

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНИЯ(III) С ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

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

Разработана методика синтеза цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения(III) с феруловой кислотой, изучены свойства полученного вещества. Методами элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии, а также термогравиметрии подтверждены состав и строение полученного комплексного соединения.

В наших предыдущих работах показана антиокислительная активность производных кластера Re_2^{6+} за счёт наличия четверной связи рений-рений [1–3].

В свою очередь феруловая кислота (транс-3-гидрокси-4-метокси-фенилпропеновая кислота) (рис. 1), принадлежащая к группе коричных кислот, как и многие другие производные фенола, также проявляет антиоксидантную активность, которая может быть результатом прямого захвата свободных радикалов фенольной гидроксильной группой [4–6].

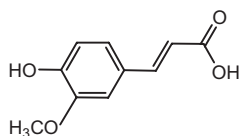


Рис. 1. Строение феруловой кислоты

Поскольку свободные радикалы вызывают повреждение ДНК, развитие раковых опухолей, ускорение старения клеток и другие разрушительные процессы, то использование феруловой кислоты, которая также проявляет широкий спектр биологической активности [7–9], в качестве лиганда для получения галогенокарбоксилатов дирения(III) является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

В качестве исходного вещества использовали $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$, полученный по методике [10], поскольку это соединение хорошо растворяется в органических растворителях и уже содержит четверную связь рений-рений. Для проведения экспериментов использовали соляную, серную, уксусную кислоты, хлорид олова(II) марки «х.ч.». Ацетонитрил квалификации «ч.д.а.» применяли без дополнительной очистки, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА) и изоп-

ропиловый спирт (ИПС) очищали по известным методикам [11,12].

Элементный анализ на рений и хлор проводили гравиметрическим методом по стандартным методикам [13,14].

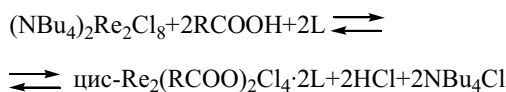
Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне $25000-10000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометре СФ-46. ИК-спектры снимали в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ в таблетках КВг на Фурье-спектрометре Thermo Nicolet Nexus 870 FT-IR (США).

Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erday в интервале температур $20-500^\circ\text{C}$ со скоростью подъёма температуры 5 град/мин .

Феруловая кислота представляет собой белый кристаллический порошок с желтоватым оттенком, температура плавления $168-172^\circ\text{C}$, хорошо растворима в полярных органических растворителях и практически нерастворима в неполярных, устойчива при плавлении до температуры 190°C [15], а в растворах большинства растворителей разрушается при нагревании выше 100°C .

Взаимодействие $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ и феруловой кислоты в ацетонитриле происходило уже при комнатной температуре, о чём свидетельствовало уменьшение интенсивности максимума поглощения в ЭСП при 14705 см^{-1} , соответствующего исходному $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ [16] и образование пика при 16260 см^{-1} , который, согласно литературным данным, соответствует $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу четверной связи рений-рений для цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатов дирения(III) [17]. Реакция при комнатной температуре происходила в течение трёх месяцев, а нагревание описанного выше ацетонитрильного раствора при 80°C ускоряло взаимодействие исходных веществ, однако выход конечного продукта составлял не более 40%, а в маточном растворе оставалось довольно значитель-

ное количество исходного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, о чём свидетельствует сохранение максимума поглощения в ЭСП при 14705 см^{-1} [16]. Описанный процесс характеризуется подвижным равновесием, представленным на схеме:

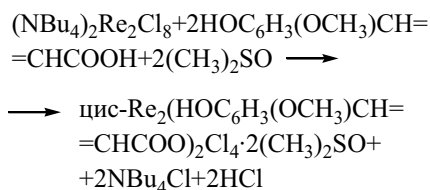


(где R — остаток феруловой кислоты, L — CH_3CN)

Для смещения равновесия в сторону *цис*-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения(III) в реакционный раствор добавлялось небольшое количество ДМСО, обладающего более электронодонорными свойствами, чем ацетонитрил, и как следствие, образующего более прочные связи с атомами рения в аксиальных положениях кластера Re_2^{6+} [18].

Исследование взаимодействия $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ с феруловой кислотой ($\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOOH}$) дало возможность оптимизировать условия проведения реакции: феруловую кислоту массой $0,18 \text{ г}$ ($9,27 \cdot 10^{-4}$ моль) и $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ массой $0,2115 \text{ г}$ ($1,85 \cdot 10^{-4}$ моль) растворяли в 15 мл ацетонитрила с добавлением 1 мл ДМСО. Полученный раствор кипятили при температуре не выше 80°C в течение 6 ч в инертной атмосфере. Сразу после смешивания цвет реакционного раствора был голубовато-зеленым, через несколько минут — зеленый, а после завершения синтеза темно-зеленый с желтоватым оттенком. После кристаллизации полученный твердый остаток промывали этилацетатом для удаления избытка кислоты. Полученное вещество сушили под вакуумом и получали темно-зеленый осадок массой $0,1606 \text{ г}$ (выход 82%)

Описанные превращения могут быть представлены с помощью следующего уравнения:



Полученный *цис*-тетрахлороди- μ -карбоксилат дирения(III) с феруловой кислотой хорошо растворяется в ацетоне, ацетонитриле и других полярных органических растворителях, нагревании его растворов до температуры выше 80°C приводит к разрушению комплексного соединения, при этом образуется темно-коричневый раствор продуктов разложения.

В ЭСП раствора в ИПС *цис*- $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ содержится максимум поглощения в видимой области при 16260 см^{-1} , который, согласно литературным данным, соответствует $\delta \rightarrow \delta^*$ — электрон-

ному переходу для *цис*-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения(III) (рис. 2) [18].

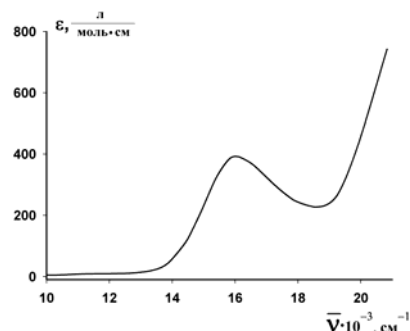


Рис. 2. ЭСП *цис*- $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ в ИПС

Состав полученного соединения был доказан с помощью элементного анализа: Найдено, %: Re — $35,15$; Cl — $13,17$. Вычислено для

$\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, %: Re — $35,54$; Cl — $13,44$.

Для подтверждения строения был снят ИК-спектр в таблетках КВг полученного *цис*- $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (рис. 3).

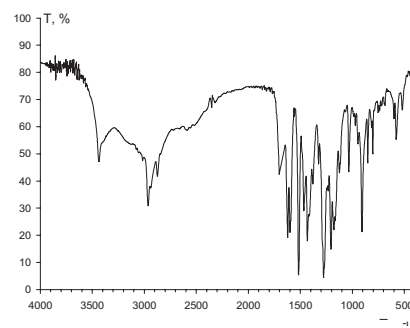


Рис. 3. ИК-спектр *цис*- $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ в таблетках КВг

В спектре полученного соединения присутствует интенсивная полоса в области $1420\text{--}1470 \text{ см}^{-1}$, которая относится к $\nu(\text{CO})$ координированной карбоксильной группы и свидетельствует о мостиковой координации этой группы к кластеру Re_2^{6+} [19]. Кроме того, ранее было показано, что для галогенокарбоксилатов дирения(III), в отличие от биядерных кластерных соединений Rh^{2+} , Cr^{2+} и Mo^{2+} , наблюдается лишь одна из двух полос, характерных для карбоксилатных групп в интервале $1440\text{--}1470 \text{ см}^{-1}$ [18]. При 3440 см^{-1} наблюдается пик, который соответствует $\nu(\text{OH})$, при 2960 см^{-1} — $\nu(\text{CH})$, кроме того в этом же диапазоне наблюдается полоса при 2870 см^{-1} , ко-

торая характерна для $\nu(\text{CH})$ в группе $-\text{OCH}_3$ феруловой кислоты. В области до 1700 см^{-1} наблюдается серия полос, соответствующих скелетным колебаниям в ароматических структурах [20]. Таким образом, ИК-спектр подтвердил наличие в полученном соединении феруловой кислоты с молекулярной координацией к кластерному фрагменту Re_2^{6+} .

На основании данных элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии для полученного $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ можно предложить следующую графическую формулу (рис. 4):

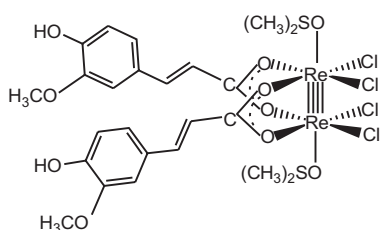


Рис. 4. Строение $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Проведено исследование термического поведения

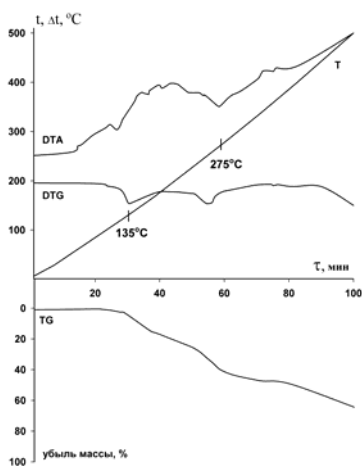
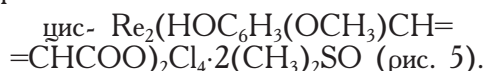


Рис. 5. Термограмма $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Твёрдый остаток после термического разложения полученного комплекса составил $35,65\%$ в сравнении с исходным образцом. Теоретически, исходя из молярных масс, массовая доля двух атомов металлического рения составляет $35,6\%$ по отношению к целевому продукту, что позволяет сделать вывод о том, что в остатке содержится только металлический рений. Такой вывод подтверждается также данными элементного анализа о наличии $98,6\%$ рения в полученном после разложения твёрдом остатке. Как видно из термо-

граммы (рис. 5) при температуре 135°C начинается уменьшение массы исследуемого образца, которое непрерывно продолжается в дальнейшем, а, согласно литературным данным [15], при таких температурах будет происходить декарбоксилирование и дальнейшее разрушение феруловой кислоты, которое проходит в несколько этапов и на термограмме наблюдается ряд эффектов с непрерывной потерей массы во время всего процесса. Разложение феруловой кислоты происходит при температуре примерно на 100°C меньше, чем отщепление аксиально связанных молекул ДМСО, поэтому механизм термического разложения $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ отличается от известного ранее для ацетатных производных, где на первой стадии происходило удаление аксиальных лигандов [21]

Таким образом, разработана методика синтеза $\text{Re}_2(\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. С помощью элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии, а также термогравиметрии подтверждены состав и строение полученного комплексного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Synthesis and antiradical properties of dirhenium cluster compounds* / Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N. // *Metal ions in biology and medicine*. – 2008. – Vol.10. – P.229-234.
2. *Shtemenko A.V., Tretyak S.Y., Golichenko A.A. Interaction of quadruple bonding rhenium unit with free radicals* // *Chemistry Journal of Moldova*. – 2007. – № 2. – P.93-97.
3. *Interaction of cluster Rhenium compounds with radicals in vitro and in vivo* / A.V. Shtemenko, N.I. Shtemenko, A.A. Golichenko, S.Y. Tretyak // *J. of Biol. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol.12. – Supplement 1. – S.194.
4. *Antioxidant properties of ferulic acid and its related compounds* / Kikuzaki H, Hisamoto M, Hirose K and al. // *J. Agric. Food Chem.* – 2002. – Vol.50. – P.2161-2168.
5. *Antioxidant mechanism studies on ferulic acid: identification of oxidative coupling products from methyl ferulate and linoleate* / Masuda T, Yamada K, Maekawa T. and al. // *J. Agric. Food Chem.* – 2006. – Vol.54. – P.6069-6074.
6. *Derat E, Shaik S. An efficient proton-coupled electron-transfer process during oxidation of ferulic acid by horseradish peroxidase: coming full cycle* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol.128. – P.13940-13949.
7. *Bound ferulic acid from bran is more bioavailable than the free compound in rat* / Rondini L, Peyrat-Maillard M.N., Marsset-Baglieri A. and al. // *J. Agric Food Chem.* – 2004. – Vol.52. – № 13. – P.4338-4343.
8. *Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds* / Chung S. Yang, Janelle M. Landau, Mou-Tuan Huang, Harold L. Newmark // *Ann. Rev. Nutr.* – 2001. – Vol.21. – P.381-406.

9. Janicke B., Onning G., Oredsson, S.M.J. Differential Effects of Ferulic Acid and ρ -Coumaric Acid on S Phase Distribution and Length of S Phase in the Human Colonic Cell Line Caco-2 // *Agric. Food Chem.* – 2005. – Vol.53. – P.6658-6665.
10. Штеменко О.В., Бовикін Б.О., Кожура О.В. Синтез біядерних кластерів ренію(III) з амінокислотами // *Укр. хім. жур.* – 1997. – Т.63. – № 11. – С.35-38.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
12. *Органические растворители* / Д. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 518 с.
13. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
14. *Практическое руководство по неорганическому анализу* / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман / Ред. и перевод Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1966. – 1111 с.
15. *Thermal decomposition of ferulic acid* / Walter Fiddler, William Ernest. Parker, Aaron E. Wasserman, Robert C. Doerr // *J. Agric. Food Chem.* – 1967. – Vol.15. – P.757-761.
16. *Compounds Containing Dirhenium(III) Octahalide Anions* / F.A. Cotton, N. Curtis, B. Johnson, W. Robinson // *Inorg. Chem.* – 1965. – Vol.4. – № 3. – P.326-330.
17. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. *Multiple Bonds between Metal Atoms.* – New York: Springer Science, 2005. – 818 p.
18. *Взаимодействие дигидрата тетрахлородиациетато-дирения с донорными основаниями* / Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф. и др. // *Журн. неорг. химии.* – 1981. – Т.26. – Вып.3. – С.634-642.
19. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
20. Преч Э., Бюльманн Ф. *Определение строения органических соединений.* – М.: Мир, 2006. – 440 с.
21. *Термическое разложение біядерных галогенокарбоксилатов рения(III)* / Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Шрам В.П. и др. // *Журн. неорг. химии.* – 1985. – Т.30. – № 12. – С.3085-3089.

Поступила в редакцию 20.04.2012