

УДК 546.719:54-386

РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-} - \text{H}_3\text{PO}_4$

В. Г. Столяренко, Д. Є. Єгорова\*, Т. В. Старова, С. А. Безбородько\*\*, О. В. Штеменко\*  
 Криворізький державний педагогічний університет, м. Кривий Ріг; \*Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпропетровськ; \*\*Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара

Вивчено процеси комплексоутворення біядерних кластерних сполук ренію(III) з фосфатними лігандами у водних і органічних середовищах. Отримані та досліджені сполуки із загальною формулою  $\text{Cat}_2[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 2\text{L}]$ , де  $\text{M} = \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ ;  $\text{L} = \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ . Показана перспективність подальшого дослідження різних типів сполук цього класу, у тому числі як біоактивних речовин з низькою токсичністю.

Ключові слова: біядерні комплекси Ренію(III), фосфатні координаційні сполуки.

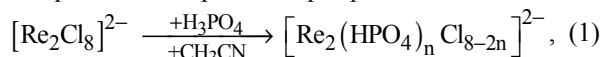
**Вступ.** Біядерні кластерні сполуки перехідних металів з безпосереднім зв'язком метал-метал підвищеної кратності відносно новий, але активно досліджуваний клас неорганічних речовин. Постійний інтерес до вивчення будови, властивостей та реакційної здатності цих сполук обумовлений наявністю мультиплетного зв'язку метал-метал, кратність якого, наприклад для Ренію, сягає чотирьох, а також наявністю у них низки корисних властивостей, серед яких потенційна біологічна активність, що виражена у мембраностабілізуючому та антипроліферативному ефекті [1].

Хімія біядерних кластерних сполук представлена досить великою кількістю різноманітних комплексів. Найбільш вивченими є карбоксилатні і галогенідні комплекси [2], у той час як фосфатні кластери з конфігурацією  $d^4-d^4$  відомі тільки для Ренію і Молибдену і представлені усього одним структурним типом для кожного з цих d-металів [3,4]. З огляду на малу токсичність і значну біоактивність біядерних комплексів ренію(III) [1, 2], результати дослідження процесів комплексоутворення кластерного центру  $\text{Re}_2^{6+}$  з фосфатними лігандами можуть послужити моделлю хімічного впливу біядерних комплексних сполук  $\text{Re}(\text{III})$  на фосфоліпідний матрикс клітинних мембран, що дозволить зробити ще один крок до розкриття механізму біологічної дії біядерних кластерних сполук ренію(III).

Тому метою даного дослідження було вивчення процесів комплексоутворення у системі  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-} - \text{H}_3\text{PO}_4$ , виділення біядерних кластерних сполук ренію(III) з фосфатними лігандами у твердому стані і дослідження їхніх властивостей.

**Основний розділ.** У якості вихідної сполуки для синтезу тетра-μ-гідрофосфатів диренію(III) було використано тетрабутиламоній октахлородиренат(III), комплекс, який вже містить кластерне угруповання  $\text{Re}_2^{6+}$ , що дозволяє уникнути необхідності проведення окисно-відновних реакцій для його одержання. Крім того  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  розчинний у багатьох органічних розчинниках та характеризується досить високою лабільністю хлоридного лігандного оточення кластерного фрагмента  $\text{Re}_2^{6+}$ .

Дія фосфорної кислоти на розчин тетрабутиламоній октахлородиренату(III) викликає заміщення екваторіальних хлоридів на фосфатні місткові ліганди вже за кімнатної температури



де  $n = 1, 4$ . Це підтверджується наявністю у спектральній картині реакційних розчинів системи  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-} - \text{H}_3\text{PO}_4$  гіпсохромного зсуву і зменшення інтенсивності смуги поглинання характеристичної для октахлородиренатів(III) при  $14706 \text{ cm}^{-1}$  і появою смуги поглинання при  $15625 \text{ cm}^{-1}$ , характеристичної для іону  $[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4\text{L}_2]^{2-}$  ( $\text{L} = \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 1).

Нагрівання реакційного розчину у температурному інтервалі  $120-130 \text{ }^\circ\text{C}$  прискорює проходження процесу взаємодії тетрабутиламоній октахлородиренату(III) з фосфатною кислотою і призводить до практично кількісного переходу його у тетра-μ-гідрофосфати диренію(III) приблизно через 5-6 годин. На підставі експериментальних досліджень системи  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-} - \text{H}_3\text{PO}_4$  встановлені оптимальні умови синтезу фосфатних похідних кластера  $\text{Re}_2^{6+}$  [5] і отримані тетра-μ-гідрофосфати диренію(III) із двома

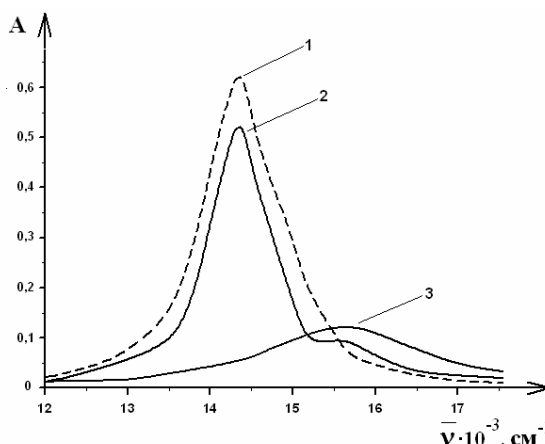
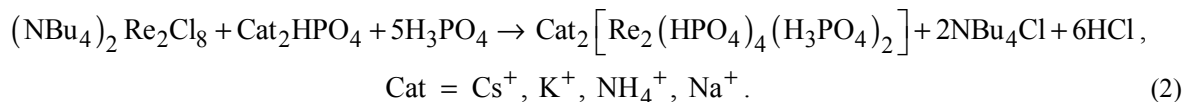


Рис. 1. ЕСП реакційного розчину системи  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-} - \text{H}_3\text{PO}_4$  у часі: 1 – ЕСП розчину  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  в ацетонітрилі; 2 – ЕСП розчину через 24 години після додавання фосфатної кислоти; 3 – ЕСП розчину через 30 діб після додавання фосфатної кислоти

молекулами фосфатної кислоти в аксіальних положеннях, що мають різні зовнішньосферні катіони:  $K_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$  - (I)  $Na_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$  - (II),  $Cs_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$  - (III),  $(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$  - (IV).

Даний синтез може бути представлений у вигляді наступного рівняння реакції:



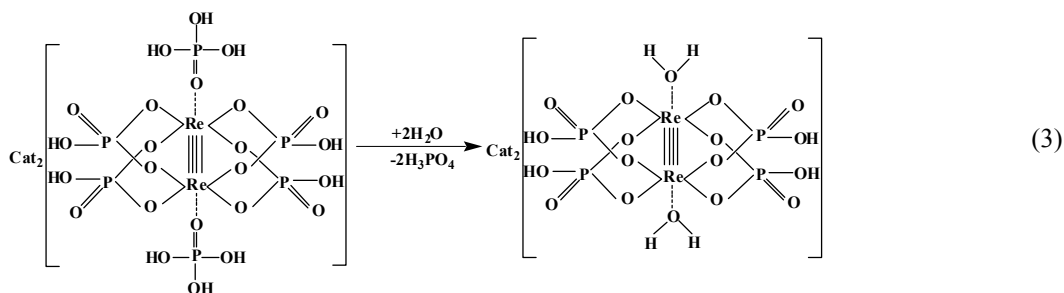
Отримані сполуки представляють собою дрібнокристалічні речовини темно-зеленого кольору, нерозчинні у більшості органічних розчинників і розчинні у воді і розчинах неорганічних кислот.

Розведення реакційних розчинів із синтезів ди(фосфат)тетра-μ-гідрофосфатодиренатів(III) призводить до осадження дрібнокристалічних сполук блакитного кольору з меншим вмістом фосфору (Re:P = 1:2), ніж у сполуках I-IV (Re:P = 1:3) (табл.1), що пояснюється заміщенням аксіальнозв'язаних молекул фосфорної кислоти на молекули води і утворенням діакватетра-μ-гідрофосфатодиренатів(III).

Таблиця 1  
Дані елементного аналізу для  $Cat_2[Re_2(HPO_4)_4L_2]$ , де  $Cat = K^+, Na^+, Cs^+, NH_4^+, L = H_3PO_4, H_2O$

Сполуки	№	%Re, розраховано	%Re, знайдено	%P, розраховано	%P, знайдено
$K_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$	I	36,14	35,98	18,05	18,11
$Na_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$	II	37,30	37,19	18,63	18,52
$Cs_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$	III	30,57	30,21	15,27	14,77
$(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$	IV	37,68	37,43	18,82	19,26
$K_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	V	42,78	42,29	14,24	14,73
$Na_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VI	44,42	44,28	14,79	14,93
$Cs_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VII	35,19	34,82	11,72	12,04
$(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VIII	44,95	44,57	14,97	15,38

Таким чином, аналіз отриманих даних дозволив припустити, що розчинення у воді сполук I- IV також буде супроводжуватися заміщенням молекул фосфорної кислоти, що знаходяться в аксіальних положеннях, на молекули води (3).



Для цілеспрямованого одержання тетрафосфатів диренію(III) з молекулами води в аксіальних положеннях використовували системи  $(NBu_4)_2[Re_2Cl_8] - H_3PO_4 - H_2O$  на базі яких були синтезовані речовини  $K_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  - (V),  $Na_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  - (VI),  $Cs_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  - (VII),  $(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  - (VIII).

Синтезовані сполуки V-VIII представляють собою дрібнокристалічні речовини блакитного кольору, нерозчинні у більшості органічних розчинників і розчинні у воді і розчинах неорганічних кислот. За збільшенням розчинності у воді діакватетра-μ-гідрофосфати диренію(III) можна розмістити в наступний ряд: цезієва сіль < калійна сіль < амонійна сіль < натрієва сіль (табл.2). Помітне зменшення розчинності у воді цезієвої солі у порівнянні із солями калію, натрію й амонію відповідає правилам розчинності координаційних солей К.Б. Яцимирського [6], згідно яким координаційні сполуки, що складаються з великого катіона і великого аніона, повинні бути менш розчинні, ніж ті, що містять маленький катіон і великий аніон.

Таблиця 2  
Дані дослідження розчинності у воді  $Cat_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ , где  $Cat = K^+, Na^+, Cs^+, NH_4^+$

Формула сполуки	№	Температура, °C	Розчинність (г) в 100 мл води
$K_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	V	18	0,341
$Na_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VI	18	0,487
$Cs_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VII	18	0,065
$(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VIII	18	0,368

Точна будова комплексного аніона  $[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  була встановлена за допомогою рентгено-структурного аналізу (РСА) амоній діакватетра- $\mu$ -гідрофосфатодирената(III) [10]. Результати аналізу підтвердили, що сполука має структуру іонної солі, що включає катіони амонія і комплексні діакватетра- $\mu$ -гідрофосфатодиренат(III) - аніони. Кожен аніон складається з кластерного остову Re-Re, до якого містками координовано чотири гідрофосфатні групи. Довжина зв'язку Re – Re дорівнює 2,2206(4) Å, що відповідає між-атомній взаємодії з утворенням четверного зв'язку (рис.2).

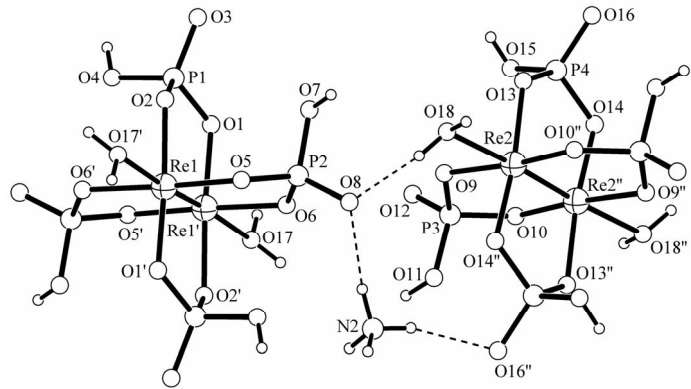


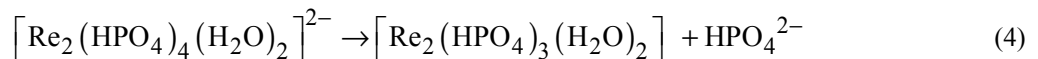
Рис. 2. Будова координаційної сполуки  $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Взаємодія між аніонами, а також аніонами і катіонами в амоній діакватетра- $\mu$ -гідрофосфатодиренаті(III) відбувається за допомогою O-H...O і N-H...O водневих зв'язків, які об'єднують компоненти структури в тривимірний каркас.

Особливий інтерес представляло вивчення стійкості водних розчинів фосфатних комплексів диренію(III), тому що більшість галогенідних, карбоксилатних, галогенокарбоксилатних і сульфатних похідних або не розчиняються у воді, як дигалогенотетра- $\mu$ -ацетати диренію(III), або практично відразу гідролізують, як інші галогенокарбоксилати й октагалогенодиренати(III) [7, 8]. Тетра- $\mu$ -сульфати диренію(III) руйнуються під дією вологи повітря навіть у кристалічному стані [9].

Для вивчення гідролізу діакватетра- $\mu$ -гідрофосфатодиренатів(III) готували дві серії розчинів речовин V-VIII з концентрацією 0,0019 моль/л. Першу серію розчинів витримували за температури 20<sup>0</sup>С у повітряному термостаті, другу - при 70<sup>0</sup>С на водяній бані. У ході експерименту фіксували зміни в спектральній картині досліджуваних сполук в області найбільше характеристичної смуги поглинання, що відноситься до  $\delta$ - $\delta^*$  електронного переходу зв'язку Re-Re [5]. Зменшення оптичної густини смуги поглинання при 15625  $\text{cm}^{-1}$ , характерної для тетра- $\mu$ -гідрофосфатів диренію(III) (рис. 3), і випадіння чорного осаду говорить про руйнування сполук внаслідок проходження гідролізу.

Дані дослідження процесів гідролізу кластерних сполук дитехнецію(II/III) за допомогою спектрофотометричного методу аналізу [10] і диродію(II) [11] дозволили припустити, що за тривалого контакту тетра- $\mu$ -гідрофосфатодиренатів(III) з водою відбувається поступове заміщення екваторіальних фосфатних груп на молекули води (4):



Подальша дисоціація комплексу і конденсація вже координованих молекул води з утворенням гідроксокомплексів призводить до розриву зв'язку Re-Re. У результаті цього утвориться найбільш стійка форма для ренію - реній(IV) оксид -  $\text{ReO}_2$ . Зі збільшенням температури швидкість гідролізу помітно зростає. Так при 20<sup>0</sup>С смуга поглинання при 15625  $\text{cm}^{-1}$  присутня в електронних спектрах розчинів солей протягом 4 місяців, а при 70<sup>0</sup>С - протягом 27 годин (рис. 3).

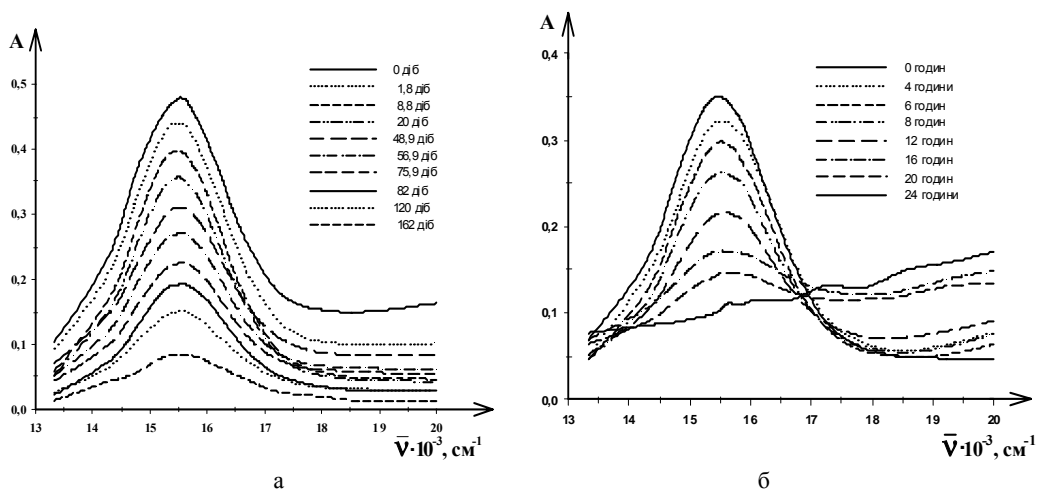


Рис. 3. ЕСП водних розчинів амоній діакватетра- $\mu$ -гідрофосфатодиренату(III): а) при 20<sup>0</sup>С; б) при 70<sup>0</sup>С ( $C_m = 1,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

При вивченні процесу гідролізу амонійної, натрієвої, цезієвої і калійної солей тетра-μ-гідрофосфатдиренію(III), ми одержали практично однакову спектральну картину. Отже, стійкість водних розчинів тетра-μ-гідрофосфатодиренатів(III) не залежить від природи зовнішньосферного катіону.

Для сполук I-VIII була виміряна молярна електропровідність їх водних розчинів. Визначення молярної електропровідності комплексних сполук у водних розчинах використовується дуже широко. Однак вода, як розчинник, має істотний недолік, її молекули мають велику схильність до утворення комплексних сполук і можуть витіснити ліганди, що ускладнює правильну інтерпретацію будови досліджуваних речовин.

Проникнення молекул води в лігандне оточення кластерного центру  $Re_2^{6+}$ , як було встановлено у ході вивчення гідролізу фосфатів диренію(III) відбувається з незначною швидкістю і, отже, для свіже-виготовлених розчинів тетра-μ-гідрофосфатодиренатів(III) не буде помітно впливати на результати зроблених вимірів. Крім того, тетра-μ-гідрофосфати диренію(III) не розчиняються в органічних розчинниках, і тому вода - єдиний розчинник, що підходить для виміру електропровідності цих сполук.

Вимір молярної електропровідності дозволив для отриманих сполук I-VIII зробити віднесення до визначених типів електролітів (табл. 3). Еталоном для цих віднесенень були усереднені дані, наведені у роботі [12].

Таблиця 3  
Електропровідність тетра-μ-гідрофосфатів диренію(III) у водних розчинах

Формула сполуки	№	Температура, °С	Молярна електропровідність, $\lambda_M$ , $ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$	Тип електроліту
$K_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$	I	25	447-540	–
$Na_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$	II	25	463-603	–
$Cs_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$	III	25	402-586	–
$(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$	IV	25	479-612	–
$K_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	V	24	267	2:1
$Na_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VI	24	255	2:1
$Cs_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VII	24	259	2:1
$(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$	VIII	24	277	2:1

Дані молярної електропровідності, отримані для розчинів сполук I-IV, мали непостійні й аномально великі значення. Це пояснюється присутністю в розчині протонуваних молекул води  $H_3O^+$ , що мають високі значення іонної електропровідності [12,13]. Джерелом протонів у сполуках I-IV є аксіальні молекули фосфорної кислоти, часткова кислотна дисоціація яких викликана недостатньо сильною фіксацією атомів Гідрогену ковалентними і водневими зв'язками.

Відповідно до роботи [12], розчини електролітів типу 2:1 і 1:2 володіють електропровідністю в інтервалі  $230-270 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Дані електропровідності, отримані для водних розчинів сполук V-VIII, падають у зазначений інтервал значень, що дозволило нам охарактеризувати їх як іонні сполуки типу 2:1.

Дослідження біологічної, а саме антипроліферативної активності діакватетра-μ-гідрофосфатодиренатів(III) проводилися на коренях проростків кукурудзи, за допомогою методу, що дозволяє визначити перспективність подальших досліджень речовин у якості потенційних протиракових препаратів [14]. Високий ступінь кореляції антипроліферативної активності на коренях проростків кукурудзи й антиканцерогенної активності різних сполук робить даний метод дослідження біологічної активності речовин досить показовим.

Значна антипроліферативна активність була виявлена у  $(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ , який постійно перевищує активність еталону цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  у діапазоні концентрацій  $10^{-5} - 10^{-7}$  моль/л і зберігає її при низьких концентраціях  $10^{-8} - 10^{-10}$  моль/л, за яких у цис-платину ефект цілком відсутній [15]. Так як саме низькі концентрації лікарських речовин є фізіологічними, діакватетра-μ-гідрофосфатодиренати(III) є перспективними речовинами для подальших вивчень їх антиканцерогенних властивостей у предклінічних дослідженнях з метою подальшого використання в медицині.

**Висновки.** У результаті проведеного дослідження були виявлені основні принципи синтезу тетрафосфатів диренію(III) з різними аксіальними лігандами, вивчені деякі властивості їх розчинів, показана біологічна активність отриманих речовин.

**РЕЗЮМЕ**

Изучены процессы комплексообразования биядерных кластерных соединений рения(III) с фосфатными лигандами в водных и органических средах. Получены и исследованы соединения с общей формулой  $Ca_2[Re_2(HPO_4)_4 \cdot 2L]$ , где  $M=Cs^+, K^+, NH_4^+, Na^+$ ;  $L=H_3PO_4, H_2O$ . Показана перспективность дальнейшего исследования разных типов соединений этого класса, в том числе и в качестве противоопухолевых препаратов с низкой токсичностью.

*Ключевые слова:* биядерные комплексы Рения(III), фосфатные координационные соединения.

## SUMMARY

The processes of formation complexes of binuclear cluster compounds of rhenium(III) with phosphatic ligands are studied in water and organic environments. Compounds with the general formula  $\text{Cat}_2[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4\cdot 2\text{L}]$ ,  $\text{M}=\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ;  $\text{L}=\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  were synthesized and learnt. The further examination availability of different views of compounds of this class was shown; also as antitumoral drugs with hypotoxicity.

*Keywords:* binuclear complexes of rhenium (III), phosphatic coordination compounds.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Заявка пат. № а 2005 10232, Україна, МКИ C07F1/08,3/06. Галогенокарбоксилати диренію(III), що проявляють антипроліферативну активність відносно клітин коренів кукурудзи та гібридами 1Д6, а також імунотропну активність відносно взаємодії антиген-антитіло та спосіб їх одержання. / Штеменко О.В., Штеменко Н.І., Горіла М.В., Сорочан О.О., Голіченко О.А. (Україна); УДХТУ, ДНУ. Заявл. 31.10.2005.
2. Штеменко А.В. Особенности химического поведения биядерных кластерных соединений рения(III) / А.В. Штеменко, А.А. Голіченко, О.В. Кожура // Вопросы химии и хим. технологии. – 2000. – № 2. – С. 21-24.
3. Козьмин П.А. Синтез и атомная структура кристаллов соединения  $\text{Cs}_2[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4](\text{H}_3\text{PO}_4)_2$  / П.А. Козьмин, М.Д. Суражская, Т.Б. Ларина // Физ. химия. – 1984. – № 5. – С. 929-933.
4. Nocera D.G. Photochemistry of multiply bonded dimolybdenum phosphate complexes in acidic solution: photoinduced two-electron oxidation of  $\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4^{4-}$  ion / D.G. Nocera, I.J. Chang // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109, No 16. – P. 4901-4907.
5. Столяренко В.Г. Тетрафосфаты дирения(III). Синтез и поведение в растворах / В.Г. Столяренко, А.В. Штеменко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С. 4-6.
6. Скопенко В.В. Координаційна хімія / В.В. Скопенко, Л.І. Саранський. – К.: Либідь, 2004. – 424 с.
7. Cotton F.A. Compounds containing dirhenium(III) octahalide anions / F.A. Cotton, N.F. Curtis, V.F. Jonson, W.R. Robinson // Inorg. chem. – 1965. – Vol. 4, No 3. – P. 326-330.
8. Синтез и свойства биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) / А.В. Штеменко, А.С. Котельникова, Б.А. Бовыкин, И.Ф. Голованева // Журн. неорган. химии. – 1986. – № 2. – С. 399-405.
9. Cotton F.A. Synthesis and structural characterization of sodium tetra- $\mu$ -sulfato-dirhenate(III) octahydrate / F.A. Cotton, V.A. Frenz, L.W. Shive // Inorg. Chem. – 1975. – Vol. 14. – P. 649-652.
10. Спицын В.И. Гидролиз кластерного аниона  $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$  в солянокислых растворах / В.И. Спицын, А.Ф. Кузина, С.В. Крючков // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 3. – С. 741-745.
11. Барановский И.Б. Исследование фосфатных комплексов родия(II) / И.Б. Барановский, С.С. Абдулаев, Г.Я. Мазо // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 7. – С. 1715-1726.
12. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высш. шк., 1985. – 455 с.
13. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1975. – 568 с.
14. Иванов В.Б. Подавление роста комплексами платины (II) в зависимости от их строения / В.Б. Иванов, П.А. Чельцов, Р.Н. Щелоков // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 229, № 2. – С. 484-487.
15. Синтез, строение и свойства фосфатных производных дирения(III) / А.В. Штеменко, В.Г. Столяренко, О.В. Берзенина, Н.И. Штеменко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 5. – С. 39-48.

*Надійшло до редакції 28.09.2011 р.*