

SUMMARY. The conditions of formation and composition of new heteronuclear ytterbium-containing self-assemblies on the base of quaternized *meso*-pyridilporphyrins, *para*-tetrasulphonatotetrahydroxythiacalix[4]arene and their metal complexes were studied. Special attention was gained to the establishment of influence of *d*-metals both on spectral-luminescent properties of assemblies and on the 4*f*-luminescence of ytterbium in these compounds.

1. Lang K., Kubat P., Lhotak P. et al. // Photochem. Photobiol. -2001. -**74**, № 4. -P. 558—565.
2. Wei Y., Guo X., Shuang Sh. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. -2005. -**81**. -P. 190—194.
3. Fiammengo R., Timmerman P., Huskens J. et al. // Tetrahedron. -2002. -**58**. -P. 757—764.
4. Gulino F., Lauceri R., Frish L. et al. // Chem. Eur. J. -2006. -**12**. -P. 2722—2729.
5. Русакова Н.В., Снурникова О.В., Семенишин Н.Н. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 8. -С. 79—83.
6. Khan T., Hriljac J. // Inorg. Chim. Acta. -1999. -**294**. -P. 179—182.
7. Кость С.С., Русакова Н.В., Мустафина А.Р., Коровин Ю.В.

// Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 2. -С. 75—79.

8. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. -М.: Мир, 1972.
9. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
10. Аскарков К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. Порфирины: структура, свойства, синтез. -М.: Наука, 1985.
11. Аскарков К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. -М.: Наука, 1987.
12. Котло В.Н., Соловьев К.Н., Шкирман С.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1975. -**39**, № 9. -С. 1972—1976.
13. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 7. -С. 656—686.
14. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М. и др. // Оптика и спектроскопия. -2009. -**106**, № 5. -С. 750—755.
15. Byrne J.P., McCooy E.E., Ross I.C. // Austral. J. Chem. -1965. -**18**, № 10. -P. 1589—1603.
16. HyperChem, version 7.01, Hypercube, Inc., Gainesville, FL, 2002.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского  
НАН Украины, Одесса  
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 01.12.2010

УДК 546.719:541.49

Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ (I) С ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Триацватрикарбонилрения (I) бромид реагирует с феруловой кислотой в растворе метанола с образованием биядерного комплексного соединения, в котором феруловая кислота выступает в качестве мостикового лиганда. Полученный комплекс охарактеризован методами элементного анализа, УФ-, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР- спектроскопии.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последнее время химии комплексного катиона  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  уделяется достаточно много внимания, что связано с возможностью использовать его для разработки радиофармацевтических препаратов на основе <sup>186/188</sup>Re, кроме того, он может выступать в качестве модели при изучении химии  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ . Значительный интерес к этому катиону можно объяснить высокой стабильностью *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3^+$  фрагмента, что позволяет рассматривать его в качестве центра для построения более сложных полиядерных гомо- и гетероядерных систем с заранее заданным строением

и прогнозируемыми физико-химическими свойствами. Кроме того, в состав катиона входят лабильные молекулы воды, которые могут быть легко замещены на моно-, би- и тридентатные лиганды различного размера, формы и содержащие различные донорные атомы [1]. В большинстве случаев исследования в этой области сфокусированы на реакциях между биомолекулами и  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Так, во многих работах изучается взаимодействие  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -содержащих соединений с нуклеиновыми кислотами, аминокислотами, пептидами и протеинами [2—4].

© Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко, 2011

Феруловая кислота (3-(4-гидрокси-3-метокси-фенил)-2-пропионовая кислота) — это фенольная кислота низкой токсичности, она легко абсорбируется и усваивается в организме человека. Как известно из многочисленных литературных источников [5], феруловая кислота обладает множеством физиологических свойств, включая антиоксидантную, антимикробную, противовоспалительную и антираковую активность. Благодаря этим свойствам феруловая кислота является привлекательным объектом исследования в качестве лиганда для комплексов рения в низших степенях окисления.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Все реактивы, которые использовались в ходе синтеза, были квалификации х.ч.  $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{Br}$  синтезировали из  $\text{KReO}_4$  по методике [6]. Рений определяли весовым методом в виде перрената нитрона. Для этого анализируемый образец предварительно переводили в  $\text{ReO}_4^-$  спеканием его с карбонатом натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [7, 8].

ИК-спектры полученных соединений регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ . Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-46. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР регистрировали на спектрометре Varian VXR-400. Масс-спектры записывали на масс-спектрометре Bruker Autoflex II. Индивидуальность синтезированного комплекса доказана методом тонкослойной хроматографии на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А.

Исходное соединение  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$  синтезировали по видоизмененной методике [9]. Свежеприготовленный  $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{Br}$  1 г (2.5 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 250 мл и заливали в колбу 100 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию кипятили под обратным холодильником в течение 12 ч. Возгоняющийся  $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{Br}$  возвращали в реакционный раствор периодическим смыванием его со стенок обратного холодильника небольшими порциями дистиллированной воды. По истечении 12 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали через мелкопористый фильтр для удаления частиц нерастворимых примесей. Прозрачный фильтрат упаривали на ротормном испарителе. Получали порошок серо-голубого цвета, хорошо растворимый в воде и полярных растворителях. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2019, 1916, 1886.

Найдено, %: Re 46.6; Br 19.5.  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$ . Вычислено, %: Re 46.0; Br 19.8.

Целевой комплекс синтезировали согласно сле-

дующей методике. К раствору 0.2 г (0.5 ммоль)  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$  в метаноле (10 мл) добавляли раствор 0.1 г (0.5 ммоль) феруловой кислоты в метаноле (10 мл). Полученный раствор кипятили под обратным холодильником в атмосфере  $\text{N}_2$  в течение 5 ч. Затем реакционную смесь упаривали до суха на ротормном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из смеси  $\text{MeOH—CH}_3\text{Cl}$ . Получали 0.225 г комплекса, малиновые кристаллы, т.пл.  $380^\circ\text{C}$  (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 7.60 (1H, д, H-β), 7.18 (1H, д, H-2), 7.07 (1H, дд, H-6), 6.81 (1H, д, H-5), 6.31 (1H, д, H-α), 3.89 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2023, 1915, 1709, 1514, 1480. УФ-спектр (MeOH, нм): 280, 240. ESI-MS (-Ve):  $m/z$  (%): 1128 (100)  $[\text{M}+2\text{CO}_2+\text{Br}]^-$ .

Найдено, %: Re 38.1.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{16}\text{Re}_2$ . Вычислено, %: Re 38.6.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** УФ-спектры феруловой кислоты и комплекса рения с феруловой кислотой снимали в метанольном растворе (рис. 1). Феруловая кислота характеризуется максимумом

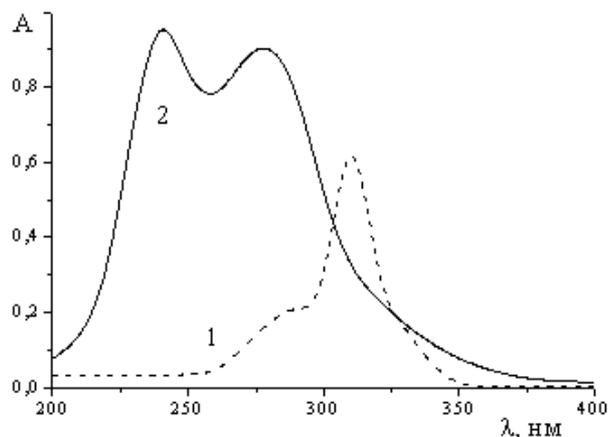


Рис. 1. Электронные спектры поглощения феруловой кислоты (1) ( $C_M = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и комплекса карбонила рения (1) с феруловой кислотой (2) ( $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в метаноле.

светопоглощения при 310 нм и слабым светопоглощением при 290 нм. Максимум светопоглощения относится к  $\pi\text{—}\pi^*$ -переходу [10]. В комплексе рения с феруловой кислотой наблюдаются два пика — при 280 и 240 нм. Эти пики смещены в ультрафиолетовую область по сравнению с пиками, характерными для феруловой кислоты, как результат разрыва делокализации  $\pi$ -электронов вследствие комплексообразования [11].

Присутствие  $\text{fac-Re}(\text{CO})_3^+$ -фрагмента в комп-

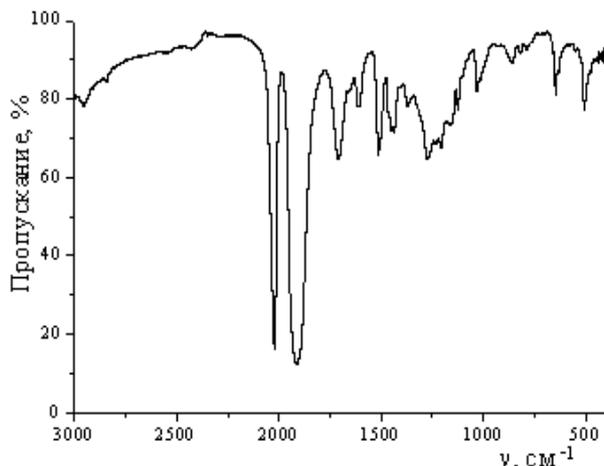


Рис. 2. ИК-спектр комплекса карбонила рения (I) с феруловой кислотой.

лексном соединении было подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре комплекса были зарегистрированы две интенсивные полосы при 2023 и 1915  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2), относящиеся к валентным колебаниям СО-групп карбонила рения [12]. Присутствие только двух полос в ИК-спектре можно объяснить псевдо- $C_{3v}$ -симметрией для комплексного соединения рения с феруловой кислотой [13]. С другой стороны, в ИК-спектре комплекса присутствует интенсивная полоса при 1708  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к асимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы феруловой кислоты, и полоса средней интенсивности при 1480  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая симметричным валентным колебаниям депротонированной карбоксильной группы феруловой кислоты [14]. Разность энергий между этими двумя полосами свидетельствует о координации атома рения через карбоксилатную группу феруловой кислоты и в нашем случае ( $\Delta = 228 \text{ см}^{-1}$ ) можно говорить о мостиковом способе координации карбоксилат-аниона [15].

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 3) были зарегистрированы небольшие сдвиги дуплетных сигналов, относящихся к протонам  $-\text{CH}=\text{CH}-$  феруловой кислоты, все остальные сигналы не показали значительных отличий по отношению к исходному реагенту. В спектре также присутствует синглетный сигнал, относящийся к протонам метокси-группы  $-\text{OCH}_3$ , что свидетельствует о том, что в ходе реакции комплексообразования окисление феруловой кислоты не происходит.

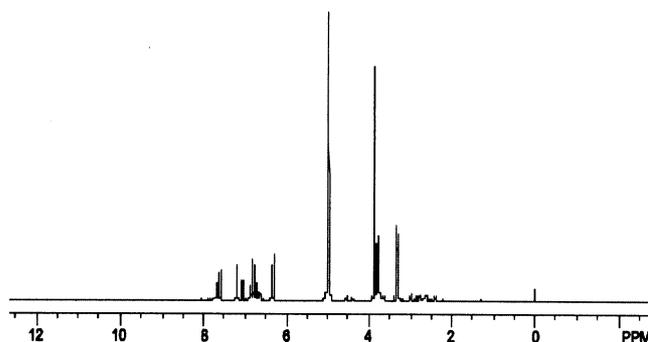
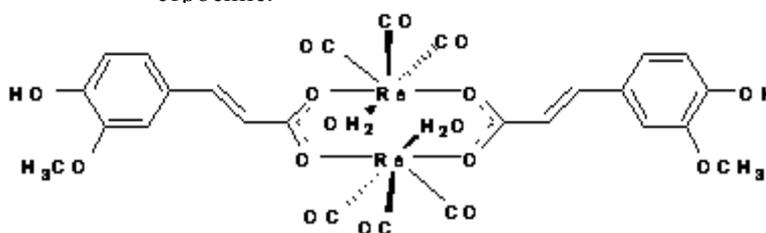


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр комплекса карбонила рения (I) с феруловой кислотой.

На основании полученных экспериментальных данных комплексу карбонила рения (I) с феруловой кислотой можно приписать следующее строение:



Проведенное исследование доказывает принципиальную возможность комплексообразования в системе карбонил рения (I)—феруловая кислота, а разработанная методика может быть с успехом применима для синтеза комплексов на основе карбонила рения (I) с другими представителями фенольных кислот, а также биомолекул на их основе.

**РЕЗЮМЕ.** Триакуватрикарбонилрений (I) бромід реагує з феруловою кислотою у розчині метанолу з утворенням біядерної комплексної сполуки, в якій ферулова кислота виступає в якості місткового ліганду. Одержаний комплекс охарактеризовано методами елементного аналізу, УФ-, ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії.

**SUMMARY.** Triaquatricarbonylrhenium (I) bromide reacts with ferulic acid in methanol solution with formation of binuclear complex compound, in which ferulic acid acts as a bridged ligand. The obtained complex has been characterized by the methods of elemental analysis, UV, IR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

1. Alves S., Paulo A., Correia J.D.G. et al. // Bioconjugate Chem. -2005. -16, № 2. -P. 438—449.
2. Binkley S.L., Ziegler C.J., Herrick R.S., Rowlett R.S.

- // Chem. Commun. -2010. -**46**, № 8. -P. 1203—1205.
3. Zobi F., Spingler B., Fox T., Alberto R. // Inorg. Chem. -2003. -**42**, № 9. -P. 2818—2820.
  4. Hamzavi R., Happ T., Weiershaus K., Metzler-Nolte N. // J. Organomet. Chem. -2004. -**689**, № 25. -P. 4745—4750.
  5. Ou S., Kwok K.-C. // J. Sci. Food Agric. -2004. -**84**, № 11. -P. 1261—1269.
  6. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 3. -С. 32—33.
  7. Борисова Л.В., Ермакова А.Н. Аналитическая химия реция. -М.: Наука, 1974.
  8. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966.
  9. Lazarova N., James S., Babich J., Zubieta J. // Inorg. Chem. Commun. -2004. -**7**, № 9. -P. 1023—1026.
  10. Kulik T.V., Lipkovska N.A., Barvichenko V.N. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**339**, № 1. -P. 60—68.
  11. Waranyoupalin R., Wongnawa S., Wongnawa M. et al. // Cent. Eur. J. Chem. -2009. -**7**, № 3. -P. 388—394.
  12. Kariuki D., Kettle S.F.A. // Spectrochim. Acta. Pt A. -1978. -**34**, № 6. -P. 563—576.
  13. Herrick R.S., Ziegler C.J., Sriphongnak S. et al. // J. Organomet. Chem. -2009. -**694**, № 24. -P. 3929—3934.
  14. Khvan A.M., Kristallovich E.L., Abduazimov A. // Chem. Nat. Compd. -2001. -**37**, № 1. -P. 72—75.
  15. Gibson D.H., Ding Y., Miller R.L. et al. // Polyhedron. -1999. -**18**, № 8—9. -P. 1189—1200.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 26.10.2010

УДК 541.49:546.562:547.496.2

Г.Н. Хитрич, И.И. Сейфуллина, В.Я. Зуб

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА МЕДИ(II) С ТИОКАРБАМОИЛСУЛЬФЕНАМИДАМИ

Впервые синтезированы координационные соединения  $\text{CuCl}_2$  с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами (L) ( $\text{Cu} : \text{L} = 1:1, 2:1, 1:2$ ) и исследованы их спектральные (ИК, ЭСП, ЭПР) и магнитные свойства. Установлено, что полученные соединения имеют псевдотетраэдрическое строение с бидентатной координацией L к меди (II) через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота с образованием пятичленных металлоциклов.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последнее время интерес исследователей привлекает идея направленного синтеза новых веществ, обладающих широким спектром функциональных свойств, включая биологическую активность. Благодаря сочетанию в одной молекуле ионов биометаллов, в том числе меди (II), и N,S-содержащих лигандов были получены различные биоактивные координационные соединения, нашедшие применение в медицине [1]. Это также относится к комплексам меди (II) с дитиокарбатами — наиболее изученными производными дитиокарбаминовых кислот (дитиокарбаты, эфиры, тиурамдисульфиды, тиокарбамоилсульфенамиды). Данные соединения обладают свойствами эффективных антимикробных [2], и, что особенно важно, противораковых агентов [3].

Однако в литературе полностью отсутствуют сведения о комплексах меди (II) с тиокарбамоилсульфенамидами, которые можно отнести к перспективным соединениям с точки зрения проявления биологической активности. Осуществление направленного синтеза комплексов меди (II) на основе тиокарбамоилсульфенамидов, изучение их свойств, строения, накопление массива экспериментальных данных позволит определить закономерности их образования и в дальнейшем изучить функциональные свойства впервые полученных соединений.

Это определило цель настоящей работы — синтез, установление строения и получение физико-химической характеристики новых координационных соединений меди (II) с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами.

© Г.Н. Хитрич, И.И. Сейфуллина, В.Я. Зуб, 2011