

УДК 546.719:54-386

*О. Величко, О. Голіченко, О. Штеменко***СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ БІЯДЕРНОЇ СПОЛУКИ РЕНІЮ(III) З КОРИЧНОЮ КИСЛОТОЮ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Розроблена методика синтезу, згідно з якою одержана та виділена у твердому вигляді комплексна сполука диренію(III) з коричною кислотою. Встановлено оптимальні умови синтезу: мольне співвідношення вихідних речовин  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  та коричної кислоти становить 1:5, відповідно, реакцію проводили у органічному середовищі  $\text{CH}_3\text{CN}$ , в інертній атмосфері за кімнатної температури. За допомогою фізико-хімічних методів аналізу: електронної абсорбційної, ІЧ- та ПМР-спектроскопій вивчена будова синтезованої комплексної сполуки та досліджені її властивості. В ЕСП розчину цільової сполуки спостерігається максимум поглинання при 630 нм, який відноситься до  $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронного переходу метал-метал для хлоридних цис-ди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III). В ІЧ-спектрі наявна характеристична інтенсивна смуга коливання при  $1419 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає валентному коливанню координованої карбоксилатної групи. Інші смуги в інтервалі  $2930\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$  – валентні коливання груп  $\text{CH}$  бензольного ядра і алкільного ланцюга коричної кислоти. У ПМР-спектрі в  $\text{DMSO-d}_6$  наявні сигнали при 7,8 м.д. (протон при  $\text{C}=\text{C}$ -групі), малоінтенсивний сигнал при 6,5 м.д. (протон  $\alpha$ - $\text{CH}$ -групи), мультиплети в діапазоні  $\approx 7,7$ ;  $7,5$ ;  $7,4$  – протони бензольного ядра коричної кислоти. За результатами отриманих даних встановлено, що синтезована сполука є тетрахлориди- $\mu$ -циннаматом диренію(III) цис-конфігурації з молекулами ацетонітрилу як аксіальними лігандами. Були досліджені антирадикальні властивості  $\text{cis-Re}_2(\text{циннамат})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  у взаємодії з 1,3,5-трифенілвердазильним радикалом у  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Було встановлено, що максимум поглинання 1,3,5-трифенілвердазильного радикалу повністю зникає зі спектральної картини протягом  $\approx 8,1$  доби. Період зниження концентрації радикалу в 2 рази становить 1,73 доби. Розраховано, що антирадикальна дія комплексної сполуки диренію(III) з коричною кислотою у  $\approx 1,4$  рази вища, ніж індивідуальної коричної кислоти.

**Ключові слова:** реній, кластер, корична кислота, радикал, синтез.**DOI:** 10.32434/0321-4095-2025-159-2-45-51**Вступ**

На даний час вчені-хіміки зосереджені на створенні нових багатофункціональних комплексів металів, ефективних проти резистентних до цис-платину ракових клітин та перспективних для фотодинамічної терапії. Спостерігається певний прогрес у синтезі сполук, що проявляють вибірково цитотоксичність та меншу токсичність по

відношенню до здорових клітин. Описані в [1,2] комплекси Pt, Re, Os(II), Ru(II), Ir(III) вивчаються не тільки як потенційні хіміотерапевтичні речовини, а і як фотосенсибілізатори у фотодинамічній терапії.

У наших попередніх роботах [3,4] була доведена наявність протипухлинної активності цис-тетрахлориди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) на

© О. Величко, О. Голіченко, О. Штеменко, 2025



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Synthesis and properties of a binuclear rhenium(III) compound with cinnamic acid*

моделі пухлинного росту карциноми Герена. Враховуючи вищеописане, синтез нових комплексних сполук диренію(III) з лігандами, що можуть вплинути на їх біоактивність і підвищити функціональність є досить актуальним завданням хіміків-синтетиків.

Таким лігандом може бути корична (3-феніл-2-пропенова) кислота, яка привертає увагу дослідників через наявність кон'югації між  $\text{—C=C—}$  та  $\pi$ -електронною системою, оскільки карбоксильна група відділена від ароматичного кільця подвійним зв'язком [5], завдяки чому ця речовина може проявляти антирадикальні (антиоксидантні) та протипухлинні властивості, що й показано авторами [6–8].

Як відомо [9], більшість патологічних процесів у живих організмах, наприклад, онкологічні, серцево-судинні тощо супроводжуються неконтрольованим збільшенням кількості активних вільних радикалів, що порушує будову і біофізичних властивостей внутрішньоклітинних структур.

Тому вибір коричневої кислоти як ліганду для синтезу цільового продукту є доцільним. Більш того, авторами [10] показали, що молекула коричневої кислоти завдяки своїй будові має потенційний терапевтичний ефект при лікуванні раку.

#### **Матеріали і методи**

##### **Матеріали**

Розчинники  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , етилацетат, ДМСО, ДМФА, ІПС, метанол, етанол, дихлорметан, 1,2-дихлоретан, діетиловий етер,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , петролейний етер, циклогексан використали у кваліфікації «чда».

Корична кислота (3-феніл-2-пропенова кислота, cinnamic acid, CA) (Мерк) (рис. 1) використали у кваліфікації «хч».

Тетра-н-бутиламоній октахлоридиренат(III)  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  синтезували за методикою [3] та використали як вихідну сполуку, що містить кластерний фрагмент  $\text{Re}_2^{6+}$  з почверним зв'язком

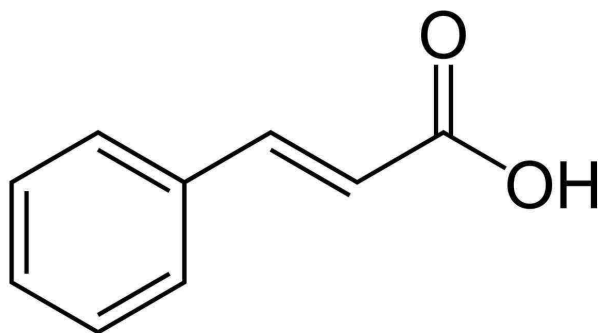


Рис. 1. Графічна формула коричневої кислоти

реній–реній.

Як модельний штучний радикал використовували 1,3,5-трифенілвердазил (TPV), синтезований за модернізованою методикою [11].

##### **Методи дослідження**

Ідентифікацію синтезованих комплексних сполук диренію(III) проводили за допомогою електронної абсорбційної UV-Vis, ІЧ- та ПМР- спектроскопій. Електронні спектри поглинання UV-Vis реєстрували за допомогою спектрофотометра Shanghai Xiwen Biotech UV-5800PC у діапазоні 200–800 нм. ІЧ-спектри реєстрували в діапазоні  $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$  за допомогою Фур'є-спектрометра ФСМ 1201 в таблетках KBr.

Сpektри ядерно-магнітного резонансу на  $^1\text{H}$  реєстрували на приладі Varian VXR-400 у дейтерованому ДМСО- $d_6$ .

Розрахунки частки прореагованого радикала ( $\alpha(\text{TPV}^\bullet)$ ) та утвореного під час реакції катіона ( $\alpha(\text{TPV}^+)$ ) виконували за формулами, наведеними нижче згідно з [12]:

$$\alpha_{\text{TPV}^\bullet} = \frac{A(\text{TPV}^\bullet_0) - A(\text{TPV}^\bullet_\tau)}{A(\text{TPV}^\bullet_0)} \cdot 100\%,$$

$$\alpha_{\text{TPV}^+} = \frac{A(\text{TPV}^+_\tau) \cdot \varepsilon(\text{TPV}^\bullet)}{A(\text{TPV}^\bullet_0) \cdot \varepsilon(\text{TPV}^+)} \cdot 100\%,$$

де  $A(\text{TPV}^\bullet_0)$  та  $A(\text{TPV}^\bullet_\tau)$  – поглинання досліджуваного розчину при 720 нм в початковий момент часу і в час  $\tau$ , відповідно;  $A(\text{TPV}^+)$  – поглинання цього ж розчину при 550 нм в час  $\tau$ ;  $\varepsilon(\text{TPV}^\bullet)$ ,  $\varepsilon(\text{TPV}^+)$  – коефіцієнти молярного поглинання радикала і катіона, відповідно. При розрахунках  $\alpha(\text{TPV}^+)$  та  $\alpha(\text{TPV}^\bullet)$  враховували вклад у величину  $A(\text{TPV}^\bullet)$  та  $A(\text{TPV}^+)$  поглинання комплексів при використаних концентраціях.

##### **Результати та обговорення**

Для розробки методики синтезу комплексної сполуки диренію(III) були підібрані наступні умови: як середовище реакції, серед низки розчинників, в яких розчиняється СА за кімнатної температури: полярних електроннодонорних ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , етилацетат,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , диметилформамід; спирти і- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) та полярних недонорних (дихлорметан, 1,2-дихлоретан, діетиловий етер,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ ), було обрано ацетонітрил.

Для синтезу цільової речовини спочатку наважку коричневої кислоти СА (0,387 г, 2,61 ммоль) розчинили у 40 мл ацетонітрилу. Після повного розчинення кислоти, у реакційний розчин додали

наважку  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  масою 0,3 г (0,26 ммоль) і перемішували в інертній атмосфері за кімнатної температури. На першому етапі, перемішування проводили протягом 25 год до набуття реакційним розчином зеленого кольору. У видимій ділянці ЕСП реакційного розчину спостерігалися: максимум поглинання при  $\approx 680$  нм, що відповідає поглинанню вихідного  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  (рис. 2, крива 1) та низькоінтенсивний пік при 486 нм.

Після кількох повторних перекристалізацій у  $\text{CH}_3\text{CN}$  у спектральній картині реакційного розчину (рис. 2) спостерігались наступні зміни: у VIS ділянці ЕСП основний максимум поглинання при 694 нм з плечем при 660 нм поступово повністю зникає, замість нього на цій ділянці ЕСП з'являється пік при 628 нм. Максимуму поглинання при 428 нм гіпсохромно зміщується до  $\approx 460$  нм з одночасним зростанням його інтенсивності. Така зміна ЕСП свідчить про проходження реакції між кластерним фрагментом  $\text{Re}_2^{6+}$  та молекулами коричної кислоти і утворення цис-тетрахлороди- $\mu$ -циннамату диренію(III).

Протягом проведення етапів розчинення-випаровування  $\text{CH}_3\text{CN}$  в UV-спектрах реакційного розчину спостерігається низка максимумів поглинання, які з часом не змінюють розташування та інтенсивність і відносяться до електронних переходів у молекулі коричної кислоти [13].

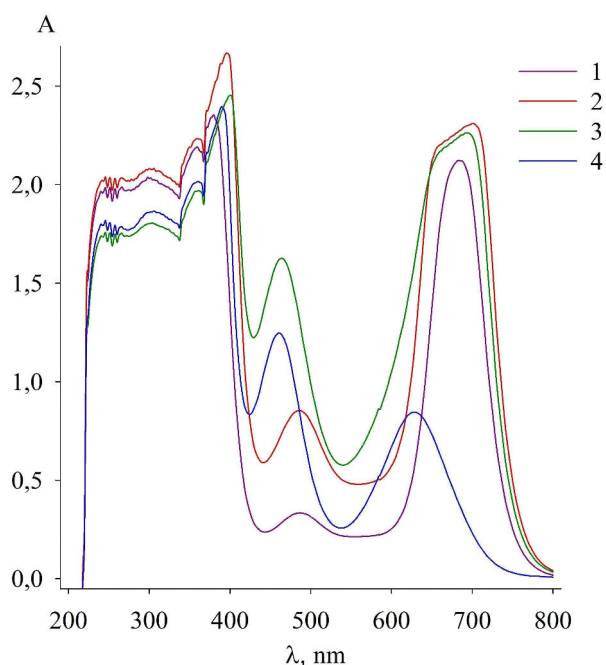


Рис. 2. ЕСП реакційного розчину взаємодії  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  та коричної кислоти у  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 1 – початковий розчин; 2 та 3 – розчин після першої і другої перекристалізації, відповідно; 4 – кінцевий розчин

Очищення одержаного продукту від вихідних речовин, які можливо не прореагували, проводили наступним чином: перекристалізація в ізопропіловому спирті для очищення від  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ , коричну кислоту розчиняли у діетиловому етері або  $\text{CCl}_4$ . Очищений продукт зберігали у ексікаторі, щоб запобігти руйнуванню комплексу.

Одержана комплексна сполука диренію(III) розчинна у  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ацетоні, аліфатичних спиртах, дихлорметані, дихлоретані. Нерозчинна у діетиловому етері,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . В ЕСП розчину цільової сполуки спостерігається максимум поглинання при 630 нм ( $15875 \text{ cm}^{-1}$ ), який відноситься до  $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронного переходу метал-метал для хлоридних цис-ди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) та максимум поглинання при 480 нм, що, ймовірно, відноситься до переходу з перенесенням заряду  $L^{\pi}_{\text{Hal}} \rightarrow M$  типу [14], оскільки у ЕСП вільної коричної кислоти наявний характеристичний максимум поглинання при 260 нм.

В ІЧ-спектрі наявна характеристична смуга при  $1419 \text{ cm}^{-1}$  – єдина інтенсивна смуга коливання, що відповідає валентному коливанню координованої карбоксилатної групи. Інші смуги в діапазоні  $2930\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$  – це валентні коливання груп  $\text{CH}$  бензольного ядра і алкільного ланцюга кислоти [5]. У ПМР-спектрі в  $\text{DMSO-d}_6$  наявні сигнали при 7,8 м.д. (протон при  $\text{C}=\text{C}$ -групі), малоінтенсивний сигнал при 6,5 м.д. (протон  $\alpha$ - $\text{CH}$ -групи). Група мультиплетів в діапазоні  $\approx 7,7$ ; 7,5 і 7,4 – протони бензольного ядра коричної кислоти [15]. Відмітимо, що в ПМР-спектрі відсутній сигнал протону  $\text{OH}$ -групи вільної карбоксильної кислоти, що свідчить про наявність у складі одержаної комплексної сполуки лише координованих карбоксильних залишків [16].

Отже, результати фізико-хімічних методів підтверджують утворення нової комплексної сполуки диренію(III) тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилату з цис-розташуванням молекул коричної кислоти.

Антирадикальні властивості  $\text{cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  вивчали в реакції з стабільним штучним 1,3,5-трифенілвердазильним радикалом (TPV). Як середовище для реакції між  $\text{cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  та TPV використовували  $\text{CH}_3\text{OH}$  (х.ч.), що обумовлено розчинністю реагуючих сполук. Розчин TPV має яскраво-зелене забарвлення (максимум поглинання 720 нм), а при утворенні катіону  $\text{TPV}^+$  колір розчину змінюється на фіолетовий (максимум поглинання 550 нм), тому вивчення перетворень у системі  $\text{TPV-cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  можна дослідити за

допомогою електронної абсорбційної спектроскопії.

Взаємодію проводили між розчинами TPV та  $\text{cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  при 2-кратному мольному надлишку TPV (рис. 3), що обумовлено схемою реакції TPV-радикала з галогенкарбоксилатами диренію(III), описаною у [12]. У зареєстрованій спектральній картині спостерігається поступове зниження максимуму поглинання при 720 нм (максимум поглинання для TPV-радикала) і поява та збільшення інтенсивності протягом певного часу максимуму поглинання при 550 нм, що відповідає поглинанню TPV-катиона. Було встановлено, що максимум поглинання TPV повністю зникає зі спектральної картини протягом  $\approx 8,1$  доби (11673,25 хв). Період напівперетворення (тобто зниження концентрації TPV в 2 рази) становить 1,73 доби (2491,2 хв).

Одночасно з цим в ЕСП реакційного розчину реєструється максимум поглинання  $\text{TPV}^+$ , інтенсивність якого зростає і досягає найвищого значення протягом  $\approx 1$  доби (1337,25 хв). Після цього у спектральній картині спостерігається зменшення інтенсивності максимуму поглинання  $\text{TPV}^+$ , що, ймовірно, пов'язано з руйнуванням катіона під дією метанолу.

Для порівняння антирадикальної дії комплексної сполуки ренію(III) та індивідуальної коричної кислоти досліджено також взаємодію між розчинами TPV-радикалу та СА (рис. 4). Було встановлено, що в реакції з коричною кислотою максимум поглинання TPV повністю зникає з

спектральної картини протягом 14,1 доби (20304 хв). Період напівперетворення TPV становить 2,43 доби (3499,2 хв). Одночасно з цим, в ЕСП реакційного розчину реєструється максимум поглинання  $\text{TPV}^+$ , інтенсивність якого зростає і досягає найвищого значення протягом 3 діб.

З розрахунків за наведеними вище формулам встановлено, що за час взаємодії (11673 хв) TPV-радикал був витрачений на більше, ніж 89%. Також показано, що частка радикала знизилася на 50% за 2200 хв (36,67 год, 1,53 доби). У той же час, частка катіона досягає максимуму у 54% за 8785,58 хв, потім починається його руйнування (рис. 5).

Якщо порівняти частку витрати TPV-радикала з часткою утворення катіона, то встановлено, що протягом взаємодії TPV-радикала з комплексною сполукою диренію(III) спостерігається перевищення витрати радикала над утворенням катіону, що свідчить про утворення стійкого проміжного комплексу «речовина–радикал». Лінійна залежність (рис. 6), яка спостерігається для координат логарифм концентрації TPV – час, вказує на те, що процес знешкодження TPV-радикала підпорядковується першому порядку реакції. Отримана пряма складається з кількох ділянок, що свідчить про багатостадійність взаємодії  $\text{cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  з TPV.

#### Висновки

Було синтезовано комплексну сполуку диренію(III) з коричною кислотою. За допомогою фізико-хімічних методів аналізу встановлено її будову, яка є тетрахлориди- $\mu$ -циннаматом диренію(III) цис-конфігурації з молекулами ацетонітрилу як аксіальними лігандами. Досліджено антирадикальні властивості  $\text{cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  на прикладі взаємодії зі стабільним штучним радикалом

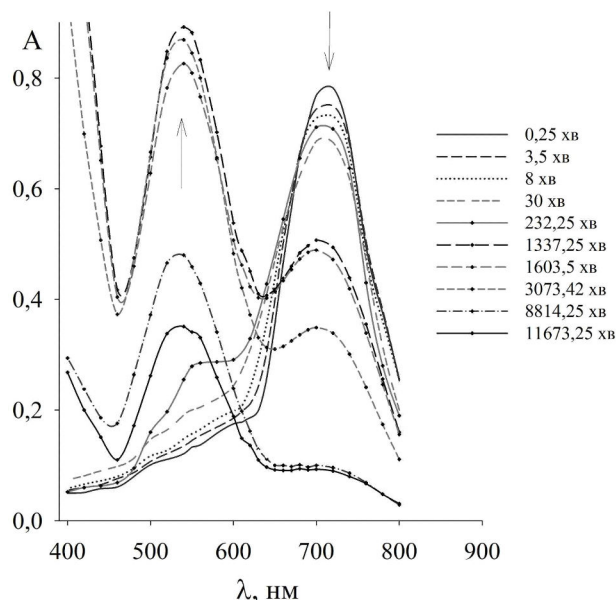


Рис. 3. Взаємодія  $\text{cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  ( $C^0=3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) з TPV-радикалом ( $C^0=6,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) у  $\text{CH}_3\text{OH}$

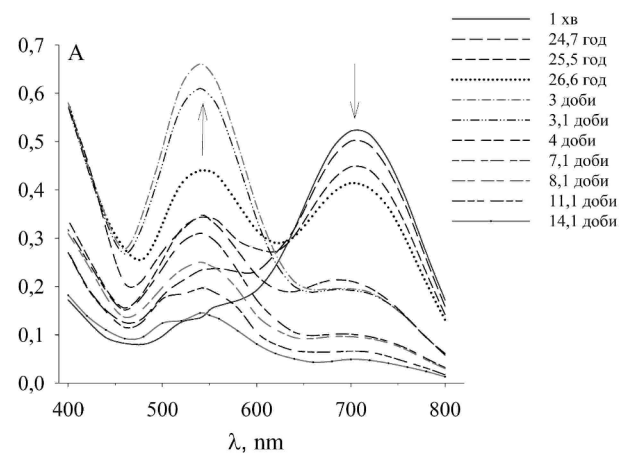


Рис. 4. ЕСП розчину СА ( $C_0=3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) з TPV ( $C_0=6,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

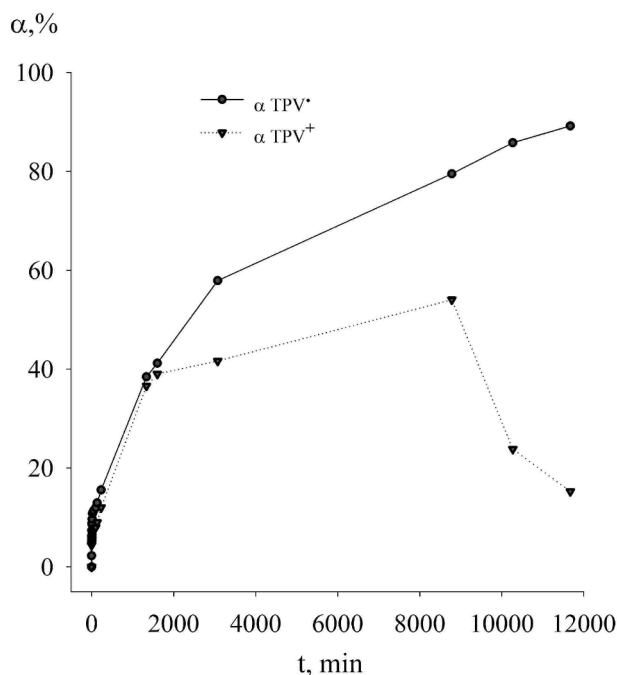


Рис. 5. Зміна частки прореагованого TPV\* та утвореного TPV+ під час реакції з  $\text{cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$

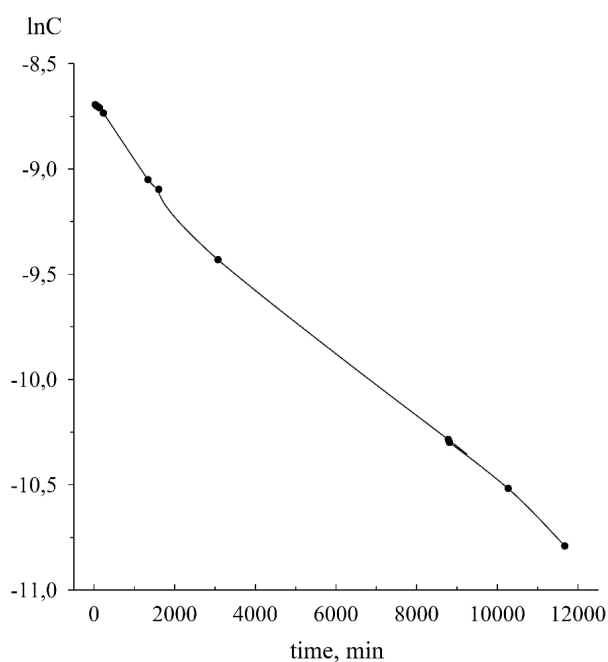


Рис. 6. Фрагмент залежності концентрації TPV\* у реакції з  $\text{cis-Re}_2(\text{CA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  від часу

вердазильної групи. Встановлено, що подібно до сполуки диренію(III) з ферулової кислотою, приєднання молекул коричної кислоти до  $\text{Re}_2^{6+}$  підвищує антирадикальну дію комплексної сполуки, у порівнянні з індивідуальною коричною кислотою у 1,4 рази.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Latest developments in metal complexes as anticancer agents* / Paprocka R., Wiese-Szadkowska M., Janciauskiene S., Kosmalski T., Kulik M., Helmin-Basa A. // *Coord. Chem. Rev.* – 2022. – Vol.452. – Art. No. 214307.
2. *Recent emergence of rhenium(I) tricarbonyl complexes as photosensitisers for cancer therapy* / Liew H.S., Mai C.W., Zulkefeli M., Madheswaran T., Kiew L.V., Delsuc N., et al. // *Molecules.* – 2020. – Vol.25. – Art. No. 4176.
3. *Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin* / Shtemenko A.V., Collery Ph., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. // *Dalton Trans.* – 2009. – Vol.26. – P.5132-5136.
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., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Zh., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. // *J. Inorg. Biochem.* – 2013. – Vol.129. – P.127-134.
5. *Kalinowska M., Swislocka R., Lewandowski W. Zn(II), Cd(II) and Hg(I) complexes of cinnamic acid: FT-IR, FT-Raman, 1H and 13C NMR studies* // *J. Mol. Struct.* – 2011. – Vol.993. – P.404-409.
6. *Novel cinnamic acid derivatives as antioxidant and anticancer agents: design, synthesis and modeling studies* / Pontiki E., Hadjipavlou-Litina D., Litinas K., Geromichalos G. // *Molecules.* – 2014. – Vol.19. – P.9655-9674.
7. *Nouni Ch., Theodosis-Nobelos P., Rekka E.A. Antioxidant and hypolipidemic activities of cinnamic acid derivatives* // *Molecules.* – 2023. – Vol.28. – Art. No. 6732.
8. *De P., Baltas M., Bedos-Belval F. Cinnamic acid derivatives as anticancer agents-a review* // *Curr. Med. Chem.* – 2011. – Vol.18. – P.1672-1703.
9. *Milaeva E.R. Metal-based antioxidants - potential therapeutic candidates for prevention the oxidative stress-related carcinogenesis: mini-review* // *Curr. Topics Med. Chem.* – 2011. – Vol.11. – P.2703-2713.
10. *Novel cinnamic acid derivatives as potential anticancer agents: synthesis, in vitro cytotoxicity and molecular docking studies* / Kaur P., Grewal A.S., Pandita D., Lather V. // *Biointerface Res. Appl. Chem.* – 2023. – Vol.13. – No. 2. – Art. No. 150.
11. *Katritzky A.R., Belyakov S.A. A direct one-step preparation of triarylverdazyl salts from the corresponding triarylformazans* // *Synthesis.* – 1997. – Vol.1997. – No. 1. – P.17-19.
12. *Golichenko A.A., Treyak S.Y., Shtemenko A.V. The antiradical activity of cis-tetrachlorodi-m-carboxylate of dirhenium(III)* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2016. – No. 2. – P.21-25.

13. *Thermal*, UV and FTIR spectral studies in alkali metal cinnamates / Madhurambal G., Ravindran B., Mariappan M., Mojumdar S.C // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – Vol.100. – P.811-815.

14. Cotton F.A., Oldham C., Robinson W.R. Some reactions of the octahalodirhenate(III) ions. II. Preparation and properties of tetracarboxylato compounds // *Inorg. Chem.* – 1966. – Vol.5. – No. 10. – P.1798-1804.

15. A comparative vibrational and NMR study of cis-cinnamic acid polymorphs and trans-cinnamic acid / Hanai K., Kuwae A., Takai T., Senda H., Kunimoto K.K. // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2001. – Vol.57. – No. 3. – P.513-519.

16. Evaluation of the biological potential of ruthenium(II) complexes with cinnamic acid. / Graminha A.E., Honorato J., Dulcey L.L., Godoy L.R., Barbosa M.F., Cominetti M.R., Menezes A.C., Batista A.A. // *J. Inorg. Biochem.* – 2020. – Vol.206. – P.1110-1121.

Надійшла до редакції 09.10.2025

# SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A BINUCLEAR RHENIUM(III) COMPOUND WITH CINNAMIC ACID

O.V. Velichko \*, O.A. Holichenko, O.V. Shtemenko

Ukrainian State University of Science and Technologies,  
Dnipro, Ukraine

\* e-mail: lenavelichko87@gmail.com

A synthetic method has been developed for the preparation and isolation of a dirhenium(III) complex with cinnamic acid in solid form. Optimal synthesis conditions were established: the molar ratio of the starting materials,  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  and cinnamic acid, was 1:5, and the reaction was carried out in an organic medium ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) under an inert atmosphere at room temperature. The structure and properties of the obtained complex were investigated using physicochemical analysis methods, including electronic absorption spectroscopy (EAS), infrared (IR) spectroscopy, and proton magnetic resonance (PMR) spectroscopy. The EAS spectrum of the target compound in solution displayed an absorption maximum at 630 nm, corresponding to the  $\delta \rightarrow \delta^*$  metal-metal electronic transition characteristic of dirhenium(III) chloride cis-di- $\mu$ -carboxylates. The IR spectrum exhibited a characteristic intense vibrational band at  $1419\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the stretching vibrations of the coordinated carboxylate group. Additional absorption bands in the range of  $2930\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  were attributed to the stretching vibrations of CH groups in the benzene ring and the alkyl chain of cinnamic acid. In the PMR spectrum recorded in  $\text{DMSO-d}_6$ , a signal at 7.8 ppm was assigned to the proton of the C=C group, while a low-intensity signal at 6.5 ppm corresponded to the  $\alpha$ -CH proton. Multiplets at approximately 7.7, 7.5, and 7.4 ppm were attributed to the aromatic protons of the cinnamic acid moiety. Based on these data, the resulting compound was identified as dirhenium(III) tetrachlorodi-m-cinnamate of cis configuration with acetonitrile molecules as axial ligands. The antiradical properties of  $\text{Re}_2(\text{cinnamate})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  were studied via its interaction with the 1,3,5-triphenylverdazyl radical. The characteristic absorption band of the 1,3,5-triphenylverdazyl radical disappeared completely from the spectral pattern within approximately 8.1 days. The antiradical activity of the

dirhenium(III) complex compound with cinnamic acid was found to be about 1.4 times higher than that of free cinnamic acid.

**Keywords:** rhenium; cluster; cinnamic acid; radical; synthesis.

## REFERENCES

1. Paprocka R, Wiese-Szadkowska M, Janciauskiene S, Kosmalki T, Kulik M, Helmin-Basa A. Latest developments in metal complexes as anticancer agents. *Coord Chem Rev.* 2022; 452: 214307. doi: 10.1016/j.ccr.2021.214307.

2. Liew HS, Mai CW, Zulkefeli M, Madheswaran T, Kiew LV, Delsuc N, et al. Recent emergence of rhenium(I) tricarbonyl complexes as photosensitisers for cancer therapy. *Molecules.* 2020; 25: 4176. doi: 10.3390/molecules25184176.

3. Shtemenko AV, Collery P, Shtemenko NI, Domasevitch KV, Zabitskaya ED, Golichenko AA. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin. *Dalton Trans.* 2009; 26: 5132-5136. doi: 10.1039/b821041a.

4. Shtemenko NI, Chifotides HT, Domasevitch KV, Golichenko AA, Babiy SA, Li Z, et al. Synthesis, X-ray structure, interactions with DNA, remarkable in vivo tumor growth suppression and nephroprotective activity of cis-tetrachlorodipivalato dirhenium(III). *J Inorg Biochem.* 2013; 129: 127-134. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001.

5. Kalinowska M, Swislocka R, Lewandowski W. Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes of cinnamic acid: FT-IR, FT-Raman,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR studies. *J Mol Struct.* 2011; 993: 404-409. doi: 10.1016/j.molstruc.2011.01.063.

6. Pontiki E, Hadjipavlou-Litina D, Litinas K, Geromichalos G. Novel cinnamic acid derivatives as antioxidant and anticancer agents: design, synthesis and modeling studies. *Molecules.* 2014; 19: 9655-9674. doi: 10.3390/molecules19079655.

7. Nouni C, Theodosios-Nobelos P, Rekka EA. Antioxidant and hypolipidemic activities of cinnamic acid derivatives. *Molecules.* 2023; 28: 6732. doi: 10.3390/molecules28186732.

8. De P, Baltas M, Bedos-Belval F. Cinnamic acid derivatives as anticancer agents-a review. *Curr Med Chem.* 2011; 18: 1672-1703. doi: 10.2174/092986711795471347.

9. Milaeva ER. Metal-based antioxidants - potential therapeutic candidates for prevention of the oxidative stress-related carcinogenesis: mini-review. *Curr Top Med Chem.* 2011; 11: 2703-2713. doi: 10.2174/156802611798040741.

10. Kaur P, Grewal AS, Pandita D, Lather V. Novel cinnamic acid derivatives as potential anticancer agents: synthesis, in vitro cytotoxicity and molecular docking studies. *Biointerface Res Appl Chem.* 2023; 13(2): 150. doi: 10.33263/BRIAC132.150.

11. Katritzky AR, Belyakov SA. A direct one-step preparation of triarylverdazylum salts from the corresponding triarylformazans. *Synthesis.* 1997; 1997(1): 17-19. doi: 10.1055/s-1997-1516.

12. Golichenko AA, Treyak SY, Shtemenko AV. The antiradical activity of cis-tetrachlorodi-m-carboxylate of dirhenium(III). *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2016; (2): 21-25.

13. Madhurambal G, Ravindran B, Mariappan M, Mojumdar SC. Thermal, UV and FTIR spectral studies in alkali metal cinnamates. *J Therm Anal Calorim*. 2010; 100: 811-815. doi: 10.1007/s10973-010-0760-6.

14. Cotton FA, Oldham C, Robinson WR. Some reactions of the octahalodirhenate(III) ions. II. Preparation and properties of tetracarboxylato compounds. *Inorg Chem*. 1966; 5(10): 1798-1804. doi: 10.1021/ic50044a035.

15. Hanai K, Kuwae A, Takai T, Senda H, Kunimoto KK. A comparative vibrational and NMR study of cis-cinnamic acid polymorphs and trans-cinnamic acid. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2001; 57(3): 513-519. doi: 10.1016/s1386-1425(00)00401-7.

16. Graminha AE, Honorato J, Dulcey LL, Godoy LR, Barbosa MF, Cominetti MR, et al. Evaluation of the biological potential of ruthenium(II) complexes with cinnamic acid. *J Inorg Biochem*. 2020; 206: 1110-1121. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2020.111021.