

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ДИРЕНИЯ(III) С 1,3-АДАМАНТАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ ЦИС-КОНФИГУРАЦИИ

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск

Разработана методика синтеза тетрахлороди-*m*-карбоксилата дирения(III) с 1,3-адамантандикарбоневой кислотой цис-конфигурации – $\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Состав и строение полученного вещества доказаны методами элементного анализа, ИК-, ЭСП- и ПМР-спектроскопии.

Исследование комплексных соединений дирения(III) с производными адамантанов вызывают большой интерес как с практической точки зрения, вследствие возможности получения биологически активных веществ на их основе [1,2], так и с теоретической, благодаря наличию в кластере Re_2^{6+} четверной связи металл-металл [3] и уникальному строению адамантанов, относящихся к классу каркасных соединений [4].

Использование адамантанкарбоневых кислот для модификации противоопухолевых [2] и антирадикальных [5] соединений рения(III) с большой вероятностью может вызвать появление новых или усиление уже имеющихся видов биологической активности [4,6]. В работах [7–9] для комплексов дирения(III) с однозамещенными адамантанами, относящимися к классу адамантанкарбоневых кислот, авторами было показано наличие широкого спектра биологической активности [2] при доказанной низкой токсичности [10].

Введение заместителей в узловые положения 1 и 3 адамантанового ядра позволяет получать устойчивые каркасные лиганды [11–14]. Для этого широко используется 1,3-адамантандикарбоневая кислота. На ее основе получены комплексные соединения кобальта(II) [15,16], никеля(II) [15], серебра(I) [17], урана(VI) [12], европия(III) [18] и т.д.

Ранее нами были получены комплексные соединения дирения(III) с представителем 1,3-замещенных адамантанов – 3-гидрокси-1-адамантанкарбоневой кислотой [19] разных структурных типов и 3-амино-1-адамантанкарбоневой кислотой цис-конфигурации [20].

Поэтому получение новых комплексных соединений дирения(III) с производными адамантанкарбоневых кислот является актуальной и интересной для исследователей задачей.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования использовали $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ [21], который уже содержит биядерный комплексообразующий центр Re_2^{6+} с четверной связью металл-металл. Кроме того, $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ обладает хорошей растворимостью в большом количестве органических растворителей, что облегчает синтез новых координационных соединений.

Лигандом выступала 1,3-адамантандикарбоневая кислота (рис. 1), которая были синтезирована на кафедре неорганической химии КНУ им. Т.Г. Шевченка и предоставлена нам для исследований д.х.н. К.В. Домасевичем.

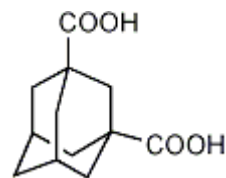


Рис. 1. Графическая формула 1,3-адамантанкарбоневой кислоты

Также использовали соляную, серную, уксусную кислоты, хлорид олова(II) марки «х.ч.». Диметилсульфоксид (ДМСО) и ацетонитрил квалификации “ч.д.а.” применяли без дополнительной очистки, другие органические растворители очищали по известным методикам [22,23].

Элементный анализ на рений и хлор проводили гравиметрическим методом по стандартным методикам [24,25].

Электронные спектры поглощения в диапазоне $25000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ регистрировались 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 магнитного резонанса (ПМР) регистри-

ровали на приборе Varian VXR-400 в раствори- теле ДМСО- d_6 .

Для проведения исследования в качестве ра- створителя был выбран ацетонитрил, так как $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ растворяется в нем при комнатной температуре полностью, а 1,3-адамтанкарбоно- вая кислота растворяется при нагревании до 81,6 $^{\circ}C$ (температура кипения ацетонитрила) и количественно выпадает в осадок при охлаждении до комнатной температуры. К тому же, ацетонитрил является электронодонорным растворителем и может легко занимать аксиальные положения в комплексном соединении *цис*-конфигурации, тем самым стабилизируя его [26].

После растворения исходных веществ в аце- тонитриле был снят ЭСП, в котором присутство- вал только максимум поглощения 14700 cm^{-1} (рис. 2), что соответствует, согласно [27], погло- щению $Re_2Cl_8^{2-}$. После того как реакционный раствор нагревали в течение 10–15 ч, в ЭСП наблюдалось смещение полосы поглощения в вы- сокочастотную область спектра (16393 cm^{-1}), что свидетельствует о прохождении реакции и получе- нии *цис*-тетрахлориди- μ -адамтанкарбоксилата дирения(III) [8,20].

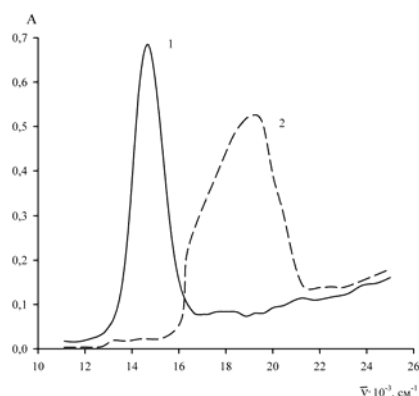
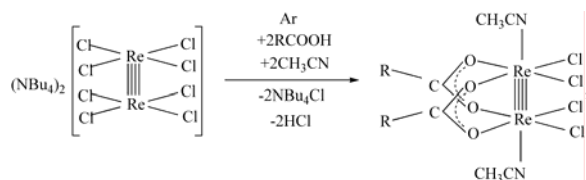


Рис. 2. ЭСП реакционного раствора $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ и $HOOC-C_{10}H_{14}-COOH$, молярное соотношение 1:5;

1 – сразу после смешивания; 2 – через 10 ч.

Среда – ацетонитрил

Описанное выше взаимодействие происходит по схеме:



где $R=HOOC-C_{10}H_{14}-$

В результате предварительных эксперимен- тов были подобраны оптимальные условия прове- дения синтеза: раствор 0,1 г ($8,77 \cdot 10^{-5}$ моль) $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ и 0,0982 г ($4,383 \cdot 10^{-4}$ моль) $HOOC-C_{10}H_{14}-COOH$ в 50 мл ацетонитрила

кипятили с обратным холодильником в инертной атмосфере. Через 20 ч реакционный раствор при- обретал синюю окраску. Раствор охлаждали, от- фильтровывали избыточное количество кислоты- лиганда, выпавшего в осадок на стенках реакцион- ного раствора, затем растворитель испаряли. По- лученный продукт синего цвета подвергали пере- кристаллизации в изопропиловом спирте, а затем в 1,2-дихлорэтане для очистки от непрореагиро- вавших исходных веществ. Выход целевого про- дукта составил 76,4% ($0,0698$ г, $6,69 \cdot 10^{-5}$ моль). Полученное соединение хорошо растворимо в по- лярных органических растворителях и практически нерастворимо в неполярных растворителях. Опи- санные выше превращения можно представить уравнением:



В ЭСП раствора полученного комплексного соединения в изопропиловом спирте присутствует максимум поглощения при 16393 cm^{-1} (рис. 3). Согласно литературным данным [28,29] распо- ложение и интенсивность этого пика соответствует $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу четверной связи металл-металл для тетрахлориди- μ -карбоксилатов дирения(III) *цис*-конфигурации [3,30,31]. Такое предположение подтверждается также литератур- ными данными об ЭСП соединений аналогичного структурного типа, строение которых для ацетат- ных, изобутиратных и пивалатных производных было доказано с помощью прямого рентгенострук- турного анализа [32–34].

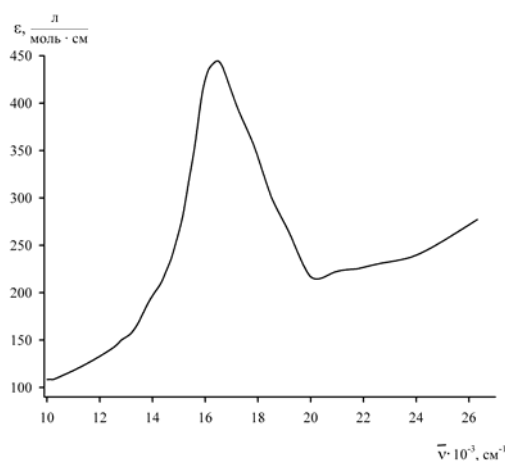


Рис. 3. ЭСП раствора комплекса *цис*- $Re_2(HOOC-C_{10}H_{14}-COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ в изопропиловом спирте ($c_m = 4,798 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Кроме того, для подтверждения строения синтезированного комплекса был снят ИК-спектр в таблетках КВг. Как видно на рис. 4, в спектре

полученного вещества присутствует интенсивная полоса в области $1420\text{--}1470\text{ см}^{-1}$, которую относят к $\nu(\text{CO})$ координированной карбоксильной группы, что свидетельствует о мостиковой координации этой группы к биядерному фрагменту Re_2^{6+} [31]. Дополнительным свидетельством в пользу предложенной формулы может служить наличие в ИК-спектре узкой, интенсивной полосы при 1716 см^{-1} , которая соответствует $\nu(\text{CO})$ свободной карбоксильной группы [35]. Таким образом, одна группа COOH участвует в координации к кластеру Re_2^{6+} , вторая группа COOH остается не координированной.

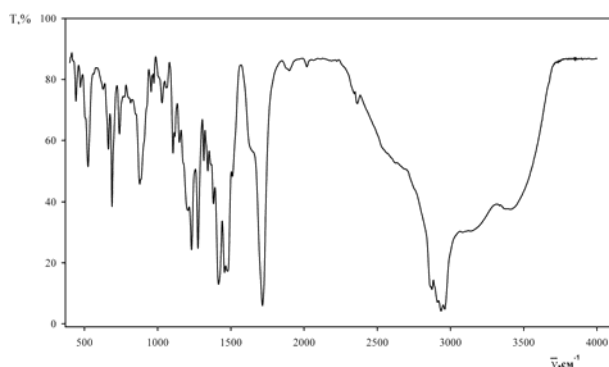


Рис. 4. ИК-спектр комплекса Re(III) с 1,3-адамантанкарбоновой кислотой

В спектре ПМР для синтезированного вещества присутствует синглет в области 12 м.д., что соответствует протонам гидроксильной группы [35]. Это является дополнительным подтверждением наличия в комплексе свободной COOH -группы. Остальные сигналы в ПМР-спектре относятся к сигналам протонов адамантанового ядра и соответствуют литературным данным [35].

Состав полученного соединения также подтвержден с помощью элементного анализа: Найдено, %: $\text{Re} - 35,19$; $\text{Cl} - 13,49$. Вычислено для $\text{cis-Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, %: $\text{Re} - 35,70$; $\text{Cl} - 13,63$.

Таким образом, на основании полученных данных можно предложить следующую формулу полученного соединения:



При добавлении ДМСО в ацетонитрильный раствор синтезированного комплекса в ЭСП даже без нагревания в течение суток наблюдается увеличение интенсивности максимума поглощения без изменения его расположения (рис. 5), после чего далее не происходило изменение спектральной картины. Такое повышение свидетельствует о замене ацетонитрила как аксиального лиганда на более электронодонорный по шкале Гутмана ДМСО [31],

так как, согласно [36], происходит более прочное связывание молекулы ДМСО с кластером Re_2^{6+} , чем у ацетонитрила.

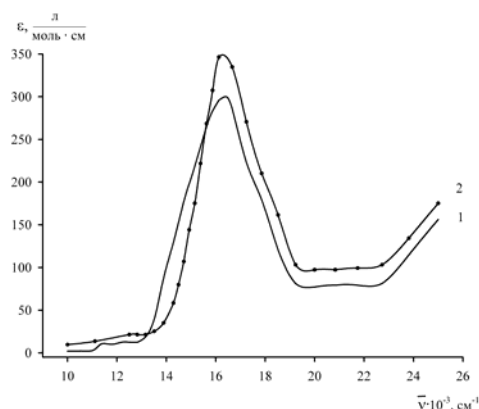


Рис. 5. ЭСП $\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}$ в ацетонитриле: 1 – $\text{L-CH}_3\text{CN}$; 2 – L-DMF

Таким образом, по разработанной нами методике было синтезировано новое комплексное соединение дирения(III) с 1,3-адамантандикарбоновой кислотой *цис*-конфигурации. Строение и состав полученного комплекса доказано с помощью ИК-, ЭСП-, ПМР-спектроскопии, элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. Dihlorotetra- μ -Isobutyratodirhenium(III): Enhancement of Cisplatin Action and RBC-stabilizing Properties // *Anticancer Research*. – 2007. – Vol.27. – P.2487-2492.
2. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity / N.I Shtemenko., O.V. Berzenina, D.E. Yegorova, A.V. Shtemenko // *Chemistry and biodiversity*. – 2008. – Vol.5. – P.1660-1667
3. Cotton F.A., Murillo C.A. and Walton (Eds.) *R.A Multiple Bonds between Metal Atoms*. – New York: Springer Science, 2005. – 818 с.
4. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
5. Synthesis and antiradical properties of dirhenium cluster compounds / Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N., Randarevich. M. // *Metal ions in biology and medicine*. – 2008. – Vol.10. – P.229-234.
6. Ковтун В.Ю., Плехотник В.М. Использование адамантанкарбоновых кислот для модификации лекарственных средств и биологически активных веществ (обзор) // *Хим.-фарм. журн.* – 1987. – Т.28. – № 8. – С.931-940.
7. Штеменко А.В., Голиченко А.А. Синтез и свойства тригалогенотри- μ -карбоксилатов дирения(III) с адамантанкарбоновыми кислотами // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2003. – № 3. – С.55-58.
8. Синтез и свойства *цис*-тетрагалогеноди- μ -карбоксилатных производных дирения(III) с адамантанкарбоновыми

- ми кислотами / А.В. Штеменко, А.А. Голиченко, И.Г. Семенова, Я.С. Вербицкая // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2001. — № 4. — С.31-34.
9. Shtemenko Alexander V., Golichenko Alexander A. and Domasevitch Konstantin V. Synthesis of Novel Tetracarboxylato Dirhenium(III) Compounds and Crystal Structure of $[\text{Re}_2(1\text{-Adamantylcarboxylate})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{CHCl}_3$ // *Z. Naturforsch.* — 2001. — Vol.26. — P.5132-5136.
10. *Токсикологія* сполук ренію: погляд на проблему / Олійник С.А., Штеменко Н.І., Горчакова Н.О. та ін. // *Современные проблемы токсикологии.* — 2001. — № 1 — С.11-15.
11. Синтез и физиологическая активность некоторых адамтанкарбоновых кислот и их производных / Фридман А.Л., Залесов В.С., Моисеев И.К., Колобов Н.А., Дроблякин К.В. // *Хим.-фарм. журн.* — 1974. — № 7. — С.6-8.
12. Rusanova J.A., Rusanov E.B., Domasevitch K.V. A new adamantanecarboxylate coordination polymer: poly $[(\mu_3\text{-adamantane-1,3-dicarboxylato})\text{aquadioxidouranium(VI)}]$ monohydrate // *Acta Crystallographica.* — 2010. — Vol.C66. — P.m207-m210.
13. Poly $[[\text{aquacopper(II)}]-\mu\text{-adamantane-1,3-diacetato}]$ / Denise J.Xu, Long Pan, Thonas J.Emge, Xiao-Ying Huang, Jing Li // *Acta Crystallographica.* — 2006. — Vol.C62. — P.m150-m152.
14. Моисеев И.К., Макаров Н.В., Земцова М.Н. Реакции адамтана в электрофильных средах // *Успехи химии.* — 1999. — Т.68. — С.1102-1121.
15. Hydrothermal syntheses and characterization of cobalt(II) and nickel(II) complexes of 1,3-adamantanedicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline / Hong-Zhen Xie, Shi-Jie Huang, Jin Zhou, Shu-Ping Yu, Dan-Yi Wei // *Transition Met. Chem.* — 2010. — Vol.35. — P.773-778.
16. Synthesis, Crystal Structural Characterization and Electrochemical Properties of a 1D Tape-like Polymer of Cobalt Adamantanedicarboxylate: $[\text{Co}_2(\text{adc})_2(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_n]$ / Li Hong-Mei, Xiong Hong-Bo, Luo Geng-Geng, Dai Jing-Cao // *Chinese J. Struct. Chem.* — 2011. — Vol.30. — № 9. — P.1305-1311.
17. New types of di-, tetra-, hexa- and octanuclear Ag(I) complexes containing 1,3-adamantanedicarboxylic acid / Jin Jun-Cheng, Wang Yao-Yu, Zhang Wei-Hong, Lermontov Anatoly S., Lermontova Elmira Kh. and Shi Qi-Zhen // *Dalton Trans.* — 2009. — P.10181-10191.
18. Synthesis, structure and properties of a three-dimensional porous rare-earth carboxylate MIL-83(Eu): $\text{Eu}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{CO}_2)_3$ / Millange Franck, Serre Christian, Marrot Jerome, Gardant Nicole, Pelle Fabienne r and Ferey Gerard // *J. Mater. Chem.* — 2004. — № 14. — P.642-645.
19. Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Координационные соединения Re(III) с 3-гидрокси-1-адамтанкарбоновой кислотой // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2011. — № 1. — С.98-102.
20. Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Комплексное соединение дирения(III) с 3-амино-1-адамтанкарбоновой кислотой // *Укр. хим. журн.* — 2012. — Т.78. — № 3. — С.12-16.
21. Штеменко О.В., Бовикін Б.О., Кожура О.В. Синтез біядерних кластерів ренію(III) з амінокислотами // *Укр. хим. журн.* — 1997. — № 11. — С.35-38.
22. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
23. *Органические растворители* / Д. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 518 с.
24. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. — М.: Наука, 1974. — 319 с.
25. *Практическое руководство по неорганическому анализу:* Ред. и перевод Лурье Ю.Ю. / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман — М.: Химия, 1966. — 1111 с.
26. Синтез и свойства биядерных галогенкарбоксилатов рения(III) / А.В. Штеменко, А.С. Котельникова, Б.А. Бовыкин, И.Ф. Голованева // *Журн. неорг. химии.* — 1986. — Т.31. — № 2. — С.399-405.
27. Compounds Containing Dirhenium(III) Octahalide Anions / F.A. Cotton, N. Curtis, B. Johnson, and W. Robinson // *Inorg. Chem.* — 1965. — Vol.4. — № 3. — P.326-330.
28. Octachloro- and Octabromoditechnetate(III) and Their Rhenium(III) Congeners / Frederic Poineau, Alfred P.Sattelberger, Steven D. Conradson and Kenneth R. Czerwinski // *Inorganic Chemistry.* — 2008. — Vol.47. — № 6. — P.1991-1999.
29. Gagliardi Laura and Roos Bjorn O. The Electronic Spectrum of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$: A Theoretical Study // *Inorganic Chemistry* — 2003. — Vol.42. — № 5. — P.1599-1603.
30. Shtemenko A.V., Bovykin B.A. Chemistry of binuclear rhenium clusters: International symposium on rhenium and rhenium alloys // *Pensilvania: TMP publication.* — 1997. — P.189-197.
31. Взаимодействие дигидрата тетрахлородиациетатодирения с донорными основаниями / Мисайлова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф., Евстафьева О.Н., Лебедев В.Г. // *Журн. неорг. химии.* — 1981. — Т.26. — Вып.3. — С.634-642.
32. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Структура кристаллов соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_2$ // *Координ. химия.* — 1979. — Т.5. — № 4. — С.598-600.
33. Мельник С.Г., Филинчук Я.Е., Штеменко А.В. Синтез и кристаллическая структура комплекса $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{N,N-диметилацетамид})_2]$ // *Координ. химия.* — 2004. — № 11. — С.786-791.
34. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Кузнецов В.Г. Кристаллическая структура $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO}(\text{H}))_2(\text{H}_2\text{O})_2$ с димерным строением комплекса // *Журн. струк. химии.* — 1970. — Т.11. — № 2. — С.313-317.
35. Преч Э., Бюльманн Ф. Определение строения органических соединений. — М.: Мир, 2006. — 440 с.
36. Козьмин П.А., Суражская М.Д. Кристаллохимия соединений рения со связями металл-металл // *Координ. химия.* — 1980. — Т.6. — № 5. — С.643-694.

Поступила в редакцию 21.03.2012