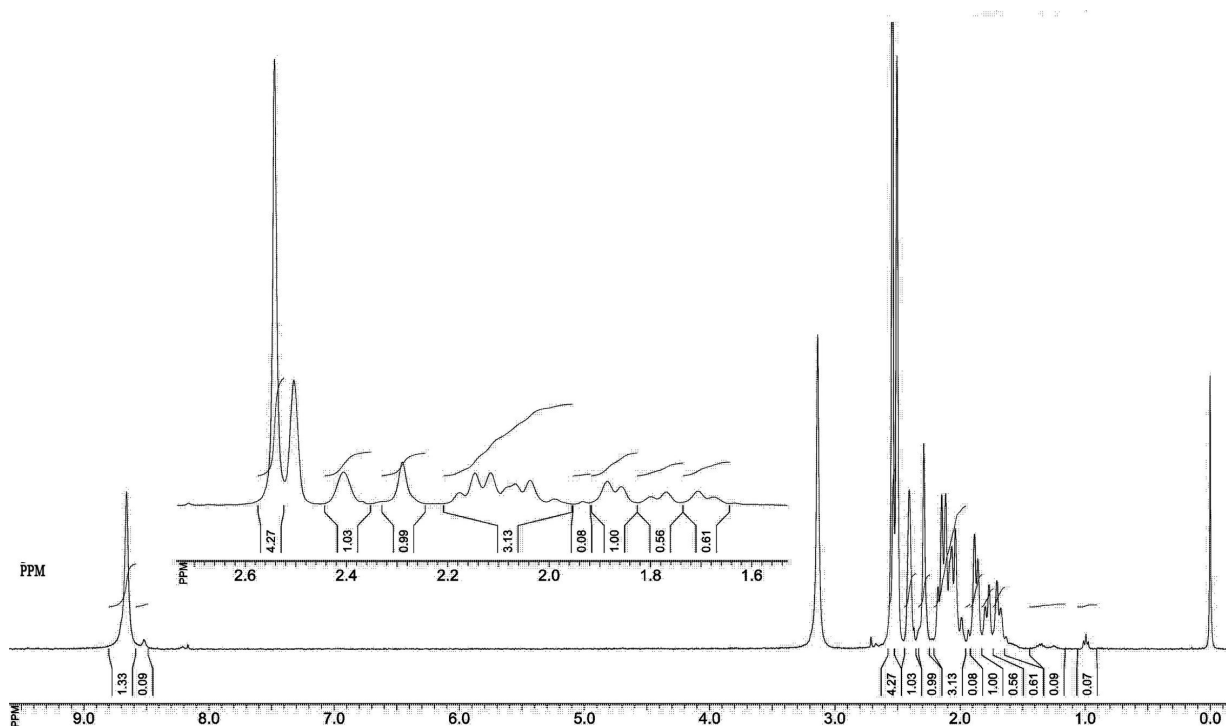


Рис. 3. ПМР-спектр комплекса Re(III) с 3-амино-1-адамантанкарбоновой кислотой.

19, 20], содержится не 4, а 6 атомов Cl. Такое отличие связано с наличием двух протонированных аминогрупп, что было доказано с помощью ПМР и ИК-спектроскопии. Полученный комплекс содержит два остатка 3-амино-1-адамантанкарбоновой кислоты с мостиковой координацией к кластеру Re_2^{6+} , что подтверждается с помощью ЭСП и ИК-спектров. Согласно данным ЭСП, указанное соединение имеет цис-конфигурацию, которая требует присоединения электронодонорных лигандов (в данном случае ДМСО) в оба аксиальных положения кластера Re_2^{6+} , что подтверждается с помощью элементного анализа, ПМР и ИК-спектроскопии. Как известно, кластер Re_2^{6+} имеет координационное число, равное десяти [1, 19, 20], что делает невозможным присоединение всех шести атомов Cl во внутреннюю сферу при наличии двух $NH_3C_{10}H_{14}COO$ -групп с мостиковой координацией и двух молекул ДМСО. Такой вывод подтверждается исследованием молярной электропроводности водного раствора синтезированного карбоксилата дирения (III). Полученные результаты приведены на рис. 4 и свидетельствуют об образовании электролита типа 1:2. Отнесение к типу электро-

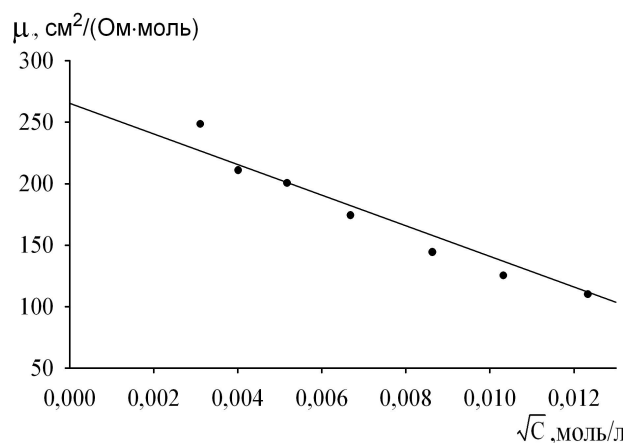


Рис. 4. Молярная электропроводность раствора в воде цис- $[Re_2(NH_3C_{10}H_{14}COO)_2Cl_4 \cdot 2DMCO]Cl_2$.

лита сделано на основании полученных усредненных данных электрической проводимости и величины молярной электропроводности при бесконечном разбавлении, приведенной в литературе [27].

Таким образом, в результате проведенных исследований был получен в твердом виде комплекс дирения (III) с гидрохлоридом 3-амино-1-

адамантанкарбоновой кислоты, изучен его состав, строение, спектральные свойства.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методику синтезу галогенокарбоксилату диренію (III) цис-конфігурації з 3-аміно-1-адамантанкарбоною кислотою — цис-[Re₂(NH₃C₁₀H₁₄COO)₂Cl₄·2DMCO]Cl₂, вивчено його спектральні властивості, визначено молярну електропровідність. Склад і будову отриманої комплексної сполуки доведено методами елементного аналізу, ЕСП, ІЧ-, ПМР-спектроскопії.

SUMMARY. The method of synthesis of halogenocarboxylate of dirhenium (III) with 3-amino-1-adamantanecarboxylic acid was elaborated, its spectral properties are studied, molar conductivity was determined. Composition and structure of the received complex compound estimated by the methods of elemental analysis, EAS, IR-, PMR-spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Multiple Bonds between Metal Atoms* / Eds. F.A. Cotton, C.A. Murillo, R.A. Walton. -New York: Springer Science, 2005.
2. *Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A.* // *Anticancer Res.* -2007. -**27**. -P. 2487—2492.
3. *Shtemenko N.I., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V.* // *Chemistry and biodiversity.* -2008. -**5**. -P. 1660—1667.
4. *Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S. et al.* // *Metal ions in biology and medicine.* -2008. -**10**. -P. 229—234.
5. *Shtemenko A.V., Collery Ph., Shtemenko N.I. et al.* // *Dalton Trans.* -2009. -**26**. -P. 5132—5136.
6. *Пат. 81311 Україна, МКИ C07F1/08,3/06.* -Опубл. 25.12.2007; Бюл. № 21/2007. -С. 10.
7. *Багрий Е.И.* Адамантаны : получение, свойства, применение. -М: Наука, 1989.
8. *Спасов А.А., Хамидова Т.В., Бугаева Л.И., Морозов И.С.* // *Хим.-фарм.журн.* -2000. -**43**, № 1. -С. 3—9.
9. *Даниленко Г.И., Вотяков В.И., Андреева О.Т., Ша-*

- шихина М.Н.* // Там же. -1976. -№ 7. -С. 60—62.
10. *Фридман А.Л., Моисеева И.К., Колобов Н.А., Долбилкин К.В.* // Там же. -1974. -№ 7. -С. 6—8.
11. *Ковтун В.Ю., Плахотник В.М.* // Там же. -1987. -**28**, № 8. -С. 931—940.
12. *Штеменко О.В., Бовикін Б.О., Кожура О.В.* // *Укр. хим. журн.* -1997. -№ 11. -С. 35—38.
13. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика* / Пер. с англ. -М.: Мир., 1976.
14. *Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* *Органические растворители.* -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
15. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* *Аналитическая химия рения.* -М.: Наука, 1974.
16. *Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.* *Практическое руководство по неорганическому анализу* / Ред. и перевод Ю.Ю. Лурье. -М.: Химия, 1966.
17. *Cotton F.A., Frenz B.A., Stults B.R., Webb Th.R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1976. -**98**, № 10. -P. 2768—2773.
18. *Poineau F., Sattelberger A.P., Conradson S.D., Czerwinski K.R.* // *Inorg. Chem.* -2008. -**47**, № 6. -P.1991—1999.
19. *Shtemenko A.V., Vovykin B.A.* // *Rhenium and rhenium alloys.* -Pensilvania: TMP publ., 1997. -P. 189—197.
20. *Голыченко А.А., Штеменко А.В.* // *Координац. химия.* -2006. -№ 4. -С. 252—260.
21. *Gagliardi L., Roos B.O.* // *Inorg. Chem.* -2003. -**42**, № 5. -P. 1599—1603.
22. *Мисашлова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф. и др.* // *Журн. неорганической химии.* -1981. -**26**, № 3. -С. 634—642.
23. *Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б.* // *Координац. химия.* -1979. -**5**, № 4. -С. 598—600.
24. *Мельник С.Г., Филлинчук Я.Е., Штеменко А.В.* // Там же. -2004. -**30**, № 11. -С. 835—840.
25. *Козьмин П.А., Суражская М.Д., Кузнецов В.Г.* // *Журн. структур. химии.* -1970. -**11**, № 2. -С. 313—317.
26. *Преч Э., Бюльманн Ф.* *Определение строения органических соединений.* -М.: Мир, 2006.
27. *Кукушкин Ю.Н.* *Химия координационных соединений: Учеб. пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов.* -М.: Высш. шк., 1985.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 28.09.2011