

УДК 546.719:54-386

*А.О. Овчаренко, О.А. Голіченко, О.В. Штеменко***СИНТЕЗ КЛАСТЕРНИХ СПОЛУК ДИРЕНІЮ(III) З ТРЕОНІНОМ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро**

Розроблені дві методики синтезу диренієвих похідних, за допомогою яких в залежності від вихідних речовин були вперше синтезовані та виділені у твердому стані комплексні сполуки двох структурних типів: октахлородиренат(III) та цис-тетрахлориди- μ -карбоксилат диренію(III) з треоніном. Одержання $(\text{ThrH})_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ (I) здійснювали у суміші H_2O та HCl (конц.). Як вихідні сполуки використовували LiReO_4 і треонін, як відновник – $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. У результаті взаємодії $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ з треоніном у суміші ацетону та ацетонітрилу синтезували цис- $[\text{Re}_2(\text{Thr})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ (II). Склад та будова одержаних речовин були доведені за допомогою елементного аналізу, вимірювання молярної електропровідності, ІЧ- та електронної абсорбційної спектроскопії. Аналіз електронних спектрів поглинання розчинів одержаних сполук показав наявність характеристичних смуг поглинання, які відносяться до $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронного переходу почверного зв'язку $\text{Re}-\text{Re}$, що дозволяє однозначно встановити присутність октахлородиренат(III) аніону $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ для I та цис-тетрахлориди- μ -амінокарбоксилатами диренію(III) для II. За даними ІЧ-спектра сполуки I було виявлено наявність інтенсивної смуги коливання, яка відноситься до коливання неіонізованої вільної карбоксильної групи $\nu(\text{C}=\text{O})$, та смуги протонованої NH_3^+ -групи, що підтверджує той висновок, що амінокислота у зазначеній сполуці використовується як катіон. У ІЧ-спектрі сполуки II відсутня характерна смуга для некоординованої CO -групи, але присутня інтенсивна, слабо розщеплена смуга, яку відносять до $\nu_s(\text{CO})$ координованої карбоксилатної групи, наявність якої свідчить про місточкову координацію цієї групи ліганду до біядерного фрагменту Re_2^{6+} .

Ключові слова: почверний зв'язок, кластерні сполуки, реній, протеїногенні амінокислоти, треонін.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-42-48

Вступ

Координаційна хімія кластерних сполук перехідних елементів, які містять почверний зв'язок метал-метал, активно розвивається, а одержані сполуки мають різноманітне застосування у сучасних галузях науки і техніки, зокрема як біологічно активні речовини, складові каталітичних систем, композиційних та інших нових функціональних матеріалів [1]. Серед таких речовин важливе місце займають біядерні кластерні сполуки ренію(III), оскільки унікальна будова похідних Re_2^{6+} , які містять почверний зв'язок $\text{Re}-\text{Re}$, а також висока комплексоутворююча здатність єдиного біядерного центру Re_2^{6+} викликає зацікавленість дослідників як з теоретичної точки зору, так і у плані їх практичного застосування [2,3].

Останнім часом все більше уваги приділяється використанню комплексних сполук диренію(III) як малотоксичних біологічно активних речовин. Для таких сполук доведено наявність протипухлинної, антиоксидантної, гепато- і нефропротекторної та інших видів біологічної активності [2,4,5]. Разом з тим, було показано, що приєднання до кластеру Re_2^{6+} лігандів, які проявляють власну фізіологічну активність, часто призводить до появи нових і посилення існуючих біологічних властивостей одержаних комплексних сполук. Крім того, результати попередніх досліджень [2,4,5] дозволяють зробити висновок про те, що антиракова, цитостабілізуюча та інші види біологічної активності комплексних сполук $\text{Re}(\text{III})$ проявляються за рахунок координації до складових частин біомоле-

кул. Таким чином, для прогнозування механізму взаємодії комплексних сполук ренію(III) з білками та пептидами у живих організмах актуальним є дослідження можливості комплексоутворення похідних Re_2^{6+} з протеїногенними амінокислотами різної будови. У наших попередніх роботах [6,7] одержана низка речовин з амінокислотними лігандами. У даній роботі надано дослідження комплексоутворення комплексних сполук ренію(III) з треоніном, який, крім карбоксильної та аміно-групи, містить у своєму складі додаткову донорну гідроксильну групу. Треонін (α -аміно- β -гідроксимаєляна кислота, Thr) – незамінна протеїногенна амінокислота, яка бере участь у обміні жирів, колагену і еластину, стимулює імунітет, сприяє утворенню антитіл, впливає на ріст м'язів скелету, синтез імунних білків, травних ферментів, гліцерину [8].

Експериментальна частина

Для синтезу комплексних сполук диренію(III) з треоніном як вихідні сполуки використовували LiReO_4 , $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та L-треонін кваліфікації «ч.д.а.», придбаний у ТОВ НВФ «Сінбіас». Для одержання цільового продукту використовували ацетонітрил, ацетон, етилацетат «ч.д.а.», HCl конц. застосовували без додаткового очищення.

Електронні спектри поглинання у діапазоні $25000\text{--}8500\text{ см}^{-1}$ досліджували на спектрофотометрі Spesord M-40. ІЧ-спектри знімали у діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ у таблетках КВг на Фур'є-спектрометрі ФСМ 1201.

Елементний аналіз на Реній і Хлор виконували гравіметричним методом [9], згідно з яким для переведення зразків у перренат-іон їх розкладали кип'ятінням у воді з додаванням розчину NaOH , а потім окиснювали водень пероксидом. За необхідності, окиснення зразка виконували шляхом спікання з сумішшю оксиду кальцію та перманганату калію. Після переведення плаву у розчин аналіз виконували за звичайною методикою [9]. Вміст Хлору визначали за допомогою гравіметричного методу аналізу, осаджуючи його у вигляді AgCl із розчинів, що залишались після видалення нітрон перренату. Для видалення надлишкової кількості нітрон у

фільтрат додавали 10–15 мл концентрованої нітратної кислоти. Осад нітрату нітрону відфільтровували, а у фільтраті виконували аналіз на іони хлору [9].

Дослідження електропровідності для розчинів синтезованих сполук здійснювали компенсаційним методом за допомогою стандартної місточкової схеми з використанням змінного струму високої частоти і комірки для вимірювання електропровідності, яка включала у себе два паралельно розташовані платинові електроди, константа комірки була визначена з використанням стандартного розчину $0,02\text{ М КСл}$ [10].

Спираючись на здійснені нами попередні дослідження [11,12], було оптимізовано методику синтезу октахлородиренату(III) протеїногенної амінокислоти, використовуючи як вихідні речовини LiReO_4 та треонін, за якою у зазначеній послідовності вносили у конічну колбу наважку $0,5\text{ г}$ ($1,945\text{ ммоль}$) LiReO_4 , додавали $4\text{ мл H}_2\text{O}$ та $0,5\text{ мл HCl}$ (конц.), потім розчиняли $1,16\text{ г}$ ($9,723\text{ ммоль}$) треоніну. Мольне співвідношення вихідних сполук LiReO_4 до треоніну становило $1:5$, відповідно. До одержаного розчину додали наважку $1,66\text{ г SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Утворену суміш коричневого кольору перемішували протягом $1,5\text{ год}$ у інертній атмосфері за температури 30°C . Після охолодження реакційного розчину до нього додавали $16,5\text{ мл HCl}$ (конц.), і кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 7 год у інертній атмосфері, до зміни забарвлення реакційного розчину на яскраво-зелене. Після цього реакційну суміш досліджували за допомогою спектрофотометрії та охолоджували для формування осаду.

Для виділення треонін октахлородиренату(III) ($(\text{ThrH})_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$), (I) у твердому вигляді одержаний розчин відфільтровували від осаду побічних продуктів та залишали для кристалізації при 0°C на декілька діб. Охолодження реакційної суміші сприяло повільному проходженню реакції та утворенню осаду, який відфільтровували, промивали холодною концентрованою соляною кислотою та сушили у вакуум-ексикаторі над концентрованою сірчаною кислотою протягом кількох тижнів до припинення змен-

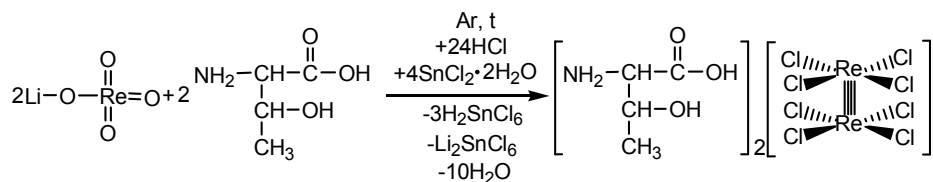


Схема 1

шення ваги зразка.

Графічний вигляд сумарного рівняння реакцій зображений на схемі 1.

Сполука I має темно-зелене забарвлення, нестійка при тривалому зберіганні на повітрі, але в інертній атмосфері за відсутності вологи вона залишається стабільною, добре розчиняється у соляній кислоті, підкислених хлороводнем метанолі та етанолі. У малополярних органічних розчинниках ця речовина не розчиняється. Її водний розчин та розчини у невідкислених спиртах підлягають поступовому сольволізу [5]. У наших попередніх роботах [6,7] з цистином та аргініном синтезувати амінокислотну сіль іону $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ не вдалось через зміщення рівноваги у бік утворення цис-тетрахлориди- μ -амінокарбоксилатів диренію(III).

Для деяких представників цис-тетрагалогенди- μ -карбоксилатів диренію(III) нами було доведено наявність протипухлинної та інших типів біологічної активності [3]. Крім того, стійкість таких речовин у твердому стані та висока розчинність у багатьох органічних розчинниках і мінеральних кислотах дозволить використовувати їх для дослідження взаємодії з біологічними макромолекулами для встановлення механізму біологічної дії

Раніше [6,7] ми вже встановили можливість координації протеїногенних амінокислот до біядерного фрагменту Re_2^{6+} , але враховуючи особливості будови, розчинності та значення рК кожної кислоти, використовувати описані в цих роботах методики не вдалось. На відміну аргініну [7], який має високу основність та потребує додаткового додавання соляної кислоти для уникнення гідролізу похідних диренію(III), взаємодія треоніну з $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ не призводить до гідролізу останнього та може бути виконана без HCl , що посилює зміщення рівноваги у бік утворення цис-тетрахлориди- μ -амінокарбоксилату диренію(III).

Взаємодію $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ з треоніном здійснювали у суміші ацетону та ацетонітрилу в інертній атмосфері при нагріванні за температури не вище 60°C , на відміну від взаємодії з

гістидином, триптофаном, аргініном і цистином, оскільки при більш високих температурах відбувається руйнування цільової комплексної сполуки диренію(III).

Синтез біс-ацетонітрил-цис-тетрахлориди- μ -треонінатодиренію(III) хлориду (цис- $[\text{Re}_2(\text{Thr})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$) (II) виконували за наступною методикою:

0,0522 г (0,4382 ммоль) треоніну розчинили в ацетоні (15 мл). Потім доливали окремо розчинений в ацетонітрилі (5 мл) 0,05 г (0,0438 ммоль) $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ і перемішували одержаний реакційний розчин у інертній атмосфері протягом 15 год при температурі приблизно 50°C . У результаті забарвлення розчину змінювалася з синьо-зеленого на блакитне. Одержану після випаровування розчинників речовину перекристалізували в етилацетаті для видалення надлишку амінокислоти і промивали гексаном. Вихід цільового продукту склав 67%. ІЧ: 3420 cm^{-1} , $3150\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, 2963 cm^{-1} , 2934 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 1073 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 877 cm^{-1} , 670 cm^{-1} .

Графічний вигляд сумарного рівняння реакцій зображений на схемі 2.

У наведеній методиці синтезу хлорокарбоксилату диренію(III) як розчинник використовували CH_3CN , оскільки він проявляє електронодонорні властивості ($\text{DN}(\text{SbCl}_5)=14,1$ [13]), має невисоку температуру кипіння (81°C), що зменшує можливість термічної деструкції кластеру Re_2^{6+} при виконанні синтезу цис-тетрахлориди- μ -карбоксилату диренію(III).

Синтезовану комплексну сполуку II перекристалізували у етилацетаті, оскільки, на відміну від цільової сполуки, у цьому розчиннику не розчиняються вихідні речовини (треонін та $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$).

Сполука II має зелено-синій колір, добре розчиняється в електронодонорних полярних органічних розчинниках, неорганічних кислотах (HCl , H_2SO_4 тощо) і воді, не розчиняється у неполярних органічних розчинниках, наприклад, CCl_4 , циклогексан.

Запропонований склад одержаних комплексних сполук диренію(III) узгоджується з резуль-

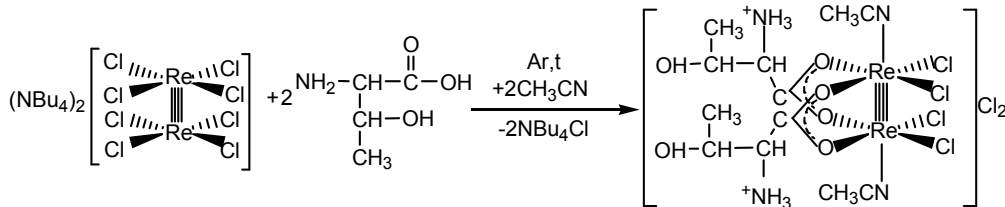


Схема 2

Результати хімічного аналізу сполук диренатів(III) протеїногенних амінокислот

Емпіричні формули сполук	Молярна маса, г/моль	Re, %		Cl, %	
		знайдено	вирахувано	знайдено	вирахувано
(ThrH) ₂ Re ₂ Cl ₈ (I)	896,28	40,75	41,55	30,73	31,64
цис-[Re ₂ (Thr) ₂ Cl ₄ ·2CH ₃ CN]Cl ₂ (II)	905,47	40,38	41,13	22,17	23,49

татами хімічного аналізу на Re та Cl. Результати елементного аналізу наведені у таблиці.

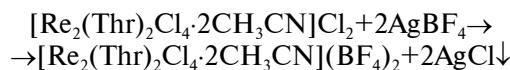
Результати та їх обговорення

З літературних джерел [10] відомо, що за значенням молярної електропровідності водних розчинів усіх речовин з іонним типом зв'язку, до яких відносяться і комплексні сполуки із зовнішньою сферою, можна встановити тип електроліту. Вернер і Міолаті визначили інтервал значень провідності, характерних для електролітів певного типу. Одержані значення електропровідності ($\lambda_M=243 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) при нескінченному розведенні для речовини I ($\lambda_M=243 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) та II ($\lambda_M=251 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) потрапляють у діапазон $230\text{--}268 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ для водних розчинів, тому за даними [10] ці комплексні сполуки мають бути віднесені до електролітів типу 2:1 та 1:2, відповідно.

Для речовини II дані хімічного аналізу підтверджують утворення комплексної сполуки з формулою цис-[Re₂(Thr)₂Cl₄·2CH₃CN]Cl₂, у молекулі якої міститься 6 атомів Cl. Як відомо, кластер Re₂⁶⁺ має координаційне число, рівне десяти [1,3], що унеможливує приєднання всіх шести атомів Cl у внутрішню сферу за наявності двох залишків протеїногенної амінокислоти з місточковою координацією до почверного зв'язку Re–Re і двох молекул ацетонітрилу. Отже, чотири атома Cl знаходяться у внутрішній сфері комплексної сполуки, а два – у зовнішній сфері.

На зовнішньосферне положення двох іонів

хлору вказує також осадження їх у вигляді AgCl при взаємодії підкисленого тетрафтороборатною кислотою водного розчину II з розчином аргентум(I) тетрафтороборату, згідно з наведеною нижче реакцією:



Аналіз одержаного осаду дозволяє визначити кількість зовнішньосферних Cl для цільового продукту [Re₂(Thr)₂Cl₄·2CH₃CN]Cl₂, вирахувано, %: Cl 7,83.; знайдено, %: Cl 7,51.

Для підтвердження будови синтезованих комплексних сполук диренію(III) були проаналізовані дані отриманих електронних спектрів поглинання (ЕСП). Аналіз ЕСП розчину речовини I у розведеній HCl показав наявність спектральної картини, подібної до записаного у таких же умовах спектру (NBu₄)₂Re₂Cl₈ [11]. У цьому спектрі (рис. 1,а) присутня характеристична смуга поглинання для іону Re₂Cl₈²⁻ при 14300 см^{-1} ($\epsilon=1137$), яка відноситься до $\delta \rightarrow \delta^+$ -електронного переходу почверного зв'язку Re–Re, що дозволяє однозначно встановити присутність у складі сполуки I октахлородиренат(III) аніону Re₂Cl₈²⁻ [11].

Як було встановлено раніше, для комплексних сполук диренію(III) цис-конфігурації, будова яких була доведена за допомогою прямого рентгеноструктурного аналізу [1], в ЕСП цис-

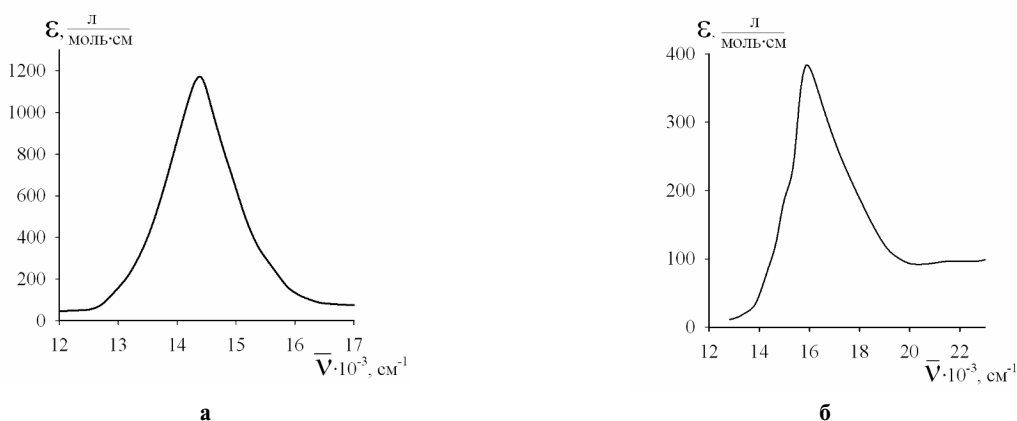


Рис. 1. ЕСП у видимому діапазоні для комплексів I (а) та II (б): а – (ThrH)₂Re₂Cl₈ (I) у розведеній HCl; б – цис-[Re₂(Thr)₂Cl₄·2CH₃CN]Cl₂ (II) у ацетонітрилі

тетрахлороди- μ -карбоксилатів диренію(III) спостерігається максимум поглинання у видимій ділянці в діапазоні 15600–16700 cm^{-1} , який відповідає $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронному переходу почверного зв'язку Re–Re для сполук з цис-розташуванням двох місточково координованих карбоксилатних груп у лігандному оточенні кластеру Re_2^{6+} .

Аналіз ЕСП отриманої нами сполуки II (рис. 1,б) вказує на схожість розташування (максимум поглинання при $\approx 15870 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon=389$)) і інтенсивності характеристичних смуг поглинання з відомими цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатами диренію(III) [1] та синтезованими нами раніше амінокислотними комплексами диренію(III) цис-конфігурації [6,7], що може слугувати додатковим доказом отримання комплексних сполук цього структурного типу.

ІЧ-спектри амінокислот, їх солей і комплексних сполук у діапазоні 4000–400 cm^{-1} частот характеризуються низкою смуг коливань, за допомогою яких синтезовані сполуки можуть бути ідентифіковані [14]. Тому для підтвердження будови нової кластерної сполуки I були записані ІЧ-спектри у таблетках KBr.

Аналіз ІЧ-спектрів сполуки I вказує на наявність дуже інтенсивної смуги коливання на ділянці 1730 cm^{-1} , яка відноситься до коливання неіонізованої вільної карбоксильної групи $\nu(\text{C}=\text{O})$ [14] і є характерною для спектрів амінокислот і дикарбонових моноамінокислот. Протонування аміногрупи, розташованої біля атома $\alpha\text{-C}$ доводить смуга деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_3^+)$ у діапазоні 1624 cm^{-1} . Інгібування координуючої здатності захищеної аміногрупи NH_3^+ узгоджується зі зниженням основності амінокислоти і комплексу в цілому, про що свідчить поява смуги валентних коливань $\nu(\text{NH}_3^+)$ у діапазоні 3150–3250 cm^{-1} [14]. Наявність цих смуг підтверджує висновок про те, що амінокислота у зазначеній сполуці є протонованою та виконується як катіон.

На відміну від даних ІЧ-спектра речовини I, аналіз ІЧ-спектрів для сполуки II (рис. 2) показав, відсутність дуже інтенсивної смуги в діапазоні 1750–1700 cm^{-1} , характерної для некоординованої CO -групи [14] і наявність інтенсивної, слабко розщепленої смуги на ділянці 1420–1480 cm^{-1} , яку відносять до $\nu_s(\text{CO})$ координованої карбоксилатної групи. Така смуга свідчить про місточкову координацію цієї групи до біядерного фрагменту Re_2^{6+} [13]. Наявність смуг валентних коливань $\nu(\text{NH}_3^+)$ і деформаційних

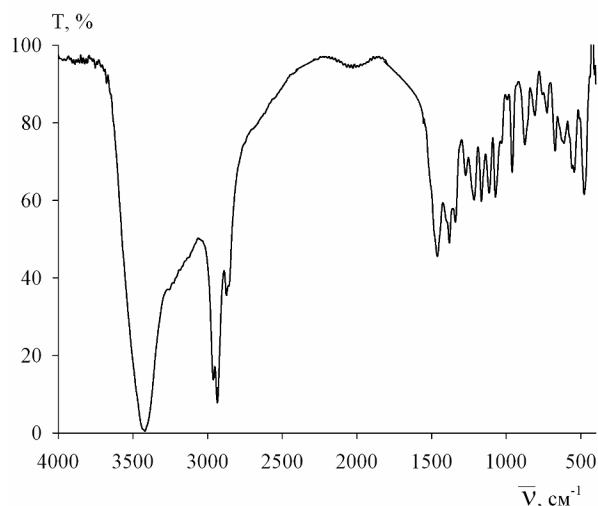


Рис. 2. ІЧ-спектр комплексної сполуки цис- $[\text{Re}_2(\text{Thr})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ (II) у KBr

коливань $\delta(\text{NH}_3^+)$ у діапазонах 3100–3200 cm^{-1} та 1480–1520 cm^{-1} , відповідно, вказують на протонування аміногрупи, розташованої біля атома $\alpha\text{-C}$. Також у спектрах проявляються коливання $\nu(\text{CH})$ у CH_3 -групах аксіального ліганду і $\nu(\text{CH})$ для аліфатичного ланцюжка, що свідчить про цілісність протеїногенної амінокислоти після її координації до кластерного фрагменту Re_2^{6+} [14]. Така спектральна картина відповідає попереднім даним для інших, синтезованих нами амінокарбоксилатів диренію(III) [6,7].

У складі треоніну є OH -група, яка не бере участі у координації протеїногенної амінокислоти до кластерного фрагменту Re_2^{6+} , на що вказує смуга коливання при 3420 cm^{-1} у ІЧ-спектрах сполук I та II.

Висновки

Таким чином, вперше синтезовані та виділені у твердому стані комплексні сполуки двох структурних типів: октахлородиренат(III) та цис-тетрахлороди- μ -карбоксилат диренію(III) з треоніном. До складу одержаних сполук входить кластерний фрагмент Re_2^{6+} , який містить почверний зв'язок реній-реній. Склад та будова одержаних речовин були доведена за допомогою елементного аналізу, вимірювання молярної електропровідності, ІЧ- та електронної абсорбційної спектроскопії. Встановлено, що при утворенні цис-тетрахлороди- μ -карбоксилату диренію(III) спостерігається місточкова координація карбоксильної групи треоніну до кластеру Re_2^{6+} .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Metal–metal* bonds: compounds, synthesis, properties / Poineau F., Sattelberger A.P., Lu E., Liddle S.T. – Wiley VCH Verlag, 2015. – P.175-224.
2. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. Rhenium–platinum antitumor systems // *Ukr. Biochem. J.* – 2017. – Vol.89. – No. 2. – P.5-30.
3. Golichenko, A.A. Shtemenko A.V. Cluster rhenium(III) complexes with adamantanecarboxylic acids: synthesis and properties // *Rus. J. of Coord. Chem.* – 2006. – Vol.32. – P.242-249.
4. *Synthesis*, X-ray structure, interactions with DNA, remarkable in vivo tumor growth suppression and nephroprotective activity of cis-tetrachloro-dipivalato dirhenium(III) / Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., et al. // *J. Inorg. Biochem.* – 2013. – Vol.129. – P.127-134.
5. *Synthesis* and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Cl}_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases / Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., et al. // *J. Inorg. Biochem.* – 2015. – Vol.25. – P.78-87.
6. Овчаренко А.А., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Комплексные соединения дирения(III) с цистином // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2016. – № 3. – С.16-20.
7. Овчаренко А.А., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Комплексное соединение дирения(III) с аргинином // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2016. – Т.21. – № 2(58). – С.38-45.
8. α -Amino acids: natural and artificial building blocks for discrete polymetallic clusters / Canaj A.B., Kakaroni F.E., Collet A., et al. // *Polyhedron.* – 2018. – Vol.151. – P.1-32.
9. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
10. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 1971. – Vol.7. – P.81-122.
11. New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformation flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion / Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., et al. // *Polyhedron.* – 2003. – Vol.22. – P.1547-1552.
12. *Synthesis*, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin / Shtemenko A.V., Colley P., Shtemenko N.I., et al. // *Dalton Trans.* – 2009. – Vol.26. – P.5132-5136.
13. *Взаємодійне* дигидрата тетрахло-диацетатодирения с донорними основаниями / Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1981. – Т.26. – № 3. – С.634-642.
14. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B, applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry, 6 ed. – John Wiley & Sons, 2009. – 408 p.

Надійшла до редакції 07.11.2018

SYNTHESIS OF CLUSTER COMPOUNDS OF DIRHENIUM(III) WITH THREONINE

A.A. Ovcharenko, A.A. Golichenko *, A.V. Shtemenko
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: a11ina.ovcharenko@gmail.com

Two methods for the synthesis of dirhenium derivatives were developed. Depending on the initial products, complex compounds of two structural types, octachlorodirhenate(III) and cis-tetrachloro- μ -carboxylate of dirhenium(III) with threonine, were synthesized for the first time. The preparation of $(\text{ThrH})_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ (I) was performed in a mixture of H_2O and HCl (conc). LiReO_4 and threonine were used as starting compounds, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was used as a reducing agent. As a result of the interaction of $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ with threonine in a mixture of acetone and acetonitrile, cis- $[\text{Re}_2(\text{Thr})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ (II) was synthesized. The composition and structure of the obtained substances were proved using elemental analysis, measurements of molar conductivity, infrared spectroscopy and electron absorption spectroscopy. The electron absorption spectra recorded for the solutions of the obtained compounds showed the presence of characteristic absorption bands which are related to the $\delta \rightarrow \delta^*$ -electron transition of the $\text{Re}-\text{Re}$ quadruple bond; thus, the presence of octachlorodirhenate(III) anion $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and cis-tetrachloro- μ -aminocarboxylate of dirhenium(III) can be unambiguously established for I and II, respectively. According to the IR-spectrum of compound I, there is an intense vibration band, which refers to the vibrations of the non-ionized free carboxyl group $\nu(\text{C}=\text{O})$, and a band of the protonated NH_3^+ -group, confirming the conclusion that the amino acid is a cation in this compound. In the IR spectrum of compound II, there is no characteristic band of the uncoordinated CO -group, but there is an intense, weakly split band, which belongs to the $\nu_3(\text{CO})$ coordinated carboxylate group, the presence of which indicates the bridging coordination of this group of the ligand to the binuclear Re_2^{6+} fragment.

Keywords: rhenium; quadruple bond; cluster compounds; proteinogenic amino acids; threonine.

REFERENCES

1. Poineau F., Sattelberger A.P., Lu E., Liddle S.T. Group 7 metal–metal bonds. In: *Molecular metal–metal bonds*, S.T. Liddle (ed.), 2015, pp. 175-224.
2. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. Rhenium–platinum antitumor systems. *The Ukrainian Biochemical Journal*, 2017, vol. 89, no. 2, pp. 5-30.
3. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster rhenium(III) complexes with adamantanecarboxylic acids: synthesis and properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2006, vol. 32, pp. 242-249.
4. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., 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). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2013, vol. 129, pp. 127-134.
5. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, vol. 153, pp. 114-120.

6. Ovcharenko A.A., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Kompleksnye soedineniya direniya(III) s tsistinom [Complex compounds of dirhenium(III) with cystine]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 3, pp. 16-20. (in Russian).

7. Ovcharenko A.A., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Kompleksnoe soedinenie direniya(III) s argininom [Complex compounds of dirhenium(III) with arginine]. *Visnik ONU. Khimiya*, 2016, vol. 21, no. 2(58), pp. 38-45. (in Russian).

8. Canaj A.B., Kakaroni F.E., Collet A., Milios C.J. α -Amino acids: natural and artificial building blocks for discrete polymetallic clusters. *Polyhedron*, 2018, vol. 151, pp. 1-32.

9. Borisova L.V., Ermakov A.N., *Analiticheskaya khimiya reniya* [Analytical chemistry of rhenium]. Nauka, Moscow, 1974. 319 p. (in Russian).

10. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 1971, vol. 7, pp. 81-122.

11. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., Domasevich K.V. New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformation flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion. *Polyhedron*, 2003, vol. 22, pp. 1547-1552.

12. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevich K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin. *Dalton Transactions*, 2009, vol. 26, pp. 5132-5136.

13. Misailova T.V., Kotel'nikova A.S., Golovaneva I.F. Vzaimodeistvie digidrata tetrakhlordiatsetatodireniya s donornymi osnovaniyami [Interaction of dihydrate tetrachlorodiacetate dirhenium with donor bases]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1981, vol. 26, no. 3, pp. 634-642. (in Russian).

14. Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Part B, Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. John Wiley & Sons, 2009. 408 p.