

УДК 546.719:54-386

*А.А. Роман, А.А. Голиченко, А.В. Штеменко***СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ДИРЕНИЯ(III) С ГИСТИДИНОМ****ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск**

Изучено взаимодействие октахлородирената(III) тетрабутиламмония $\text{NBu}_4(\text{Re}_2\text{Cl}_8)_2$ с гистидином. Разработана методика получения комплексного соединения дирения(III) с гистидином. Состав и строение полученного вещества $\text{cis-[Re}_2(\text{His})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN]Cl}_2$ доказаны методами элементного анализа, ЭСП, ИК-спектроскопии.

Современный этап развития координационной химии характеризуется повышенным интересом к комплексным соединениям металлов проявляющих биологическую активность. Кластерные соединения дирения(III) являются интересным объектом исследования в координационной химии, так как рений в низших степенях окисления способен образовывать мультиплетную связь металл–металл [1–3]. К тому же такие соединения могут быть использованы в медицинской практике, т. к. обладают антиканцерогенными, антигемолитическими, антирадикальными и другими видами биологической активности [4–8].

Координационные соединения переходных металлов с полидентатными лигандами в состав которых входит одновременно несколько донорных атомов представляют собой как теоретический, так и практический интерес. Одними из таких лигандов являются аминокислоты, содержащие донорные атомы кислорода и азота [9]. В настоящее время комплексы многих металлов с аминокислотами нашли широкое применение в области медицины для приготовлений различных лекарственных препаратов [10].

Особый интерес представляют ионогенные аминокислоты, входящие в состав белков, представителем которых является гистидин – неза-

меняемая аминокислота, основной «строительный материал» для синтеза белков, тканей, ферментов и других физиологически активных соединений [11].

Экспериментальная часть

Для синтеза комплексного соединения дирения(III) с гистидином в качестве исходных веществ использовали $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, полученный по методике [12] и L-гистидин квалификации «ч.д.а.». Для синтеза целевого продукта использовали ацетонитрил, ацетон, гексан «ч.д.а.», которые применяли без дополнительной очистки.

С целью идентификации полученного соединения использовали элементный анализ, ИК- и электронную спектроскопию.

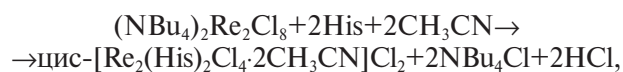
Электронные спектры поглощения в диапазоне $25000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометре «СФ-26». ИК-спектры снимали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ФСМ 1201.

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

Методика синтеза бис-ацетонитрил-цис-тетрахлороди-*m*-гистидинатодирений(III) хлорида: $0,375\text{ г}$ ($2,42\text{ ммоль}$) гистидина (His , $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$) помещали в

круглодонную колбу на 50 мл и растворяли в смеси растворителей ацетон (20 мл) и ацетонитрила (5 мл), затем добавляли 0,276 г $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ (0,242 ммоль) и кипятили полученный реакционный раствор в инертной атмосфере в течение 10 ч. В результате окраска раствора менялась с синей на голубую. Полученное вещество перекристаллизовывали из ацетона для удаления не прореагировавшей аминокислоты, промывали гексаном. Выход целевого продукта составил =71%. Данное соединение имеет голубую окраску, растворимо в органических полярных растворителях и воде.

Описанные превращения можно представить следующим уравнением реакции:



где $\text{Bu}=\text{C}_4\text{H}_9$.

Результаты и их обсуждение

Состав полученного соединения также подтвержден с помощью элементного анализа: Найдено, %: Re – 37,3; Cl – 20,9. Вычислено для $\text{цис-}[\text{Re}_2(\text{His})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$, %: Re – 38,1; Cl – 21,8.

Наличие четверной связи рений–рений можно установить с помощью электронной спектроскопии, поскольку для каждого структурного типа галогенокарбоксилатов дирения(III) в видимой области присутствуют характерные максимумы поглощения, которые соответствуют $d \rightarrow d^*$ электронному переходу [15]. В видимой области ЭСП $\text{цис-}[\text{Re}_2(\text{His})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ в ацетоне (рис. 1) наблюдается полоса поглощения при 16129 см^{-1} , которая, согласно литературным данным [16], соответствует $d \rightarrow d^*$ электронному переходу четверной связи рений–рений для $\text{цис-тетрахлороди-}m\text{-карбоксилатов дирения(III)}$.

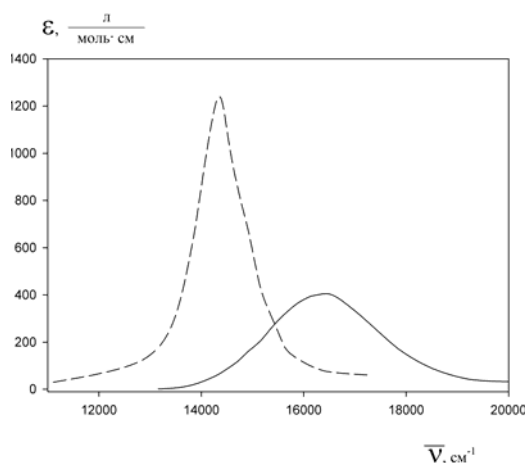


Рис. 1. ЭСП исходного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ (---) и полученного $\text{цис-}[\text{Re}_2(\text{His})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ (—) в ацетоне

Для выяснения характера координации лиганда с комплексообразователем были исследованы ИК-спектры полученного соединения (рис. 2). В спектре отсутствует полоса поглощения, характерная для некоординированной СО-группы при 1635 см^{-1} , которая фиксируется в ИК-спектре гистидина, что наряду со смещением ее в области 1480 см^{-1} указывает на мостиковую координацию карбоксильной группы к кластеру Re_2^{6+} [17]. Также на данном рисунке мы видим валентные колебания NH_2 -группы при 3420 см^{-1} и CH -группы – 2870 см^{-1} и 2960 см^{-1} [18], указывающие на сохранение конфигурации гистидина.

В результате данного исследования было синтезировано комплексное соединение дирения(III) с гистидином. Методами элементного анализа, ЭСП, ИК-спектроскопии доказан его состав и строение, которое представлено на рис. 3 следующей графической формулой:

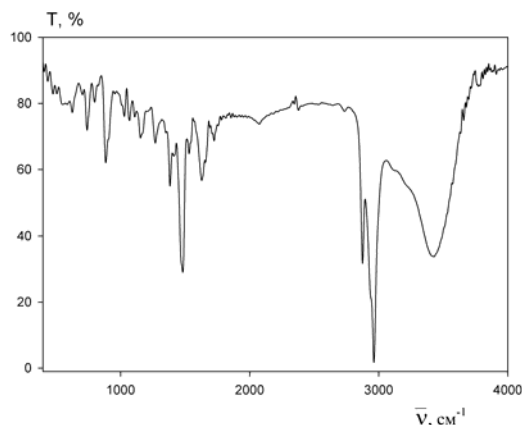


Рис. 2. ИК-спектр $\text{цис-}[\text{Re}_2(\text{His})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ в таблетках KBr

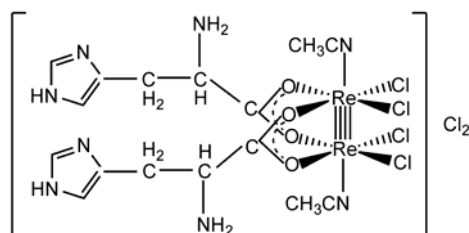


Рис. 3. Строение $\text{цис-}[\text{Re}_2(\text{His})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koz'min P.A., Surazhskaya M.D. Crystal chemistry of rhenium compounds with metal-metal bond // Russian Journal of Coord. Chem. – 1980. – Vol.6(5). – P.643-694.
2. Shtemenko A.V., Bovykin B.A. Chemistry of Binuclear Rhenium Clusters. In: Rhenium and Rhenium Alloys. Pensilvania: TMS publicatio. – 1997. – P.189-197.
3. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. Multiple Bonds

between Metal Atoms. – New York: Springer Science, 2005. – 818 p.

4. *Изучение* влияния комплексов рения с органическими лигандами на кислотную резистентность эритроцитов человека / Н.И. Штеменко, И.В. Пирожкова-Паталах, А.В. Штеменко, А.А. Голиченко // Укр. биохим. журн. – 2000. – Т.72. – № 3. – С.77-81.

5. *Shtemenko N., Coltery P., Shtemenko A.* Dihlorotetram-Isobutyratodirhenium(III): Enhancement of Cisplatin Action and RBC-stabilizing Properties // *Anticancer Research.* – 2007. – Vol.27. – P.2487-2492.

6. *Liposomal* forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity / N.I. Shtemenko, O.V. Berzenina, D.E. Yegorova, A.V. Shtemenko // *Chemistry and biodiversiti.* – 2008. – Vol.5. – P.1660-1667.

7. *Synthesis*, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin / Shtemenko A.V., Coltery P., Shtemenko N.I. et al // *Dalton Trans.* – 2009. – Vol.26. – P.5132-5136.

8. *Synthesis* and antiradical properties of dirhenium cluster compounds / Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N., Randarevich M.V. // *Metal ions in biology and medicine.* – 2008. – Vol.10. – P.229-234.

9. *Координационная химия природных аминокислот* / В.Т. Панюшкин, Н.Н. Буков, С.Н. Болотин, В.А. Вольнкин. – М.: Наука, 2007. – 247 с.

10. *Шibaева Н.В., Рябухин Ю.И., Гарновский А.Д.* Комплексообразование аминокислот и пептидов как фактор бактериального растворения переходных металлов // *химия комплексных соединений: Тез. докл. Чугаевского совещ.* – К.: КГУ. – 1985. – Ч. I. – С.238.

11. *Cysteine*, histidine and glycine exhibit anti-inflammatory effects in human coronary arterial endothelial cells / Hasegawa S., Ichiyama T., Sonaka I., Ohsaki A., Okada S., Wakiguchi H., Kudo K., Kittaka S., Hara M., Furukawa S. // *Clinical & Experimental Immunology.* – 2012. – Vol.167. – P.269-274.

12. *New octachlorodirhenate(III) salt: solid state manifestation for a certain conformation flexibility of the [Re₂Cl₈]²⁻ ion* / Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A. et al. // *Polyhedron.* – 2003. – № 10. – P.1547-1552.

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 Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1966. – 1111 с.

15. *Shtemenko A.V., Vovykin B.A.* Chemistry of binuclear rhenium clusters // *International symposium of rhenium and rhenium alloys.* – Pennsylvania: TMP publication. – 1997. – P.189-197.

16. *Штеменко А.В., Голиченко А.А., Кожура О.В.* Особенности химического поведения биядерных кластерных соединений рения(III) // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2000. – № 2. – С.21-24.

17. *Взаимодействие* дигидрата тетрахлородиацетатодирения 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.

18. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

Поступила в редакцию 2013