

УДК 546.719:54-386

**О. В. Величко, О. А. Голіченко, С. І. Нейковський, О. В. Штеменко**ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,  
кафедра неорганічної хімії,  
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна**СИНТЕЗ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- $\mu$ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНІЮ(III)  
З 3-АЦЕТИЛАМІНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЮ КИСЛОТОЮ**

Розроблена методика синтезу цис-тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилата диренію(III) з 3-ацетиламіно-1-адамantanкарбонною кислотою, досліджені спектральні та термічні властивості отриманої сполуки. Методами елементного аналізу, ЕСП-та ІЧ-спектроскопії, а також термогравіметрії підтверджені склад та будова комплексної сполуки.

**Ключові слова:** реній, комплексні сполуки, адамantanкарбонна кислота, почверний зв'язок.

У наших попередніх роботах [1, 2] було показано, що галогенкарбоксилати диренію(III) за рахунок наявності почверного зв'язку Re-Re [3] проявляють різні типи біологічної активності, у тому числі протипухлинну [1], антирадикальну [4], цитостабілізуючу [5] та мають низьку токсичність [6].

Використання як лігандів, адамantanкарбонних кислот, які мають високу ліпофільність, сприяє посиленню існуючих або появі нових типів біологічної активності [7-10]. Крім того, серед нітрогенвмісних похідних адамantanу є відомі лікарські засоби, наприклад, ремантадин, мемантин [11, 12] та інші, тому дослідження процесу комплексоутворення похідних  $Re_2^{6+}$  з 3-ацетиламіно-1-адамantanкарбонною кислотою є досить актуальним як з теоретичної точки зору, так і у плані подальших досліджень біологічної активності синтезованих комплексних сполук диренію(III).

**Матеріали та методи дослідження**

Для проведення досліджень як вихідну речовину використовували  $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ , одержаний за методикою [10], який вже містить у своєму складі біядерний комплексоутворюючий центр  $Re_2^{6+}$  з почверним зв'язком метал-метал та добре розчиняється у полярних органічних розчинниках. Ліганд – 3-ацетиламіно-1-адамantanкарбонна кислота (рис. 1) була синтезована на кафедрі неорганічної хімії КНУ ім. Т.Г. Шевченка і люб'язно надана нам для досліджень д.х.н. К.В. Домасевичем.

Також використовували соляну, сірчану, оцтову кислоти, хлорид олова(II) марки “х.ч.”. Диметилсульфоксид (ДМСО) та ацетонітрил кваліфікації “ч.д.а.” застосовували без додаткового очищення, ізопропіловий спирт (ІПС), ацетон очищували згідно відомих методик [13, 14].

Елементний аналіз на реній проводили спектрофотометричним способом, на хлор – гравіметричним способом згідно стандартних методик [15,16].

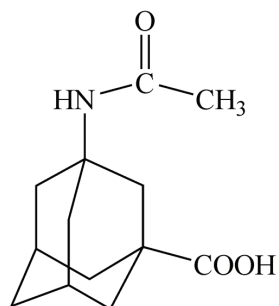


Рис. 1. Графічна формула 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбонової кислоти

Електронні спектри поглинання у діапазоні 25000–10000  $\text{cm}^{-1}$  реєстрували на спектрофотометрі СФ-46. ІЧ-спектри знімали у діапазоні 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках KBr на Фур'є-спектрометрі ФСМ 1201.

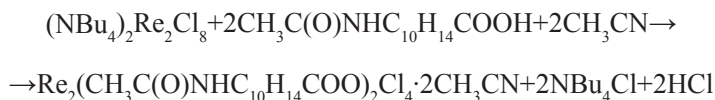
Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі Q-1500D системи Paulik-Paulik-Erdau в інтервалі температур 15-700  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю підйому температури 5град/хв.

Для проведення досліджень як розчинник був обраний ацетонітрил, у якому добре розчиняється  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  та при нагріванні – 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбонова кислота. До того ж, ацетонітрил є електронодонорною речовиною [17] та здатен займати аксіальні положення кластеру  $\text{Re}_2^{6+}$  [18].

### Результати дослідження та їх обговорення

Дослідження взаємодії  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  з 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбоною кислотою дозволило оптимізувати умови проведення реакції: 0,1 г  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  (0,0871 ммоль) та 0,1039 г  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$  (0,4383 ммоль) розчиняли в 50 мл ацетонітрилу, отриманий реакційний розчин нагрівали в інертному середовищі протягом 20 год до зміни забарвлення із зеленого на синій. Після цього, реакційний розчин охолоджували до кімнатної температури, випаровували розчинник і отриманий твердий осад перекристалізували спочатку в ізопропіловому спирті, а потім в охолоджену ацетонітрилі для видалення надлишкової кислоти. Отримано речовину синього кольору масою 0,0722 г, вихід якої склав 78%.

Описані перетворення можна представити рівнянням:



У видимій області ЕСП ацетонітрильного розчину одержаної комплексної сполуки присутній лише один максимум поглинання при 16638  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2), його розташування та інтенсивність відповідає  $\delta \rightarrow \delta^*$ - електронному переходу почверного зв'язку метал-метал для тетрахлориди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації [3,18,17]. Таке припущення підтверджується також літературними даними про ЕСП сполук аналогічного структурного типу, будову яких для ацетатних, ізобутиратних та півалатних похідних було доведено за допомогою прямого рентгеноструктурного аналізу [20–22].

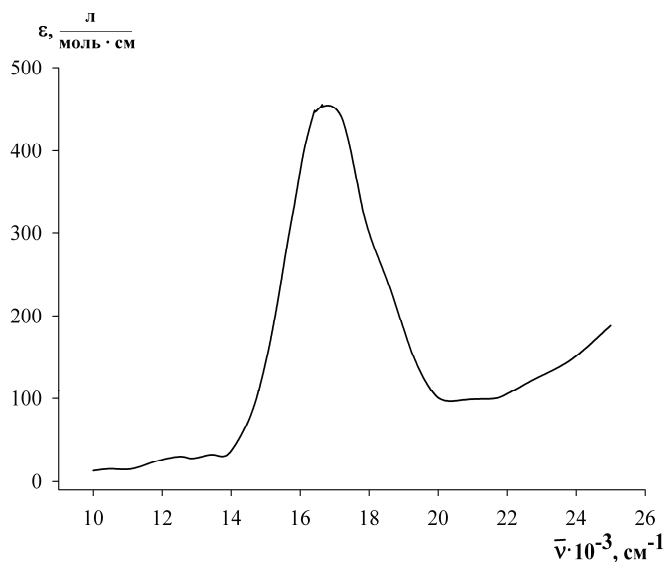


Рис. 2. ЕСП розчину цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  в ацетонітрилі ( $c_m = 4,68 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

В ІЧ-спектрі одержаної речовини (рис. 3) присутня лише одна інтенсивна смуга в області  $1420\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ , що відповідає валентному коливанню  $\nu_s(\text{CO})$  координованої карбоксильної групи і свідчить про місткову координацію цієї групи до кластеру  $\text{Re}_2^{6+}$  [17].

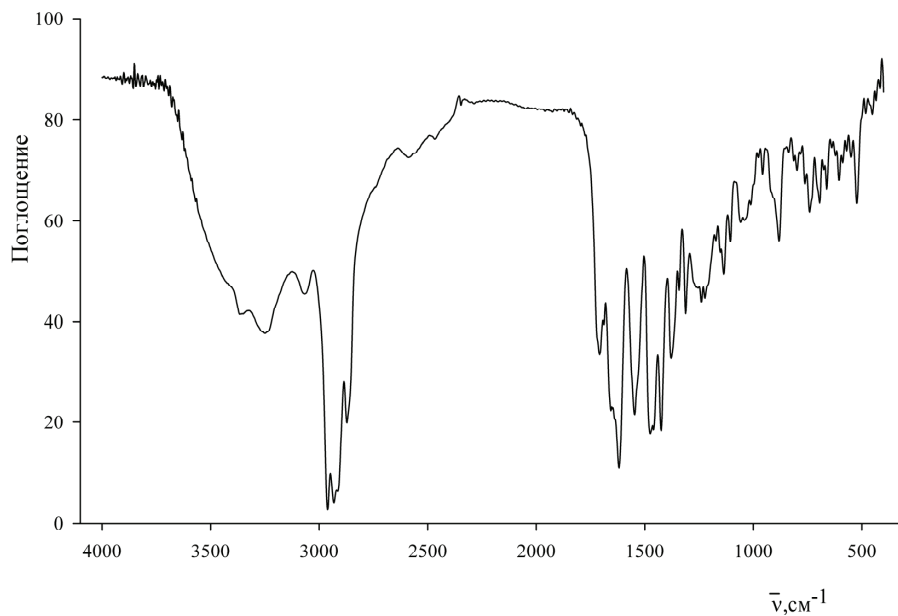


Рис. 3. ІЧ-спектр цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  в KBr

У спектрі також присутні інші характеристичні смуги коливання: вузька, інтенсивна – при  $1710\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає коливанню  $\nu(\text{CO})$  некоординованої карбонільної групи, в області  $3300\text{ см}^{-1}$  –  $\nu(\text{N-H})$  [23], інші коливання відносяться до коливань адамантанового ядра ( $\nu(\text{C-C})$ ,  $\omega(\text{CH}_2)$  ( $1314\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C-H})$  в  $\text{CH}_2$ -групах ( $2871\text{ см}^{-1}$ ),  $\delta(\text{CCC})$  ( $529\text{ см}^{-1}$ ) [24].

Склад одержаної сполуки підтверджений за допомогою елементного аналізу: знайдено, %: Re – 34,65; Cl – 13,09. Розраховано для цис- $\text{Re}_2(\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , %: Re – 34,83; Cl – 13,30.

На підставі даних елементного аналізу, ЕСП та ІЧ-спектроскопії для отриманої сполуки  $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  можна запропонувати наступну графічну формулу (рис.4):

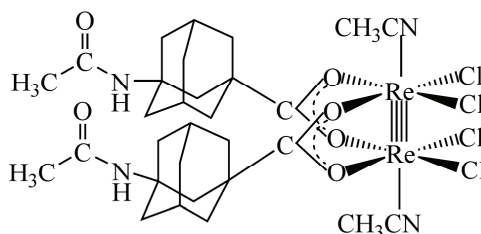


Рис.4. Графічна формула цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Для цис-ацетіламіноадамантілкарбоксилату диренію(III) також можлива заміна аксіальнозв'язаного ацетонітрилу на більш електродонорний за шкалою Гутмана [17] ліганд. За даними ЕСП (рис.5), при додаванні до розчину  $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  декількох крапель ДМСО за кімнатної температури протягом 24 годин спостерігається поступове збільшення інтенсивності максимуму поглинання зі збереженням його розташування.

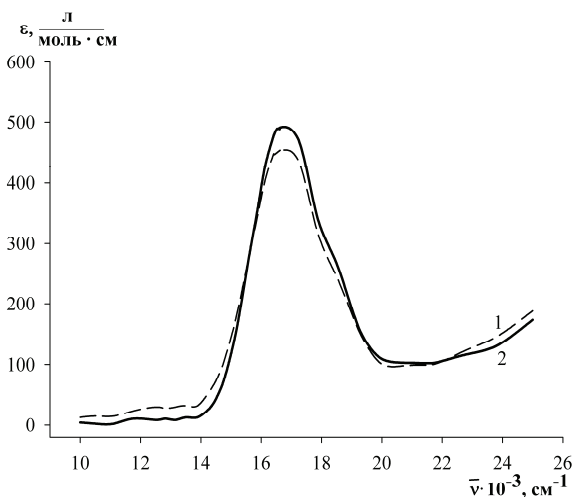


Рис. 5. ЕСП розчину цис- $\text{Re}_2(\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \times 2\text{L}$  в ацетонітрилі ( $C_m^0 = 4,68 \cdot 10^{-4}$  моль/л): 1 – L- $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 2 – L-ДМСО

Як відомо з літератури [25], така зміна спектральної картини свідчить про заміну аксіального ліганду на більш електродонорний (в даному випадку ДМСО) зі збереженням екваторіальних лігандів кластерного комплексоутворюючого фрагмента  $\text{Re}_2^{6+}$ . Описані перетворення можуть бути представлені наступною схемою (рис.6):

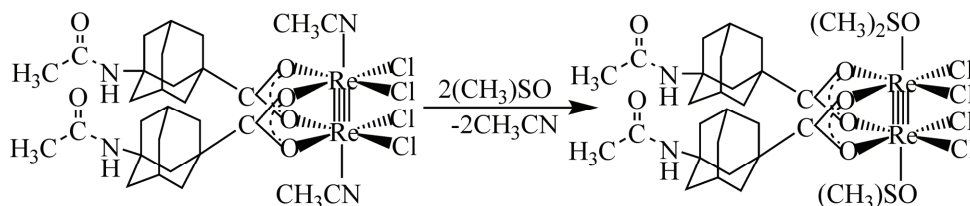


Рис. 6. Схема заміщення аксіального ліганду для цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Для підтвердження подібного висновку був проведений елементний аналіз утвореної сполуки: знайдено, %: Re – 32,49; Cl – 12,36. Розраховано для цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , %: Re – 32,57; Cl – 12,43.

Проведено дослідження термічної поведінки цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (рис. 7).

Як видно з дериватограми (рис.7) при температурі  $220^\circ\text{C}$  починається розкладання зразка, яке відбувається у декілька етапів і на дериватограмі спостерігається низка ефектів з безперервним зменшенням маси під час усього процесу. Твердий залишок після термічного розкладу синтезованого комплексу склав 33,5% у порівнянні з вихідним зразком. Теоретично, виходячи з молярних мас, масова доля двох атомів металічного ренію складає 34,3% по відношенню до цільового продукту, що дозволяє зробити висновок про те, що в залишку міститься лише металічний реній. Такий висновок підтверджується даними елементного аналізу про наявність 97,9% ренію в отриманому після розкладання твердому залишку.

Таким чином, згідно розробленої нами методики була синтезована комплексна сполука диренію(III) з 3-ацетіламіноадамantanкарбоною кислотою цис-конфігурації. Будова та склад отриманого комплексу доведено за допомогою ІЧ-, ЕСП-спектроскопії, термогравиметрії, елементного аналізу.

## Література

1. *Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A.* Dihlorotetra  $\mu$ -Isobutyratodirhenium (III): Enhancement of Cisplatin Action and RBC-stabilizing Properties // *Anticancer Research.* – 2007. – V.27. – P. 2487-2492.
2. *Shtemenko N. I., Berzenina O. V., Yegorova D. E., Shtemenko A. V.* Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity // *Chemistry and biodiversity.* – 2008. – 5. – P. 1660-1667.
3. *Cotton F. A., Murillo C. A., Walton R. A.* Multiple Bonds between Metal Atoms. – New York: Springer Science, 2005. – 818 p.
4. *Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N., Randarevich. M.* Synthesis and antiradical properties of dirhenium cluster compounds // *Metal ions in biology and medicine.* – 2008. – V.10. – P.229-234
5. *Штеменко Н.И., Пирожкова-Паталах И.В., Штеменко А.В., Голиченко А.А.* Изучение влияния комплексов рения с органическими лигандами на кислотно-резистентность эритроцитов человека // *Укр. биохим. журнал.* – 2000. – Т.72, № 3. – С. 77–81.

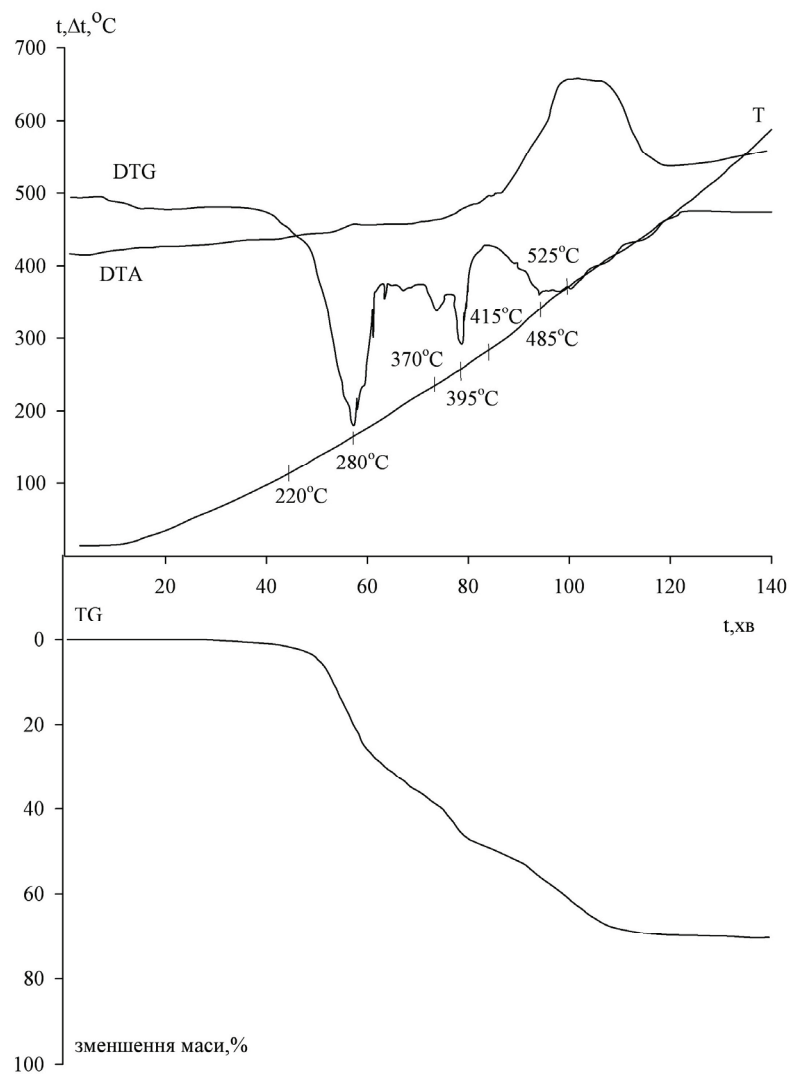


Рис. 7. Дериватограма  $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

6. Олійник С. А., Штеменко Н. І., Горчакова Н. О., Штеменко О. В. Токсикологія сполук ренію: погляд на проблему // Современные проблемы токсикологии. – 2001. – №1. – С.11-15.
7. Даниленко Г.И. Вотяков В.И., Андреева О.Т., Шашихина М.Н. и др. Синтез и биологическая активность производных адамантана V. Вирусингибирующее действие ариламидоадамантанкарбоновых кислот // Хим. фарм. журн. – 1976. – №7. – С.60-62.
8. Фридман А.Л., Моисеева И.К., Колобов Н.А., Долбилкин К.В. Синтез и физиологическая активность некоторых адамантанкарбоновых кислот и их производных // Хим.-фарм. журнал. – 1974. – №7. – С.6-8.
9. Ковтун В.Ю., Плахотник В.М. Использование адамантанкарбоновых кислот для модификации лекарственных средств и биологически активных веществ (обзор) // Хим.-фармацевт. журн. – 1987. – Т.28, № 8. – С.931-940.
10. Штеменко О. В., Бовикін Б. О., Кожура О. В. Синтез біядерних кластерів ренію(III) з амінокислотами // Укр. хим. жур. – 1997. – Т.63, №11. – С.35-38.
11. Багрий Е.И. Адамантаны : получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
12. Спасов А.А., Хамидова Т.В., Бугаева Л.И., Морозов И.С. Фармакологические и токсикологические свойства производных адамантана (обзор) // Хим.-фарм. журн. – 2000. – Т.43, №1. – С.3-9.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
14. Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 518 с.
15. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
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. – 1111 с.
17. Мисаилова Т. В., Котельникова А. С., Голованева И. Ф., Евстафьева О. Н., Лебедев В. Г. Взаимодействие дигидрата тетрахлордиациетатодирения с донорными основаниями // Журн. неорг. химии. – 1981. – Т. 26., Вып.3. – С.634-642.
18. Штеменко А.В., Котельникова А.С., Бовыкин Б.А., Голованева И.Ф. Синтез и свойства биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) // Журн. неорг. химии. – 1986. – Т.31, № 2. – С.399-405.
19. Shtemenko A. V., Vovukin B. A. Chemistry of binuclear Rhenium Clusters // Rhenium and Rhenium Alloys. – Pensilvania: TMS publication, 1997. – P.189-197.
20. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Структура кристаллового 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.
21. Мельник С.Г., Филінчук 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.
22. 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.
23. Преч Э., Бюльманн Ф. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
24. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
25. Козьмин П.А., Суражская М.Д. Кристаллохимия соединений рения со связями металл-металл // Координ. химия. – 1980. – Т.6, № 5. – С.643-694.

Стаття надійшла до редакції 02.09.12

**Е. В. Величко, А. А. Голиченко, С. І. Нейковський, А. В. Штеменко**  
ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,  
кафедра неорганической химии,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина

**СИНТЕЗ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- $\mu$ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНИЯ(III)  
С 3-АЦЕТИЛАМИНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

**Резюме**

Разработана методика синтеза цис-тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилата дирения(III) с 3-ацетиламино-1-адамантанкарбоновой кислотой, исследованы спектральные и термические свойства полученного соединения. Методами элементного анализа, ЭСП- и ИК-спектроскопии, а также термогравиметрии подтверждены состав и строение комплексного соединения.

**Ключевые слова:** рений, комплексные соединения, адамантанкарбоновая кислота, четверная связь.

**E. V. Velichko, A. A. Golichenko, S. I. Neykovsky, A. V. Shtemenko**  
Ukrainian State University of Chemical Technology  
Department of Inorganic Chemistry  
Gagarin Av. 8, Dnipropetrovs'k 49005, Ukraine

**THE SYNTHESIS OF CIS-TETRACHLORODI- $\mu$ -CARBOXYLATE  
OF DIRHENIUM(III) WITH 3-ACETILAMINO-1-  
ADAMANTANECARBOXYLIC ACID**

**Summary**

The method of synthesis of cis-tetrachlorodi- $\mu$ -carboxylate of dirhenium(III) with 3-acetilamino-1-adamantanecarboxylic acid is elaborated and studied the spectral and thermic properties of the substance. By elemental analysis, EAS and IR spectroscopy and thermogravimetric analysis confirmed the composition and structure of the resulting complex compound.

**Key words:** rhenium, complex, adamantanecarboxylic acid, quadruple bond.