

УДК: 546.719:54-386

О. В. Величко, О. А. Голіченко, О. В. ШтеменкоДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна
email: lenavelichko87@gmail.com**ВЗАЄМОДІЯ КЛАСТЕРНИХ СПОЛУК ДИРЕНІЮ(III)
З БУРШТИНОВОЮ КИСЛОТОЮ**

У роботі досліджено взаємодію $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ із бурштиною кислотою за різних умов. Розроблено методику синтезу цис-тетрахлориди- μ -етан-1,2-дикарбоксилатів диренію(III) (аксіальними лігандами є ДМСО або ДМФА) у суміші органічних розчинників при нагріванні в інертній атмосфері. Цільові речовини синтезовані, виділені в індивідуальному стані, досліджені їх спектральні властивості. Методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії на ^1H та ^{13}C та ЕСП підтверджені склад та будова отриманих речовин.

Також проведена реакція тих же вихідних сполук при сплавленні в інертній атмосфері з утворенням тетра- μ -карбоксилату диренію(III) з етан-1,2-дикарбоною кислотою. Комплексна сполука виділена у твердому вигляді, доведено її склад і будову. Встановлено, що взаємодія $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ з 1-адамтанкарбоною кислотою призводить до повної заміни екваторіальних лігандів на адамтанкарбоксилатні групи зі збереженням структурного типу тетра- μ -карбоксилату диренію(III).

Ключові слова: комплексні сполуки, реній, бурштинова кислота, координація

Єдиний комплексуючий центр Re_2^{6+} має унікальну будову завдяки наявності почверного зв'язку метал-метал та може приєднувати до 10 лігандів, утворюючи декілька структурних типів галогенокарбоксилатів диренію(III).

Синтезовані раніше сполуки диренію(III) із карбоксилатними та галогенідними лігандами [1] проявляють різні види біологічної активності, наприклад, протипухлинні, цитостабілізуючі, нефро- та гепатопротекторні властивості.

Важливо зазначити певну роль лігандів у підсиленні цих властивостей, зокрема бурштинової кислоти, яка проявляє фізіологічну активність. Була показана величезна роль цієї кислоти та її похідних у клітинному диханні живих організмів [2].

У свою чергу, наявність двох карбоксильних груп та рухливого карбонового ланцюга дозволяє використовувати бурштинову кислоту як містковий фрагмент для 1D, 2D, 3D супрамолекулярних сполук із деякими металами $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ і отримувати гібридні речовини із прогнозованими магнітними, дифракційними, люмінесцентними властивостями [3-6].

З погляду на вищезазначене, метою роботи був синтез, дослідження властивостей та будови нових похідних біядерних кластерів ренію(III) з бурштиною кислотою.

Матеріали і методи дослідження

Для синтезу галогенокарбоксилатів диренію(III) як вихідну сполуку використали тетра- n -бутиламоній октахлоридиренат(III) $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, синтезований згідно [7]. Диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамід (ДМФА) та ацетонітрил кваліфікації «чда» використовували без додаткової очистки, інші органічні розчин-

ники очищували згідно [8,9]. Електронні спектри поглинання (ЕСП) у діапазоні 25000–10000 cm^{-1} реєстрували на спектрофотометрі СФ-46. ІЧ-спектри записували у діапазоні 4000–400 cm^{-1} в таблетках КВг на Фур'є-спектрофотометрі ФСМ 1201. Спектри протонного магнітного резонансу записували на Varian VXR-400 у розчиннику DMSO-d_6 .

Оскільки бурштинова кислота не розчинна у 1,2-дихлоретані, дихлорметані, бензолі, без нагрівання не розчиняється в ацетонітрилі та етилацетаті, то пробну реакцію між вихідними сполуками проводили у суміші розчинників: ацетонітрилу, в якому розчиняється $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, та ДМСО або ДМФА для розчинення бурштинової кислоти. Умова повного розчинення кислоти-ліганда зумовлена необхідністю підтримувати кислотність середовища для зберігання почверного зв'язку метал-метал кластерного фрагменту Re_2^{6+} , тому об'єм ДМСО або ДМФА відміряли такий, що є необхідним для розчинення наважки вихідної кислоти.

Результати та їх обговорення

У результаті попередньо проведених дослідів встановлено оптимальні умови синтезу: до наважки бурштинової кислоти (0,31 г, $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль) додають 30 мл ацетонітрилу, потім 0,1-0,2 мл ДМФА або ДМСО. Отриману суміш перемішують за кімнатної температури до розчинення кислоти. Останньою додають наважку $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, масою 0,3 г ($2,6 \cdot 10^{-4}$ моль) та отриманий розчин кип'ятять в інертній атмосфері протягом 10 год. Потім реакційний розчин охолоджують до кімнатної температури та випарюють розчинник. Твердий продукт перекристалізують в ізопропіловому спирті для очищення від $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, який не вступив у реакцію, та кілька разів у 1,2-дихлоретані або дихлорметані для видалення надлишку ліганду. Після видалення розчинника отриманий твердий продукт досушують на фільтрі, промиваючи гексаном. Вихід складає 78-82%. Отримані речовини розчинні в електронодонорних розчинниках, воді та у деяких не донорних (1,2-дихлоретан, 1,2-дихлорметан) розчинниках.

У видимій області ЕСП розчину двох отриманих сполук (рис. 1) спостерігається єдиний максимум поглинання при 16 130 cm^{-1} , що свідчить, згідно отриманих нами раніше даних [10], про утворення за схемою 1 тетрахлоро-ди- μ -карбоксилату диренію(III) $\text{cis-Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}$, де L – ДМСО, ДМФА.

Цис-конфігурація продуктів реакції підтверджена, також, результатами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії ЯМР на ^1H та ^{13}C .

Так, в ІЧ-спектрі $\text{cis-Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ наявне середньої інтенсивності коливання в області 3000 cm^{-1} – $\nu(\text{OH})$ гідроксильної групи. Також спостерігаються інтенсивні смуги при 2966 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} та 2879 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням $\nu(\text{CH})$ в CH_2 - та CH_3 -групах в екваторіальних та аксіальних лігандах. Дуже інтенсивна смуга при 1726 cm^{-1} відноситься до коливання $\nu(\text{C}=\text{O})$ у вільній карбоксильній групі, що свідчить про координацію дикарбонової кислоти до кластерного угруповання лише однією групою [11].

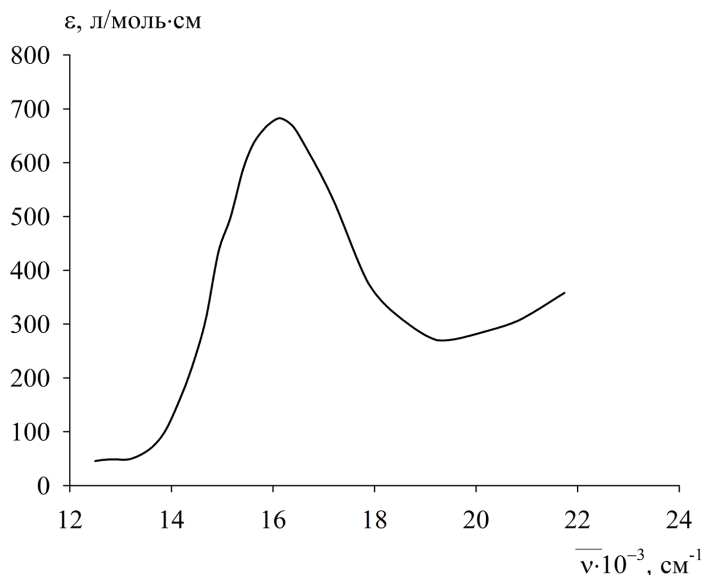
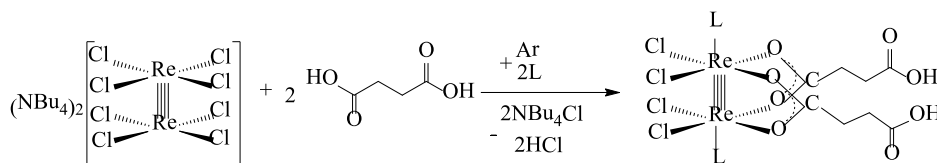


Рис. 1. ЕСП розчину у 1,2-дихлоретані цис- $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ ($C_M=3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)



де L – ДМФА, ДМСО

Схема 1. Маршрут реакції синтезу цис- $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}$, L – ДМСО, ДМФА

Менш інтенсивна, слабо розщеплена смуга при 1428 cm^{-1} відноситься до валентного коливання $\nu_s(\text{CO})$ координованої карбоксилатної групи, що підтверджує приєднання бурштинової кислоти до кластерного фрагменту Re_2^{6+} [12]. Інші смуги при $1204, 1163, 926, 892, 641 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до деформаційних коливань С-С та С-Н екваторіальних та аксіальних лігандів [11].

У ПМР-спектрі, наприклад, цис- $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ спостерігаються сигнал при 12,2 м.д., що відноситься до протону гідроксильної групи, 2,5 м.д. – протонів карбонового ланцюга ліганда, 2,42 м.д. – сигнали протонів ДМСО як розчинника та 3,16 м.д. – недейтерована вода у диметилсульфоксиді. В ЯМР-спектрі на ^{13}C наявні сигнали при 174,27 м.д. – Карбон в карбоксилатній групі, 29,44 м.д. – Карбон в карбоновому скелеті та 40,40 м.д. – Карбон в ДМСО як розчинник [11].

Ці результати підтверджують отримання в умовах синтезу сполук диренію(III), що містять два залишки бурштинової кислоти, які розташовані у цис-конфігурації та електрондонорними молекулами ДМФА або ДМСО, що розташовані в аксіальних положеннях кластерного фрагменту та закріплюють утворену конфігурацію.

При сплавленні суміші тих же вихідних сполук: 0,1 г $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ ($8,76 \cdot 10^{-5}$ моль) та 0,31 г бурштинової кислоти ($2,6 \cdot 10^{-3}$ моль) при мольному співвідношенні 1:30 в інертній атмосфері при температурі вище 205°C відбувається утворення плаву жовто-гарячого кольору, який, ймовірно, містить тетра- μ -карбоксилат диренію(III) [13]. Охолоджений до кімнатної температури плав кілька разів промивали ацетоном та ПС для очищення від вихідних сполук, сама ж цільова сполука в цих умовах не розчиняється.

Очищений цільовий продукт був проаналізований за допомогою ІЧ-спектроскопії. Наявність у спектрі (рис. 2) інтенсивних смуг коливання: при 1420 см^{-1} , що відповідає $\nu_s(\text{COO})$ для координованої карбоксилатної групи, свідчить про координацію молекул бурштинової кислоти до кластерного фрагменту Re_2^{6+} [13], а смуга при 1710 см^{-1} , що відноситься до $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ у вакантній карбоксілній групі, та смуга при 3422 см^{-1} , що відноситься до $\nu(\text{OH})$, підтверджують координацію лише однієї COOH -групи кислоти-ліганду до кластерного фрагменту диренію(III) [14]. Смути при $3234, 2962, 2910\text{ см}^{-1}$ відносяться до $\nu(\text{CH})$ в CH_2 - та CH_3 -групах екваторіальних та аксіальних лігандів. Інші смуги відносяться до деформаційних коливань карбоксилатних груп [11].

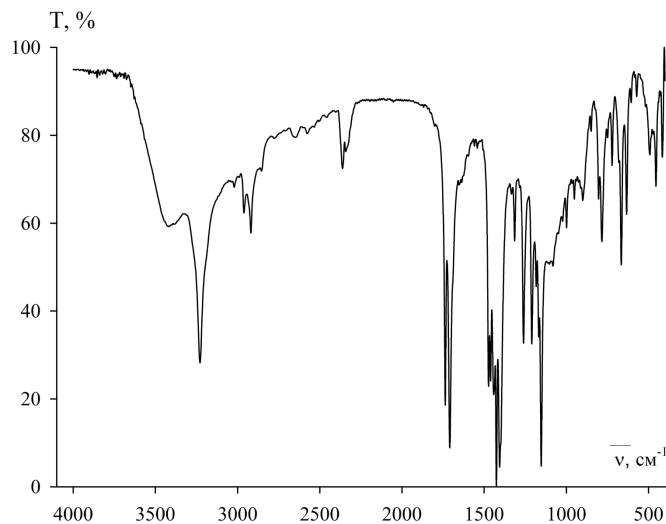


Рис. 2. ІЧ-спектр $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ в KBr

За результатами фізико-хімічних аналізів можна запропонувати наступну схему утворення дихлоротетра- μ -карбоксилату диренію(III) із бурштиновою кислотою:

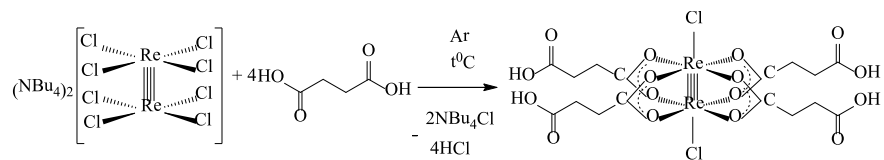


Схема 2. Схема утворення $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$

Вихід цільової сполуки склав 93%.

Оскільки отриманий комплекс $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ не розчинний, то для додаткового підтвердження утворення тетра- μ -карбоксилату диренію(III) була проведена твердофазна реакція між $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ та 1-адамтанкарбоною кислотою, як лігандом, що має більший індукційний ефект, ніж бурштиновий радикал та може замінити його на адамантанкарбоксільні групи в екваторіальному оточенні кластерного фрагменту. У цьому випадку, входження адамантильного радикалу до лігандної сфери координаційного центру диренію(III) може підвищити розчинність комплексної сполуки без зміни її структурного типу.

Взаємодію проводили в інертній атмосфері при нагріванні суміші вихідних сполук: 0,03 г $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ ($3,35 \cdot 10^{-5}$ моль) та 0,06 г $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COOH}$ ($3,35 \cdot 10^{-4}$ моль) протягом 5 годин. Після цього, плав помаранчевого кольору охолоджували до кімнатної температури, промивали кількома порціями циклогексану для видалення надлишку 1-адамтанкарбонової кислоти та ацетоном – для очистки від бурштинової кислоти, а твердий залишок висушували, розчиняли у 1,2-дихлоретані при нагріванні до 50°C та реєстрували ЕСП цього розчину (рис. 3).

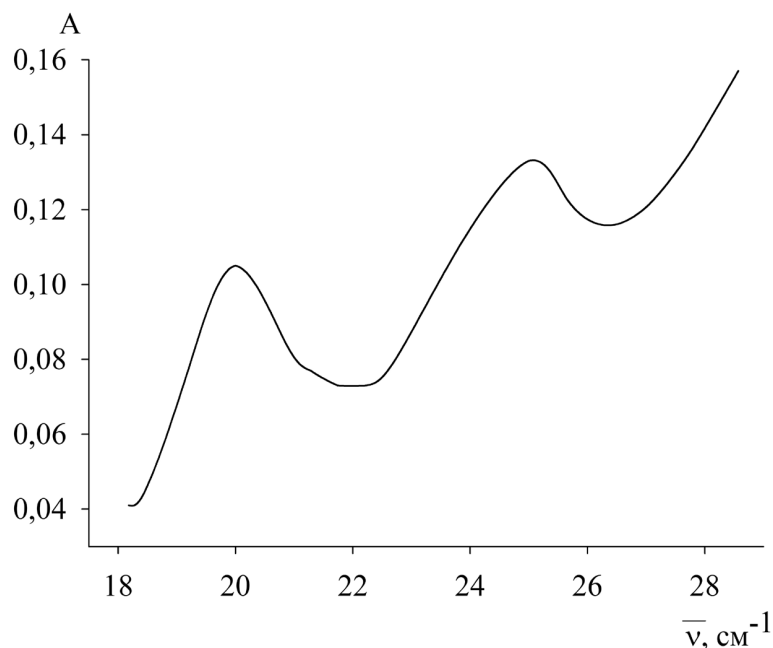
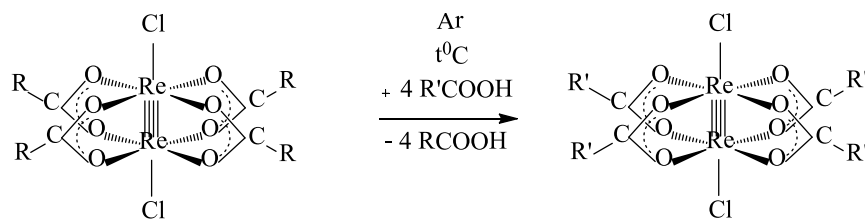


Рис. 3. ЕСП розчину продукту реакції між $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ та 1-адамтанкарбоною кислотою у 1,2-дихлоретані

В ЕСП спостерігаються 2 максимуми поглинання при 400 нм (25000 cm^{-1}) і 500 нм (20000 cm^{-1}), що, згідно результатів отриманих нами раніше [15], відповідає утворенню тетра- μ -карбоксилату диренію(III), ймовірно, згідно наступної схеми 3:



де R – залишок бурштинової кислоти,

R' – залишок 1-адамантанкарбонової кислоти.

Схема 3. Схема реакції між $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ та 1-адамантанкарбоновою кислотою

На нашу думку, відбувається повне заміщення бурштинових залишків, оскільки $K_{\text{д1}}$ бурштинової кислоти більша за $K_{\text{д}}$ 1-адамантанкарбонової кислоти ($7,4 \cdot 10^{-5}$ та $1,26 \cdot 10^{-7}$ відповідно), а отже, індукційний ефект адамантанкарбонової групи буде більшим за вплив бурштинового радикалу на екстинцію поглинання комплексних сполук. До того ж, ця гіпотеза знаходить підтвердження для комплексних сполук диренію(III) цис-конфігурації зі вказаними лігандами. Так, для цис-тетрахлориди- μ -бурштинату диренію(III) коефіцієнт складає ≈ 680 л/моль·см, а для цис-тетрахлориди- μ -адамантилкарбоксилату диренію(III) – ≈ 500 л/моль·см.

Про входження адамантанкарбонових груп до внутрішньої координаційної сфери свідчить також підвищення розчинності отриманої комплексної сполуки диренію(III) та результати елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії (рис. 4). Дані елементного аналізу відповідають результатам, отриманим для $\text{Re}_2(\text{AdCOO})_4\text{Cl}_2$, методика отримання та встановлення будови якого описані в [16].

До того ж, в ІЧ-спектрі продукту реакції (рис. 4) відсутня смуга коливання $\nu(\text{C}=\text{O})$ вільної карбоксильної групи, що свідчить про відсутність бурштинової кислоти у складі нового продукту. У спектрі присутні смуги коливання при 1405 см^{-1} ($\nu_s(\text{CO})$ координованої карбоксилатної групи), що свідчить про наявність залишків 1-адамантанкарбонової кислоти: смуги при $3404, 2960, 2890 \text{ см}^{-1}$ відносяться до $\nu(\text{CH})$ в CH_2 - та CH_3 -групах екваторіальних лігандів. Інші смуги відносяться до деформаційних коливань карбоксилатних груп [11].

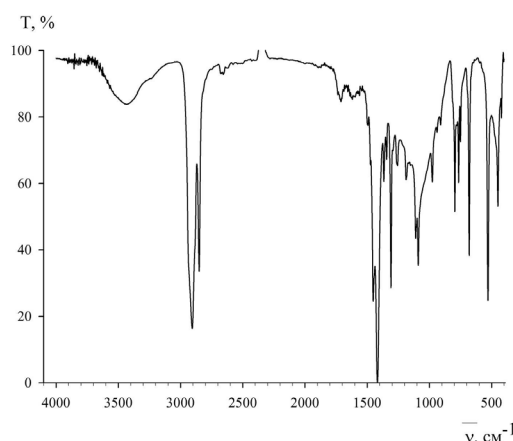


Рис. 4. ІЧ-спектр в КВг продукту реакції між $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ та 1-адамантанкарбоновою кислотою

У ЕСП для розчину наважки отриманої речовини у хлороформі при температурі 50°C наявні два максимуми поглинання при 20 000 cm^{-1} та 25 000 cm^{-1} , інтенсивність та положення яких відповідає спектральній картині для дихлоротетра- μ -адамантилкарбоксилату диренію(III), будова якого доведена за допомогою РСА [16].

Отже, в результаті проведення сплавлення тетра- μ -бурштинату диренію(III) із 1-адамтанкарбоною кислотою відбувається заміщення бурштинатних залишків на адамтанкарбоксилатні зі збереженням структурного типу.

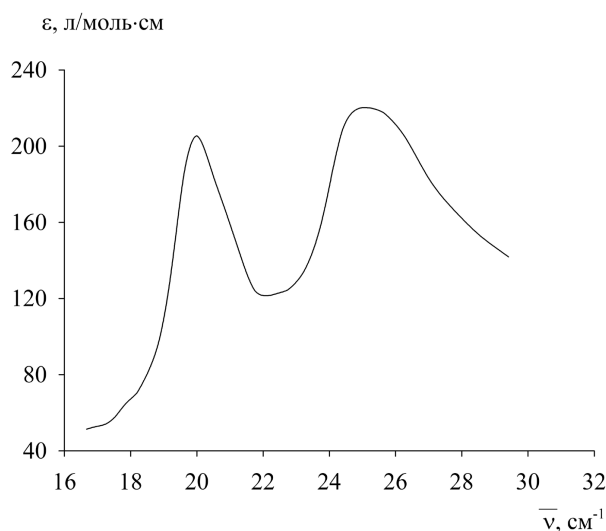


Рис. 5. ЕСП розчину $\text{Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_4\text{Cl}_2$ в 1,2-дихлоретані ($C=7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Висновки

Таким чином, була досліджена взаємодія $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ із бурштиновою кислотою за різних умов і встановлено, що ця кислота може містково координуватися до диренієвого центру. Знайдено оптимальні умови для синтезу комплексних сполук ренію(III) з бурштиновою кислотою різних структурних типів, які було отримано в індивідуальному стані. Будова та склад отриманих речовин вивчені за допомогою сучасних фізико-хімічних методів дослідження, які показали, що бурштинова кислота за умов синтезу координується до кластерного фрагменту диренію(III) за допомогою однієї карбоксилатної групи та може заміщуватись на кислотні ліганди з більшим індукційним впливом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Shtemenko A.V., Shtemenko N.I.* Rhenium–platinum antitumor systems // Ukr. Biochem. J. – 2017. – Vol. 89, N 2. – P. 5–30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>.
2. *Keilin D., Hartree E.F.* Succinic Dehydrogenase-Cytochrome System of Cells Intracellular Respiratory System Catalysing Aerobic Oxidation of Succinic Acid // Proc. R. Soc. Lond. B. – 1940. – Vol. 129. – P.277–306. <https://doi.org/10.1098/rspb.1940.0040>.
3. *Duangthongyou T., Phakawatchai Ch., Siripaisarnpipat S.* Synthesis and fluorescence of multi-dimensional

- structures of two cobalt(II) complexes between 2,2'-bipyridine and different chain length of aliphatic dicarboxylic, succinic or glutaric acid // *J. Mol. Struct.* – 2011. – Vol. 987. – P.101–105. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.069>.
4. Ghosh A.K., Ghoshal D., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N.R. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Metal–Organic Hybrid Materials of Cu(II): Effect of a Long Chain Dicarboxylate Backbone, and Counteranion in Their Structural Diversity // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46, N 8. – P. 3057–3071. <https://doi.org/10.1021/ic061720v>.
 5. Ghoshal D., Maji T. K., Mostafa G., Sain S., Lu T.-H., Ribas J., Zangrando E., Chaudhuri N. R. Polymeric networks of copper(II) using succinate and aromatic N–N donor ligands: synthesis, crystal structure, magnetic behaviour and the effect of weak interactions on their crystal packing // *Dalton Trans.* – 2004. – Vol. 0. – P. 1687–1695. <https://doi.org/10.1039/b401738b>.
 6. Ghoshal D., Ghosh A. K., Mostafa G., Ribas J., Chaudhuri N.R. Succinato-bridged copper(II) supramolecular 3D framework: Synthesis, crystal structure and magnetic property // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360. – P. 1771–1775. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.054>.
 7. Штеменко О.В., Бовикін Б.О., Кожура О.В. Синтез біядерних кластерів ренію(III) з амінокислотами // *Укр. хім. журнал.* – 1997. – Т. 63, № 11. – С.35–38.
 8. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика* // Пер. с англ. – М.: Мир., 1976. – 541 с.
 9. Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители* – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 518 с.
 10. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Zh., Paramonova K.V., Shtemenko A. , Dunbar K.R. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III) // *J. Inorg. Biochem.* – 2013. – Vol. 129. – P. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>.
 11. Преч Э., Бюльманн Ф. *Определение строения органических соединений.* – М.: Мир, 2006. – 440 с.
 12. Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф., Евстафьева О.Н., Лебедев В.Г. Взаимодействие дигидрата тетрахлородиацетатодирения с донорными основаниями // *Журн. неорг. химии.* – 1981. – Т. 26, № 3. – С. 634–642.
 13. Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Координационные соединения Re(III) с 3-гидрокси-1-а-дамантанкарбоновой кислотой // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2011. – № 1 – С. 98–102.
 14. Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Синтез комплексного соединения дирения(III) с 1,3-адамантандикарбоновой кислотой цис-конфигурации // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2012. – № 3. – С.100–103.
 15. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2006. – Vol. 32, N 4. – P. 242–249. <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>.
 16. Shtemenko A.V., Golichenko A.A., Domasevitch K.V. Synthesis of Novel Tetracarboxylato Dirhenium(III) Compounds and Crystal Structure of $[\text{Re}_2(1\text{-Adamantylcarboxylate})_4\text{Cl}_4] \cdot 4\text{CHCl}_3$ // *Z. Naturforsch.* – 2001. – Vol. 56b, N 4/5. – P. 381–385. <https://doi.org/10.1515/znbn-2001-4-510>.

Стаття надійшла до редакції 01.10.2018

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

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина
email: lenavelichko87@gmail.com

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИРЕНИЯ(III) С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Комплексные соединения дирения(III) с мостиковыми карбоксилатными и галогенидными лигандами проявляют различные виды биологической активности, а внедрение во внутреннюю координационную сферу центрального «атома» комплексообразователя лигандов, имеющих собственную физиологическую активность, может расширить круг полезных свойств комплексных соединений дирения(III). С этой точки зрения перспективным является разработка методов синтеза координационных соединений дирения(III) с такими лигандами и определение их строения. В данной работе исследовано взаимодействие $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ с янтарной кислотой в различных условиях. В результате прове-

денных экспериментов разработана методика синтеза цис-тетрахлороди- μ -этан-1,2-дикарбоксилатов дирения(III) (аксиальными лигандами является ДМСО или ДМФА) в среде смеси органических растворителей при нагревании в инертной атмосфере. Указанные вещества синтезированы, выделены в индивидуальном состоянии и исследованы их спектральные свойства. Методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на ^1H и ^{13}C и ЭСП подтверждены состав и строение полученных веществ.

Также проведена реакция тех же исходных соединений при сплавлении в инертной атмосфере с образованием тетра- μ -карбоксилат дирения(III) с этан-1,2-дикарбоновой кислотой. Комплексное соединение выделено в твердом виде, доказано его состав и строение. Взаимодействие $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ с 1-адамantanкарбоновой кислотой приводит к полной замене экваториальных лигандов на адамantanкарбоксилатные группы с сохранением структурного типа тетра- μ -карбоксилата дирения(III).

Ключевые слова: комплексные соединения, рений, янтарная кислота, координация

O. V. Velychko, O. A. Golichenko, O. V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology,

Gagarin Av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine

email: lenavelichko87@gmail.com

THE INTERACTION OF DIRHENIUM(III) CLUSTER COMPOUNDS WITH SUCCINIC ACID

Complex compounds of dirhenium(III) with bridge carboxylates and halide ligands show various types of bioactivity, and the entry into the internal coordination sphere of the central "atom"- complexing the ligands that have their own physiological activity may extend the range of useful properties of dirhenium(III) complex compounds. From this perspective development the methods of synthesis of dirhenium(III) complex compounds with such ligands and determination of their structure are promising. In this work the interaction $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ with succinic acid under different conditions was investigated. As a result of these experiments, the method of synthesis of cis-tetrachlorodi- μ -ethane-1,2-dicarboxylates of dirhenium(III) (axial ligands are DMSO or DMF) in mixture of organic solvents with heating under inert atmosphere was developed. These compounds were synthesized and isolated in the individual state, their spectral properties were investigated. The composition and structure of synthesized compounds were confirmed by IR spectroscopy, NMR spectroscopy at ^1H , ^{13}C and EAS.

The single absorption maximum at $16\,130\text{ cm}^{-1}$, which corresponds to the $\delta - \delta^*$ electron transition for cis-tetrachlorodi- μ -carboxylates of dirhenium(III), is present in the EAS visible region of the complex compounds solution.

In the IR spectrum the intense, weakly split band at 1428 cm^{-1} is observed. This band corresponds to the stretching vibration $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ of the coordinated carboxylate group and confirms the addition of succinic acid to the cluster fragment Re_2^{6+} .

Also, the reaction of the same starting compounds under melting condition and inert atmosphere lead to formation of dirhenim(III) tetra- μ -carboxylate with ethan-1,2-dicarboxylic acid. The complex compound was isolated in solid state, its composition and structure were proved. The interaction of $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$ with 1-adamantanecarboxylic acid lead to the complete replacement of the equatorial ligands on adamantanecarboxylates groups with the preservation of the structural type of dirhenium(III) tetra- μ -carboxylate.

Key words: complex compounds, rhenium, succinic acid, coordination

REFERENCES

1. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. *Rhenium–platinum antitumor systems*. Ukr. Biochem. J., 2017, vol. 89, no 2, pp. 5-30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>.
2. Keilin D., Hartree E.F. *Succinic Dehydrogenase-Cytochrome System of Cells Intracellular Respiratory System Catalysing Aerobic Oxidation of Succinic Acid*. Proc. R. Soc. Lond. B., 1940, vol. 129, pp. 277-306. <https://doi.org/10.1098/rspb.1940.0040>.
3. Duangthongyou T., Phakawatchai Ch., Siripaisarnpipat S. *Synthesis and fluorescence of multi-dimensional structures of two cobalt(II) complexes between 2,2'-bipyridine and different chain length of aliphatic dicarboxylic, succinic or glutaric acid*. J. Mol. Struct., 2011, vol. 987, pp. 101-105. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.069>.
4. Ghosh A.K., Ghoshal D., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N.R. *Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Metal–Organic Hybrid Materials of Cu(II): Effect of a Long Chain Dicarboxylate Backbone, and Counteranion in Their Structural Diversity*. Inorg. Chem., 2007, vol. 46, no 8, pp. 3057-3071. <https://doi.org/10.1021/ic061720v>.
5. Ghoshal D., Maji T.K., Mostafa G., Sain S., Lu T.-H., Ribas J., Zangrando E., Chaudhuri N.R. *Polymeric networks of copper(II) using succinate and aromatic N–N donor ligands: synthesis, crystal structure, magnetic behaviour and the effect of weak interactions on their crystal packing*. Dalton Trans., 2004, vol. 0, pp. 1687-1695. <https://doi.org/10.1039/b401738b>.
6. Ghoshal D., Ghosh A.K., Mostafa G., Ribas J., Chaudhuri N.R. *Succinato-bridged copper(II) supramolecular 3D framework: Synthesis, crystal structure and magnetic property*. Inorg. Chim. Acta, 2007, vol. 360, pp. 1771-1775. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.054>.
7. Shtemenko O.V., Bovykin B.O., Kozhura O.V. *Sintez biadernykh klasteriv reniiu(III) z aminokyslotamy* [Synthesis of binuclear clusters rhenium(III) with amine acids]. Ukr. khym. zhurnal – Ukr. Chem. J., 1997, vol. 63, no. 11, pp. 35-38. (in Ukrainian)
8. Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika* [The companion of chemist]. Moscow, Mir, 1976, 541 p. (in Russian)
9. Vaysberger D., Proskauer E., Riddik Dzh., Tups E. *Organicheskie rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1958, 518 p. (in Russian)
10. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Zh., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. *Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III)*. J. Inorg. Biochem., 2013, vol. 129, pp. 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>.
11. Prech E., Bulmann F. *Opređenje stroeniya organicheskikh soedineniy* [Determination of the structure of organic compounds]. Moscow, Mir, 2006, 440 p. (in Russian)
12. Misailova T.V., Kotelnikova A.S., Golovanova I.F., Evstaf'eva O.N., Lebedev V.G. *Vzaimodeystvie digidrata tetraklorodiatsetatodireniya s donornymi osnovaniyami* [Interaction of tetrachlorodiacetatedirhenium dihydrate with donor bases]. Zhurn. neorg. khimii. – Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1981, vol. 26, no. 3, pp. 634-642. (in Russian)
13. Velichko E.V., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Koordinatsionnyye soedineniya Re(III) s 3-gid-roksi-1-adamantankarbonovoy kislotoy* [The coordinations compounds of Re(III) with 3-hydroxy-1-adamantanecarboxylic acid]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2011, no 1, pp. 98-102. (in Russian)
14. Velichko E.V., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Sintez kompleksnogo soedineniya direniya(III) s 1,3-adamantandikarbonovoy kislotoy tsis-konfiguratsii* [Synthesis of cis- configuration of dirhenium(III) complex compound with 1,3-adamantanedicarboxylic acid]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2012, no 3, pp. 100-103. (in Russian)
15. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties*. Russ. J. Coord. Chem., 2006, vol. 32, no 4, pp. 242-249. <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>.
16. Shtemenko A.V., Golichenko A.A., Domasevitch K.V. *Synthesis of Novel Tetracarboxylato Dirhenium(III) Compounds and Crystal Structure of [Re₂(1-Adamantylcarboxylate)₄Cl₂] · 4CHCl₃*. Z. Naturforsch., 2001, vol. 56b, no 4/5, pp. 381–385. <https://doi.org/10.1515/znb-2001-4-510>.