

рактизуються однофазною шпінельною структурою. Наночастинки мають вузький інтервал розподілу за розмірами (50—70 %), порядку 4—8 нм. При підвищенні температури (до 900 °С) спостерігається ріст наночастинок до 25—70 нм. Результати дослідження магнітних властивостей вказують на малі значення намагніченості насичення та коерцитивної сили отриманих наночастинок.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовані нанорозмерні частини спінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з структурою шпінелі осаждением из неводных растворов. В качестве неводной среды использован диэтиленгликоль (DEG). Проведены кристаллографические, микроскопические и магнитные исследования и сделан анализ влияния термической обработки на размеры наночастиц.

**SUMMARY.** In this study we have synthesized nanoscale particles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  compound with spinel structure by precipitation of oxides from nonaqueous solutions. As a nonaqueous medium used diethylene glycol (DEG). We have investigated crystallographic, microscopic and magnetic features of synthesized particles. Analysis of the influence of heat treatment have been performed on the nanoparticles size.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ  
Інститут магнетизму МОН НАН України, Київ

Надійшла 22.12.2011

УДК 661.898+543.48+543.429.23

**А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, Г.Б.Толсторожев, И.В.Скорняков**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С МЕТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ\***

Методом рН-потенциометрии, электронной и ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии исследовано комплексобразование  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  с метилендифосфоновой кислотой (МДФ,  $\text{H}_4\text{L}$ ) в водных растворах с соотношением металл:лиганд 1:1 и 1:2 при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л КСl). Рассчитаны константы образования анионных комплексов состава  $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$  ( $\lg\beta = 23.23$  (0.1)) и  $[\text{PdLC}_2]^{4-}$  ( $\lg\beta = 17.97$  (0.08)). Установлено, что в образовавшихся комплексах эквимолярного состава молекула МДФ координирована к палладию (II) бидентатно атомами кислорода двух фосфоновых групп с замыканием шестичленного цикла  $[\text{PdOPCPO}]$ .

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований (проект Ф 41.3/013.)

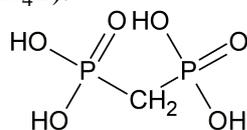
© А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, Г.Б.Толсторожев, И.В.Скорняков, 2012

## ЛІТЕРАТУРА

1. Gubin S.P. Magnetic Nanoparticles. -Weinheim: Wiley-VCH, 2009. -P. 466.
2. Kashevsky B.E., Agabekov V.E., Kashevsky S.B. et al. // Particuology. -2008. -6. -P. 322—333.
3. Jian Li, Dalin Dai, Baogang Zhao et al. // J. Nanoparticle Res. -2002. -4. -P. 261—264.
4. Wanga J., Lina Y. // J. Alloys and Compounds. -2008. -450. -P. 532—539.
5. Iida Hironori, Kosuke Takayanagi, Takuya Nakanishi, Tetsuya Osaka // J. Colloid and Interface Science. -2007. -314. -P. 274—280.
6. Kandasamy Velmurugana, Vellaiyappan Sangli Karuppanan Venkatachalapathy, Sechassalom Sendhilnathan // Materials Res. -2010. -13, № 3. -P. 299—303.
7. Caruntu D., Remond Y., Chou N.H. et al. // Inorg. Chem. -2002. -41. -P. 6137—6146.
8. Goloverda G., Jackson B., Kidd C., Kolesnichenko V. // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -321. -P. 1372—1376.
9. Caruntu D., Caruntu G., Chen Y. et al. // Chem. Mater. -2004. -16. -P. 5527—5534.
10. Feldmann C., Jungk H.-O. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -40. -P. 359.
11. Dong Q., Kumada N. // J. Ceram. Soc. Japan. -2009. -117, № 8. -P. 881—886.
12. Lan Q. // J. Coll. Interface Science. -2007. -310. -P. 260—269.
13. Lee S.Y., Harris M.T. // Ibid. -2006. -293. -P 401.

**ВВЕДЕНИЕ.** Бисфосфоновые кислоты, являющиеся структурными аналогами пирофосфата и содержащие связи P–C–P, обладают биологической активностью и используются в медицине для лечения заболеваний костной системы и нарушений метаболизма кальция [1, 2]. Бисфосфонаты устойчивы к кислотному и ферментативному гидролизу и пригодны для терапевтических применений.

Ближайшим аналогом неорганических пирофосфатов является метилендифосфоновая кислота (МДФ,  $H_4L$ ):



На основе МДФ создан препарат Мебифон, в котором эффективно объединены его противоопухолевое действие и способность к угнетению деструкции костной ткани [3–5]. Достаточно широкое практическое применение МДФ в медицинской практике обусловило интерес к изучению ее кислотно-основных и комплексообразующих свойств. В литературе имеются данные об исследовании строения, кислотно-основных и комплексообразующих свойств МДФ по отношению к щелочным, щелочно-земельным и ряду переходных металлов [6–11]. Возможность применения комплексных соединений платиновых металлов с МДФ при лечении костных заболеваний, в том числе рака костей, обусловило необходимость изучения их строения, состава и устойчивости. В немногочисленных публикациях приведены данные по синтезу моно- и биядерных комплексов платины и палладия с МДФ и рядом производных бисфосфоновых кислот [12–16]. В мооядерных комплексах отмечена бидентатная координация одной молекулы бисфосфононовой кислоты атомами кислорода двух фосфоновых групп к центральному атому металла с замыканием шестичленного цикла [(Pt, Pd)OPCPO]. Два других места в координационной сфере платины или палладия занимают атомы азота молекул аммиака или аминов. В биядерных комплексах координационная сфера каждого атома металла содержит по два атома кислорода двух фосфоновых групп одной молекулы лиганда с образованием двух циклов [(Pt, Pd)O-

PCPO] и два атома азота молекул аммиака или аминогруппы производных моно- и полиаминов.

Цель работы — изучение комплексообразования  $K_2PdCl_4$  с метилендифосфоновой кислотой в водных растворах при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве исходных веществ использовали МДФ (Aldrich) и  $K_2PdCl_4$ , полученный по методике [17]. рН-потенциометрическое титрование МДФ проводили 0.1 моль/л раствором KOH, свободным от карбонатов, при  $20 \pm 0.1$  °C. Концентрация кислоты в исходных растворах составляла  $5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, начальный объем титруемых растворов — 20 мл. рН растворов измеряли на рН-метре 827 рН lab фирмы Metrohm. Калибровку рН-метра проводили с использованием стандартных буферных растворов с рН 1.68, 4.01, 6.86, 9.18 и учетом зависимости их рН от температуры. Кривые титрования МДФ содержали 40 точек в области рН 2.35–10.20. Спектрофотометрическое исследование проводили для серии растворов с постоянной концентрацией палладия (II)  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и переменной концентрацией МДФ  $1.0 \cdot 10^{-3}$ – $5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л и серии растворов с соотношением металл : лиганд 1:1 и 1:2 при концентрации палладия (II)  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, МДФ  $2.5 \cdot 10^{-3}$  и  $5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л в зависимости от рН. Все исследуемые растворы имели постоянную ионную силу ( $I = 0.15$  моль/л KCl). Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете ( $l = 1$  см). Измерения рН и запись ЭСП проводили через 24 ч после приготовления серии растворов, содержащих палладий (II) и МДФ.

Константы протонирования МДФ и константы образования комплексов рассчитывали по программе PSEQUAD [18] с использованием результатов рН-потенциометрии и спектрофотометрии по данным двух параллельных титрований:

$$\beta_{H_zL} = [H_zL]/[L][H]^z; \quad (1)$$

$$\beta = [M_xL_yH_zCl_q]/[M]^x[L]^y[H]^z[Cl]^q. \quad (2)$$

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker. Значения химических сдвигов сигналов  $^{31}P$   $\delta$  (м.д.) определены от-

**Константы образования и показатели констант диссоциации протонированных форм МДФ**

lgβ H <sub>n</sub> L				Условия определения	Литература
[HL] <sup>3-</sup>	[H <sub>2</sub> L] <sup>2-</sup>	[H <sub>3</sub> L] <sup>-</sup>	[H <sub>4</sub> L]		
10.42	17.75	20.50	22.20	0.1 моль/л KCl, 25 °С	[6]
10.57	17.57	20.35	—	0.1 моль/л (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 25 °С	[7]
10.54	17.41	19.90	—	0.5 моль/л (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 25 °С	[8]
10.42	17.75	20.50	22.20	0.1 моль/л (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 25 °С	[9]
9.80	16.47	19.11	—	0.1 моль/л NaNO <sub>3</sub> , 25 °С	[10]
9.36	16.21	19.37	—	0.15 моль/л KCl, 20 °С	Наши данные
(0.02)*	(0.02)	(0.02)			
pK <sub>4</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>2</sub>	—		
9.36	6.85	3.16	—		

\* В скобках приведены стандартные отклонения величины lgβ.

носителем 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Точность определения величины химического сдвига для сигналов <sup>31</sup>P составляла ± 0.1 м.д.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** МДФ является четырехосновой кислотой. Опубликованные в литературе константы диссоциации МДФ имеют большое расхождение в значениях, что связано как с разной природой фонового электролита и титранта, используемых при рН-потенциометрическом титровании, так и методами расчета значений констант (таблица). Приводимые в литературе значения pK<sub>1</sub>, равные 1.7 и 1.3, свидетельствуют о том, что диссоциация первого протона МДФ происходит в сильнокислой среде с рН < 2. Это ограничивает применение метода рН-потенциометрического титрования для определения точного значения величины pK<sub>1</sub>. Выбор для исследований в качестве фонового электролита раствора 0.15 моль/л KCl с физиологической концентрацией анионов хлора обусловлен необходимостью получения новых данных о взаимодействии палладия (II) с МДФ в биологических средах. Приведенные в таблице значения констант диссоциации рассчитаны без учета комплексообразования ионов калия с МДФ.

В водных растворах в зависимости от концентрации анионов хлора палладий (II) существует в виде хлороаквакомплексов состава [PdCl<sub>4-n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>n-2</sup> (n = 0—4) [19, 20]. Расчет констант образования комплексов палладия (II) с

МДФ проводили с учетом наличия в системе комплексных частиц: [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (lgβ = 11.54), [PdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup> (lgβ = 10.17), [PdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (lgβ = 7.76) и [PdCl(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (lgβ = 4.47) [19].

В ЭСП растворов с постоянной концентрацией K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> при увеличении концентрации МДФ, нейтрализованной тремя эквивалентами щелочи, в области рН 5.29—6.96 наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 21000 см<sup>-1</sup>, обусловленной хлороаквакомплексами палладия (II). Появление и рост интенсивности полосы поглощения с максимумом при 24800 см<sup>-1</sup>, вероятно, вызваны образованием комплекса палладия (II) с МДФ (рис. 1). Аналогичные изменения отмечены в ЭСП системы K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>—

МДФ при соотношении компонентов 1:1 с увеличением рН растворов от 2.56 до 6.01 и при соотношении 1:2 — в области рН 2.45—7.59 (рис. 2, 3).

Положение максимума поглощения в ЭСП растворов при 24800 см<sup>-1</sup> сопоставимо с положением максимума при 24000 см<sup>-1</sup>, рассчитанным для плоско-квадратных комплексов палладия (II) с составом хромофора [Pd2O2Cl] [21]. Таким образом, можно предположить, что при взаимодействии хлороаквакомплексов палладия (II) с МДФ образуются комплексы эквимолярного состава, в которых лиганд координирован к центральному иону металла двумя атомами кислорода

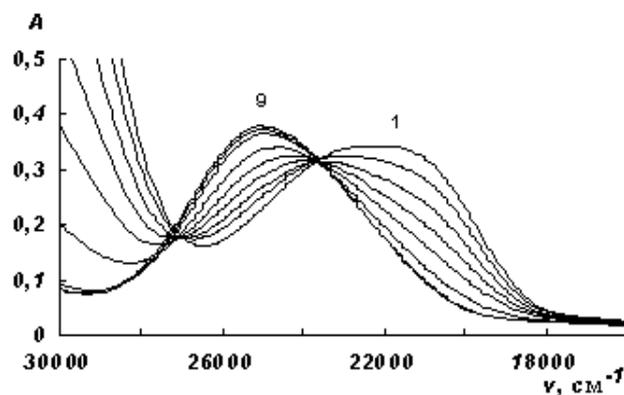


Рис 1. ЭСП системы K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]-МДФ (С Pd(II) = 2.5 · 10<sup>-3</sup>; С H<sub>4</sub>L + 3 экв. KOH = 1 · 10<sup>-3</sup>—5 · 10<sup>-3</sup> моль/л в 0.15 моль/л KCl). рН: 1 — 5.29; 2 — 5.34; 3 — 5.37; 4 — 5.44; 5 — 5.50; 6 — 5.75; 7 — 6.28; 8 — 6.72; 9 — 6.96.

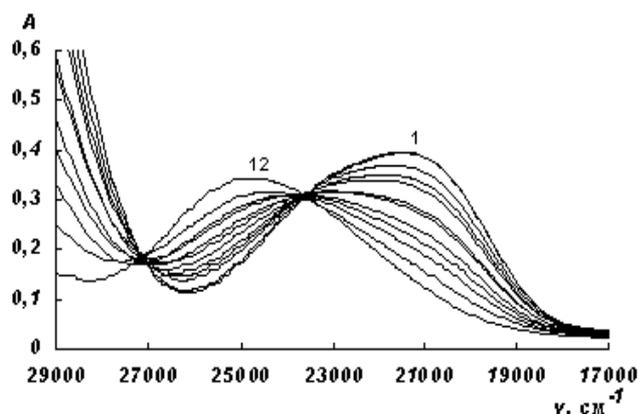


Рис. 2. ЭСП системы  $K_2[PdCl_4]$ —МДФ (1:1) ( $C_{Pd(II)} = C_{H_4L} = 2.5 \cdot 10^{-3}$  в 0.15 моль/л KCl). pH: 1 — 2.56; 2 — 4.34; 3 — 4.76; 4 — 4.89; 5 — 4.95; 6 — 5.09; 7 — 5.14; 8 — 5.27; 9 — 5.37; 10 — 5.48; 11 — 5.69; 12 — 6.01.

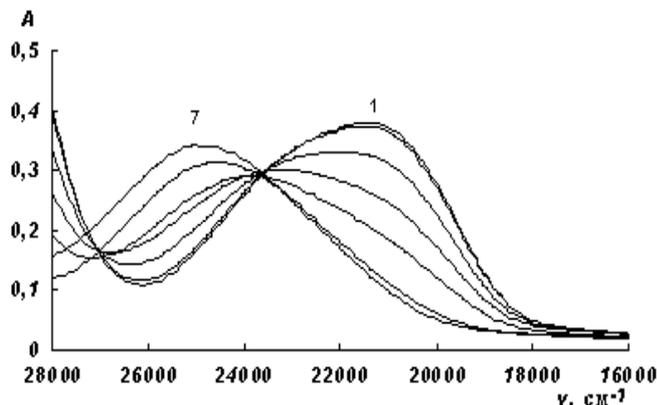
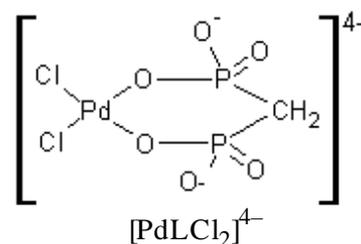
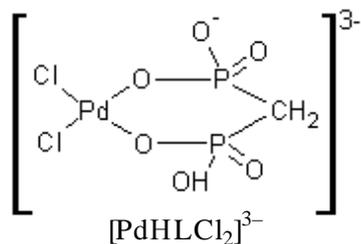


Рис. 3. ЭСП системы  $K_2[PdCl_4]$ —МДФ (1:2) ( $C_{Pd(II)} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{H_4L} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в 0.15 моль/л KCl). pH: 1 — 2.45; 2 — 2.65; 3 — 3.83; 4 — 4.82; 5 — 5.25; 6 — 6.55; 7 — 7.59.

фосфоновых групп. Два других места в координационной сфере палладия (II) занимают анионы хлора.

По данным электронной спектроскопии и pH-потенциометрии (рис. 1—3) рассчитаны константы образования комплексов состава  $[PdHLC_2]^{3-}$  ( $\lg \beta = 23.23$  (0.1)) и



$[PdLC_2]^{4-}$  ( $\lg \beta = 17.97$  (0.08)) и константа кислотной диссоциации монопротонированного комплекса:  $pK = \lg \beta PdHLC_2 - \lg \beta PdLC_2 = 5.26$ .

Рассчитанные значения констант использованы для построения зависимости распределения равновесных концентраций комплексов различного состава от pH (рис. 4), из которой следует, что при физиологической концентрации анионов хлора и pH около 7 доминирующим является комплекс  $[PdLC_2]^{4-}$ .

Для подтверждения полученных результатов проведено исследование комплексообразования палладия (II) с МДФ методом спектроскопии ЯМР  $^{31}P$ . В спектрах ЯМР  $^{31}P$  растворов, содержащих  $K_2PdCl_4$  и МДФ в соотношении 1:1, с увеличением pH от 2.52 до 4.89 наблюдалось перераспределение интегральной интенсивности между сигналами ядер фосфора свободной МДФ, которые находятся в области 17.2—16.4 м.д., и сигналами, соответствующими ядрам фосфора координированных фосфоновых групп в области 40.9 м.д. (рис. 5, а). Как видно из спектра ЯМР  $^{31}P$ , при pH 4.89 практически все фосфоновые группы МДФ входят в координационную сферу палладия (II). При pH 2.52—3.99 наблюдаются малоинтенсивные сигналы в области 27.7—4.6 м.д., которые могут соответствовать образо-

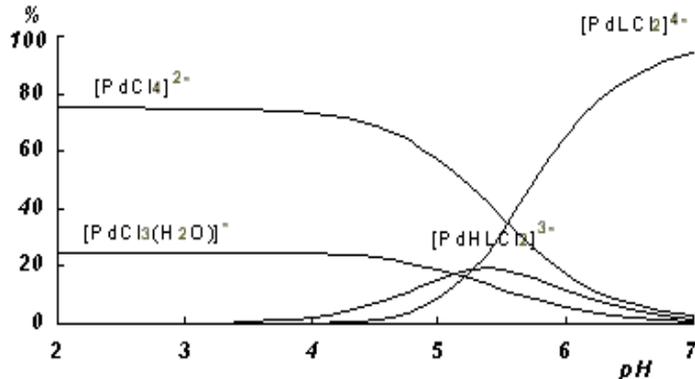


Рис. 4. Зависимость равновесного распределения комплексов различного состава от pH в системе  $K_2[PdCl_4]$ —МДФ (1:1) ( $C_{Pd(II)} = C_{H_4L} = 2.5 \cdot 10^{-3}$  в 0.15 моль/л KCl).

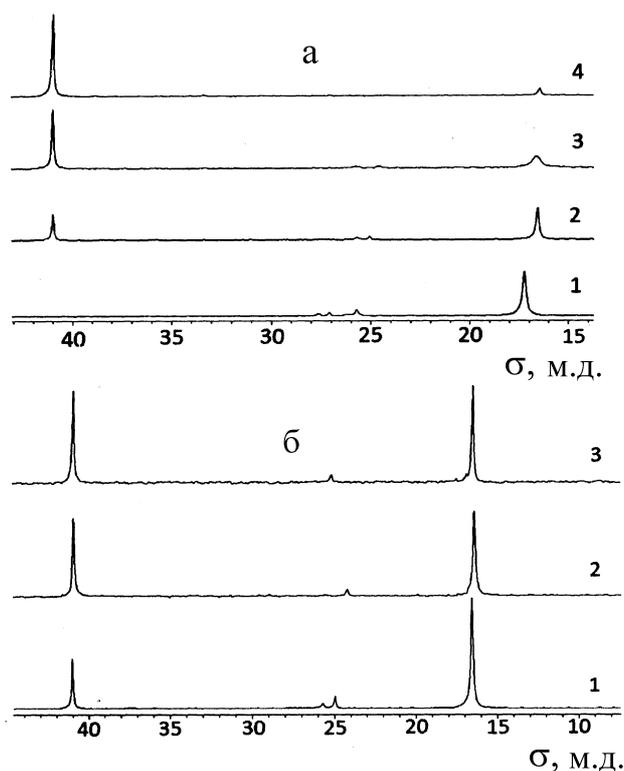


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  систем: *а* —  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ —МДФ (1:1) ( $C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{H}_4\text{L}} = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л), pH: 1 — 2.52; 2 — 3.60; 3 — 3.99; 4 — 4.89; *б* —  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ —МДФ (1:2) ( $C_{\text{Pd(II)}} = 5 \cdot 10^{-2}$ ;  $C_{\text{H}_4\text{L}} = 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л), pH: 1 — 3.65; 2 — 4.32; 3 — 6.74.

ванию с незначительным выходом комплексов с монодентатно координированной МДФ.

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  серии растворов, содержащих  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  и МДФ в соотношении 1:2, наблюдаются сигналы ядер фосфора свободной МДФ при 16.5 м.д. и сигналы ядер фосфора бидентатно координированной МДФ при 40.9 м.д. (рис. 5, б). С увеличением pH от 3.65 до 6.74 наблюдается уменьшение интегральной интенсивности сигнала при 16.5 м.д. и одновременно ее увеличение при 40.9 м.д. В области pH 6.74 интегральные интенсивности указанных сигналов равны.

Такая эволюция сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  свидетельствует о том, что в системе  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ —МДФ при соотношении компонентов 1:1 и 1:2 образуются комплексы эквимольного состава, в которых МДФ бидентатно координирована к палладию (II) двумя атомами кислорода фосфоновых групп.

Сравнение ЭСП, ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров систем  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ —МДФ и рассчитанных значений констант образования комплексов с полученными ранее данными для систем  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ —1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (ГЭДФ) свидетельствует об одинаковом составе образующихся комплексов и способе координации данных лигандов к атому палладия [22, 23].

Таким образом, на основе данных pH-потенциометрии, электронной и ЯМР спектроскопии доказано, что при взаимодействии палладия (II) с МДФ, как и с ГЭДФ, образуются комплексы эквимольного состава, в которых координационное окружение палладия (II) сформировано двумя атомами кислорода двух фосфоновых групп лигандов и двумя хлорид-ионами.

**РЕЗЮМЕ.** Методом pH-потенціометрії, електронної та ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопії досліджено комплексоутворення  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  з метилендифосфоновою кислотою (МДФ,  $\text{H}_4\text{L}$ ) у водних розчинах зі співвідношенням метал:ліганд 1:1 та 1:2 при фізіологічній концентрації хлорид-іонів 0.15 моль/л КСl. Розраховано константи утворення аніонних комплексів складу  $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$  ( $\lg\beta = 23.23 (0.1)$ ) і  $[\text{PdLC}_2]^{4-}$  ( $\lg\beta = 17.97 (0.08)$ ). Встановлено, що в комплексах еквимольного складу молекула МДФ координувана до паладію (II) бідентатно атомами кисню фосфонових груп із замиканням шестичленного циклу  $[\text{PdOPCPO}]$ .

**SUMMARY.** By means of pH-potentiometric, spectrophotometric and NMR  $^{31}\text{P}$  spectroscopic methods the complex formation of  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  with methylenediphosphonic acid at metal-to-ligand ratios of 1:1 and 1:2 and at physiological chloride-ions concentration of 0.15 mol/l KCl has been studied. Formation stability constants for anionic complexes  $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$  and  $[\text{PdLC}_2]^{4-}$  have been computed ( $\lg\beta = 23.23 (0.1)$ ) and ( $\lg\beta = 17.97 (0.08)$ ). It was found that MDP in equimolar complexes is coordinated by Pd(II) in a bidentate fashion through the oxygen atoms of two phosphonate groups to form a six-membered  $[\text{PdOPCPO}]$  ring.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А. Бифосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. -М.: Химия, 2001.
2. Золотухина М.М., Крутиков В.И., Лаврентьев А.Н. // Успехи химии. -1993. -62, № 7. -С. 691—703.
3. Пат. України № 12053. -Опубл. 25.12.1996.
4. Пат. України № 36756. -Опубл. 15.08.2001.
5. Пат. України № 40714. -Опубл. 15.08.2001.
6. Кабачник М.И., Ластовский Р.П., Медведь Т.Я. и

- др. // Докл. АН СССР. -1967. -**177**, № 3. -С. 582—585.
7. Grabenstetter R.J., Quimby O.T., Flautt T.J. // J. Phys. Chem. -1967. -**71**, № 13. -Р. 4194—4202.
8. Carroll R.L., Irani R.R. // Inorg. Chem. -1967. -**6**, № 11. -Р. 1994—1998.
9. Irani R.R., Moedritzer K. // J. Phys. Chem. -1962. -**66**. -Р. 1349—1353.
10. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2004. -№ 9. -С. 1919—1925.
11. Carroll R.L., Irani R.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1968. -**30**. -Р. 2971—2976.
12. Matczak-Jon E., Videnova-Adrabska V. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -Р. 2458—2488.
13. Пат. 7,342,122 (US). -Опубл. 11.03.2008.
14. Пат. 2005/000858 WO. - Опубл. 06.01.2005.
15. Bau R, Sharon K.S. Huang, J.-An. F., McKenna C.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -**110**. -Р. 7546—7547.
16. Пат. 8806149 WO. -Опубл. 25.08.1988.
17. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И.Черняева. М.: Наука, 1964.
18. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by D.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -Р. 291.
19. Elding L.I. // Inorg. Chim. Acta. -1972. -**6**, № 4. -Р. 647—651.
20. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А.Золотов, Т.М.Варшал, В.М.Иванов. -М.: Едиториал УРСС, 2003. -С. 16.
21. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 3. -С. 15—19.
22. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Там же. -2006. -**72**, № 1—2. -С. 19—22.
23. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Трачевский В.В. и др. // Кординац. химия. -2008. -**34**, № 7. -С. 500—505

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступила 16.01.2012

УДК 546.719:54-386

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

### **КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДИРЕНИЯ(III) С 3-АМИНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Разработана методика синтеза галогенокарбоксилата дирения (III) цис-конфигурации с 3-амино-1-адамантанкарбонической кислотой — цис-[Re<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>COO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>·2ДМСО]Cl<sub>2</sub>, изучены его спектральные свойства, определена молярная электропроводность. Состав и строение полученного комплексного соединения доказаны методами элементного анализа, ЭСП, ИК-, ПМР-спектроскопии.

**ВВЕДЕНИЕ** Биядерные кластерные карбоксилаты дирения (III), являясь привлекательным объектом для теоретических исследований из-за наличия уникальной связи металл–металл [1], вызывают также интерес в плане получения биоактивных веществ. В работах [2, 3] было показано, что дигалогенотетра-μ-карбоксилаты и тетрагалогеноди-μ-карбоксилаты цис- и транс-строения с алифатическими лигандами, помимо прочего, проявляют и противоопухолевую активность. Ключевая роль в проявлении комплексными соединениями дирения (III) антирадикальной активности и, возможно, противоопухолевых свойств [2] принадлежит, по мнению авто-

ров [4], биядерному фрагменту Re<sub>2</sub><sup>6+</sup>.

Лигандное окружение комплексобразующего центра Re<sub>2</sub><sup>6+</sup> (природа лиганда, длина и его разветвленность, способ координации) также оказывает свое влияние на проявление этими соединениями биологической активности [5]. К примеру, ацетатные комплексы дирения (III) проявляют антирадикальную [4] и антипролиферативную [6] активность в меньшей степени, чем изобутиратные. Поэтому расширение ассортимента таких соединений и установление роли природы лиганда и кластерного комплексобразующего центра в изменении диапазона биоактивности новых соединений является актуальной

© Е.В.Величко, А.А.Голиченко, А.В.Штеменко, 2012