

Н. В. Красникова (к.х.н., доц.), В. С. Ясонов (асп.), А. А. Наметкина (асп.),
А. С. Данилова (инж.), С. В. Красников (д.х.н., н.с.)

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АНИОНАМИ 1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ, 4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ, ИХ *L*-ВАЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ И ПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Ярославский государственный технический университет,
кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов
150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88; e-mail: kamkinanv@ystu.ru

N. V. Krasnikova, V. S. Yasonov, A. A. Nametkina, A. S. Danilova, S. V. Krasnikov

BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEXES WITH ANIONS OF 1-ADAMANTANECARBOXYIC, 4-(1-ADAMANTYL)BENZOIC ACIDS AND THEIR *L*-VALINE DERIVATIVES AND PYRIDINE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Yaroslavl State Technical University
88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: kamkinanv@ystu.ru

Синтезированы смешаннолигандные комплексы меди(II) состава $[Cu^{2+}_2(AdXCOO^-)_4(Py)_2]$, где $AdXCOO^-$ – кислотный остаток 1-адамантанкарбонической, 4-(1-адамантил)бензойной кислот, их *L*-валиновых производных, с пиридином (Py) в качестве N-донорного лиганда. Новые комплексы охарактеризованы с использованием спектроскопических методов (ИК, УФ-вид и 1H ЯМР) и элементного анализа, на основе данных которых подтверждено их биядерное строение с бидентантной мостиковой координацией карбоксилатных лигандов. Синтезированные комплексы представляют интерес в качестве потенциальных терапевтических агентов с противовоспалительной и противораковой активностью в сочетании с низкой токсичностью.

Ключевые слова: 1-адамантанкарбоническая кислота; 4-(1-адамантил)бензойная кислота; биядерные комплексы; *L*-валин; карбоксилатные комплексы меди(II); пиридин.

Медь – один из важных микроэлементов, играющий ключевую роль во многих клеточных процессах и имеющий решающее значение для функционирования ряда ферментов и белков, которые участвуют в энергетическом метаболизме, дыхании, синтезе ДНК и т.д. ^{1, 2}. Основные функ-

Mixed ligand complexes a general formula $[Cu^{2+}_2(AdXCOO^-)_4(Py)_2]$, where $AdXCOO^-$ is an acid residue of 1-adamantanecarboxylic, 4-(1-adamantyl) benzoic acids and their *L*-valine derivatives with pyridine (Py) in as an N-donor ligand, were synthesized. New complexes were characterized using spectroscopic methods (IR, UV-vis and 1H NMR) and elemental analysis, based on the data of which their binuclear structure with bidentant bridging coordination of carboxylate ligands was confirmed. The synthesized complexes are of interest as potential therapeutic agents with anti-inflammatory and anticancer activity in combination with low toxicity.

Key words: 1-adamantanecarboxylic acid; 4-(1-adamantyl)benzoic acid; binuclear complexes; carboxylate copper(II) complexes; pyridine; *L*-valine.

ции комплексов ионов меди с биомолекулами включают протекание реакций окисления и восстановления, в которых они непосредственно реагируют с молекулярным кислородом, образуя свободные радикалы ². Комплексы меди(II), включающие разнообразные органические лиганды, являются постоянным объектом большого количества исследований в медицинской и бионе-

Дата поступления 21.04.24

органической химии, поскольку многие из них представляют собой потенциальные терапевтические агенты ^{1–3}, а также биосенсоры ⁴. Так, например, получены комплексы меди(II) на основе лекарственных средств с антимикробным ⁵, антибактериальным ⁶, противовоспалительным ^{7, 8}, противовирусным ⁹, противогрибковым ¹⁰ действием, которые продемонстрировали повышенную активность по сравнению со свободными лекарствами и низкую токсичность.

Особое значение имеют комплексы меди(II) с анионами аминокислот и коротких пептидов, обладающие противораковой активностью. В частности, для глицината меди(II) установлена цитотоксическая активность по отношению к раковым клеткам желудка SNU484 и SNU638, вероятно, реализующаяся посредством апоптотического механизма ¹¹. Хорошо себя зарекомендовало новое семейство противоопухолевых препаратов Casioreinas[®], из которых первоначально наиболее перспективными оказались хелатные трехкомпонентные комплексы общей формулы $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{O}-\text{N})]\text{NO}_3$, где O–N – остаток аминокислот глицина, валина или серина и др., а N–N – фенантролин, или бипиридин, или их гомологи ^{2, 12}. Некоторые из этих соединений, в тестах как *in vivo*, так и *in vitro* показали антипролиферативную, цитотоксическую, цитостатическую и противоопухолевую активности с многообещающими результатами и были одобрены для клинических испытаний. Предполагаемый механизм цитотоксического действия данных соединений, как было установлено на примере производных L-валина, заключается в фрагментации ДНК под действием активных форм кислорода, образующихся при тиол-опосредованном восстановлении меди(II) до меди(I) ¹³. В настоящее время большие надежды в качестве лекарственных кандидатов подают комплексы меди(II) на основе дипептидов с гидрофобными боковыми заместителями, таких как Gly-Val, Phe-Val и др., и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина как N,N-донорного лиганда, превосходящие по цитотоксической активности более ранние аналоги ¹⁴.

Для комплексов меди(II) с анионами нестероидных противовоспалительных средств (НПВС), содержащих карбоксилатный фрагмент, и N-донорными лигандами на широкой группе соединений (салицилаты, ибупрофен, кетопрофен, индометацин, диклофенак и т.д.) было показано, что они превосходят по активности свободные НПВС и проявляют пониженную гастротоксичность ^{3, 15, 16}. Кроме того, получены доказательства, что сами НПВС обладают противораковыми свойствами *in vitro*, а также имеется взаимосвязь

между их использованием и снижением риска развития различных видов рака ¹⁷.

Для дальнейшего поиска новых и эффективных комплексов меди(II) с мультитаргетной активностью решающую роль играет выбор органических лигандов. Ранее нами был показан высокий потенциал в качестве НПВС натриевых солей аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты, которые превосходили в испытаниях *in vivo* по противовоспалительной и анальгетической активности широко применяемые фармацевтические препараты сравнения и были низкотоксичны, причем лидером оказалось производное гидрофобной аминокислоты L-валина ^{18, 19}. Кроме этого, известно, что аминокислотные производные 1-адамантилуксусной кислоты могут эффективно ингибировать растворимую эпоксигидролазу (sEH), которая является одной из важных мишеней для преодоления воспалительных и болевых состояний ²⁰. Из ряда данных также следует, что стратегия введения фрагмента адамантана в структуру лигандов координационных соединений хорошо себя зарекомендовала для увеличения цитотоксической активности за счет повышения их проницаемости через клеточные мембраны ²⁰.

Комплексы меди(II) с анионами некоторых N-защищенных α -аминокислот (N-ацетил, N-бензоил) в присутствии N-доноров и без них ранее были синтезированы и охарактеризованы ^{21, 22}, но данные о карбоксилатных комплексах меди(II) с фрагментом адамантана в структуре лигандов практически отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез и характеристика новых карбоксилатных комплексов меди(II) с анионами 1-адамantanкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот, их L-валиновых производных и пиридином.

Материалы и методы

В настоящей работе использовались коммерчески доступные реактивы, а именно, ацетат меди(II) моногидрат (чда, 99.1%, Россия), хлорид меди(II) дигидрат (ч, 98.7%, Россия), ацетонитрил (хч, Экос-1), ДМСО (хч, Экос-1), этиловый спирт (96%), пиридин (хч, 99.5%, Экос-1). Исходные карбоновые кислоты с фрагментом адамантана были синтезированы по известным методикам, а именно, 1-адамantanкарбоновая кислота из 1-бромадамантана ²³, 4-(1-адамантил)бензойная кислота из 4-(1-адамантил)толуола ¹⁸, из которых далее были получены их соответствующие L-валиновые производные ^{18, 19}.

Элементный анализ выполняли с использованием C,H,N,S-анализатора FLASH EA 1112.

Спектры ИК регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum RX1 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Спектры УФ-вид получали с использованием спектрофотометра «Экрос» ПЭ-5400УФ для растворов комплексов в CH₃CN или ДМСО (концентрация комплексов 0.1–5.0 ммоль/л). Спектры ¹H ЯМР записывали на приборе Varian «VXR-400» (рабочая частота 400 МГц) в растворе ДМСО-*d*₆. Молярную электрическую проводимость измеряли для растворов комплексов в ДМСО (концентрация 1.0 ммоль/л) на кондуктометре Эксперт-002-2-6-п.

Методика синтеза комплексов меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой (1), 4-(1-адамантил)бензойной кислот (2) и их *L*-валиновых производных (3, 4). К раствору навески 2 ммоль исходной карбоновой кислоты в 10 мл этилового спирта добавляли 0.40 г (0.33 мл) раствора NaOH с концентрацией 20% для нейтрализации до pH = 7. Полученный раствор медленно упаривали до образования твердого остатка натриевой соли карбоновой кислоты, который использовали далее без очистки. Для этого его растворяли в смеси 10 мл воды и 2.5 мл этилового спирта и смешивали с 0.17 г (1 ммоль) CuCl₂·2H₂O, растворенного в 2.5 мл воды, и полученную реакционную смесь еще раз перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Образовавшийся твердый осадок голубого цвета отфильтровывали и сушили в вакууме.

[Cu₂(Adc)₄(H₂O)₂] (1). Получено 0.37 г (84%). Найдено, %: C 59.99; H 7.35. Для C₄₄H₆₄O₁₀Cu₂ (M = 879.10) вычислено, %: C 60.06; H 7.28. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3362 ср., $\nu_{\text{связ}}$ (O–H); 2902 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CH₂); 2850 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CH₂); 1582 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CO₂); 1450 ср., δ (CH₂); 1408 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CO₂); 504 ср., ν (Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 705 (55); 446 (250); 362 (плечо); 307 (7000). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 3.0.

[Cu₂(Adb)₄(H₂O)₂] (2). Получено 0.52 г (88%). Найдено, %: C 68.80; H 6.87. Для C₆₈H₈₀O₁₀Cu₂ (M = 1183.10) вычислено, %: C 68.97; H 6.76. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3370 ср., $\nu_{\text{связ}}$ (O–H); 2901 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CH₂); 2848 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CH₂); 1599 с., ν (C=C); 1554 ср., $\nu_{\text{асим}}$ (CO₂); 1448 ср., δ (CH₂); 1400 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CO₂); 524 ср., ν (Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 740 (50); 474 (190); 382 (плечо); 320 (7300). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 4.0.

[Cu₂(AdcVal)₄(H₂O)₂] (3). Получено 0.47 г (73%). Найдено, %: C 60.19; H 7.89; N 4.35. Для C₆₄H₁₀₀N₄O₁₄Cu₂ (M = 1275.10) вычислено, %: C 60.23; H 7.84; N 4.39. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3442 ср., $\nu_{\text{связ}}$ (O–H); 3418 ср., ν (N–H); 2903 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CH₂); 2851 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CH₂); 1639 с., ν (C=O), I амидная; 1612 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CO₂); 1513 с., δ (N–H), II

амидная; 1448 ср., δ (CH₂); 1414 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CO₂); 548 ср., ν (Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 709 (90); 464 (315); 390 (плечо); 313 (11500). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 8.0.

[Cu₂(AdbVal)₄(H₂O)₂] (4). Получено 0.55 г (70%). Найдено, %: C 66.80; H 7.31; N 3.50. Для C₈₈H₁₁₆N₄O₁₄Cu₂ (M = 1579.10) вычислено, %: C 66.87; H 7.34; N 3.54. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3424 ср., ν (N–H); 3340 ср., $\nu_{\text{связ}}$ (O–H); 2901 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CH₂); 2848 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CH₂); 1646 с., ν (C=O), I амидная; 1608 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CO₂); 1553 с., ν (C=C); 1533 с., δ (N–H), II амидная; 1448 ср., δ (CH₂); 1414 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CO₂); 544 ср., ν (Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 725 (105); 450 (280); 395 (плечо); 308 (10000). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 9.0.

Методика синтеза комплексов меди(II) с пиридином и анионами 1-адамантанкарбоновой (5) и 4-(1-адамантил)бензойной кислот (6). К суспензии навески 1 ммоль исходного соединения, комплексов 1 или 2 в 40 мл ацетонитрила добавляли 0.32 мл (4.0 ммоль) пиридина и перемешивали 24 ч при 70 °С. После остывания до комнатной температуры реакционную смесь отфильтровывали, а полученные кристаллы зеленовато-голубого цвета высушивали в вакууме.

[Cu₂(Adc)₄(Py)₂] (5). Получено 0.71 г (71%). Найдено, %: C 64.76; H 7.02; N 2.82. Для C₅₄H₇₀N₂O₈Cu₂ (M = 1001.10) вычислено, %: C 64.72; H 6.99; N 2.80. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 2901 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CH₂); 2849 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CH₂); 1606 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CO₂); 1598 с., ν (C=N); 1446 ср., δ (CH₂); 1408 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CO₂); 700 ср., ρ (C–H); 503 ср., ν (Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), $\nu_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 710 (120), 370 (плечо), 308 (6500). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 5.0.

[Cu₂(Adb)₄(Py)₂] (6). Получено 1.11 г (85%). Найдено, %: C 71.79; H 6.47; N 2.18. Для C₇₈H₈₆N₂O₈Cu₂ (M = 1305.10) вычислено, %: C 71.72; H 6.59; N 2.15. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 2900 оч.с., $\nu_{\text{асим}}$ (CH₂); 2847 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CH₂); 1620 с., ν (C=N); 1611 с., ν (C=C); 1561 ср., $\nu_{\text{асим}}$ (CO₂); 1448 ср., δ (CH₂); 1405 с., $\nu_{\text{сим}}$ (CO₂); 711 ср., ρ (C–H); 524 ср., ν (Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 715 (110), 375 (плечо), 306 (7100). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 6.0.

Методика синтеза комплексов меди(II) с пиридином и анионами L-валиновых производных 1-адамантанкарбоновой (7) и 4-(1-адамантил)бензойной кислот (8). К суспензии навески 1 ммоль исходного соединения, комплекса 3 или 4 в 40 мл ацетонитрила добавляли 0.32 мл (4.0 ммоль) пиридина и далее полученный раствор зелено-голубого цвета перемешивали 3 ч при 70 °С. После этого смесь медленно концентрировали упариванием до объема 20 мл. Образовавшийся через 48 ч осадок отфильтровывали и получали

кристаллы зеленовато-голубого цвета, которые высушивали в вакууме.

[Cu₂(AdcVal)₄(Py)₂] (7). Получено 1.01 г (73%). Найдено, %: С 63.49; Н 7.50; N 6.04. Для C₇₄H₁₀₆N₆O₁₂Cu₂ (M = 1397.10) вычислено, %: С 63.56; Н 7.59; N 6.01. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3418 сл., $\nu(\text{N-H})$; 2903 оч.с., $\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_2)$; 2850 с., $\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_2)$; 1663 с., $\nu(\text{C=O})$, I амидная; 1620 оч.с., $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$; 1601 с., $\nu(\text{C=N})$; 1496 с., $\delta(\text{N-H})$, II амидная; 1448 ср., $\delta(\text{CH}_2)$; 1414 с., $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$; 698 ср., $\rho(\text{C-H})$; 548 ср., $\nu(\text{Cu-O})$. УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 700 (105, I), 380 (плечо, II), 313 (9100, III). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 8.0.

[Cu₂(AdbVal)₄(Py)₂] (8). Получено 1.16 г (68%). Найдено, %: С 69.20; Н 7.21; N 4.97. Для C₉₈H₁₂₂N₆O₁₂Cu₂ (M = 1701.10) вычислено, %: С 69.13; Н 7.17; N 4.94. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3420 сл., $\nu(\text{N-H})$; 2902 оч.с., $\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_2)$; 2848 с., $\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_2)$; 1651 с., $\nu(\text{C=O})$, I амидная; 1623 оч.с., $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$; 1569 с., $\nu(\text{C=N})$; 1533 с., $\delta(\text{N-H})$, II амидная; 1448 ср., $\delta(\text{CH}_2)$; 1411 с., $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$; 696 ср., $\rho(\text{C-H})$; 540 ср., $\nu(\text{Cu-O})$. УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 712 (105), 400 (плечо), 308 (9500). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 8.0.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе из исходных 1-адамантанкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот и их *L*-валиновых производных были получены соответствующие натриевые соли, которые затем при взаимодействии с CuCl₂·2H₂O были превращены в гидратированные комплексы меди(II) 1–4

(схема 1). Далее путем реакции замещения из данных комплексов в присутствии небольшого избытка пиридина в качестве N-донорного лиганда были синтезированы комплексы меди(II) 5–8 в гетерофазных или гомофазных условиях в зависимости от их растворимости. Конечные продукты были выделены при медленном концентрировании реакционной смеси при комнатной температуре в виде голубых или зеленовато-голубых кристаллов. Все комплексы оказались стабильны на воздухе, растворимы в ДМСО и ДМФА, комплексы 5–8 растворимы, а 1–4 малорастворимы в этиловом спирте, и комплексы 7 и 8 частично растворимы в воде.

Инфракрасные спектры комплексов 1–8 в твердом состоянии были подробно изучены при сравнении с данными для аналогичных биядерных комплексов, в том числе с анионами карбоксилатных НПВС (табл. 1). В ИК спектрах гидратированных комплексов 1–4 наблюдались широкие полосы поглощения в области 3450–3200 см⁻¹ средней интенсивности, относящиеся к валентным колебаниям связей О–Н молекул координационной воды²⁴. Полосы валентных и деформационных колебаний связей О–Н и С=О карбоксильных групп исходных кислот (например, для 1-адамантанкарбоновой кислоты 1688, 1282 и 950 см⁻¹) в спектрах всех продуктов отсутствовали, что свидетельствует об образовании карбоксилатных групп.

Во всех ИК спектрах присутствовали две характеристические полосы в областях 1623–1554 и 1414–1400 см⁻¹, соответствующие антисимметрич-

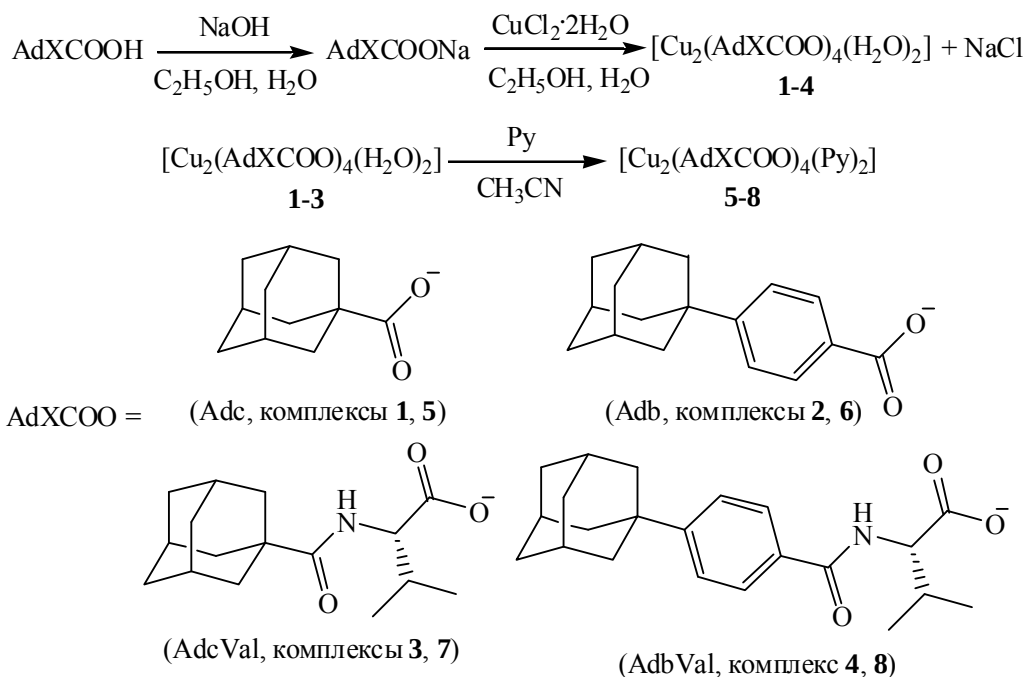


Схема 1. Синтез комплексов 1–8

**Сравнение некоторых спектральных данных для комплексов 1–8
с аналогичными бидентными комплексами**

Комплекс	ИК			УФ-вид, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	Режим коорди- нации	Геометрия
	$\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$, см ⁻¹	$\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$, см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹			
[Cu ₂ (mef) ₄ (H ₂ O) ₂] ²³	1595 (оч.с.)	1425 (оч.с.)	170	665 ² (60), 440 ² (150), 335 ² (7800), 292 ² (14200)	бид. мост.	кв.-пир.
[Cu ₂ (loxo-O, O') ₄ (H ₂ O) ₂] ¹⁶	1582 (оч.с.)	1407 (оч.с.)	175	715 ² (230), 295 ² (6000)	то же	то же
[Cu ₂ (ket) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁷	1575 (оч.с.)	1408 (с.)	167	720 ² (160), 309 ² (2100), 290 ² (10900)	то же	то же
[Cu ₂ (OAc) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁷	1603 (оч.с.)	1418 (с.)	185	700 (I), 370 (II), 250-330 (III)	то же	то же
[Cu ₂ (AcVal) ₄ (H ₂ O) ₂] ²²	1610 (оч.с.)	1410 (с.)	200	720 (I) 380 (II)	то же	то же
[Cu ₂ (BzVal) ₄ (H ₂ O) ₂] ²¹	-	-	-	709 (I), 390 (II)	то же	то же
[Cu ₂ (^c BuCOO) ₄ (Py) ₂] ²⁹	1607 (с.)	1421 (с.)	186	706 (158, I)	то же	то же
[Cu ₂ (μ -nap) ₄ (3-MePy) ₂] ³⁰	1604 (с.)	1398 (с.)	206	-	то же	то же
[Cu ₂ (BzAla) ₄ (3-MePy) ₂] ²²	1625 (оч.с.)	1406 (с.)	219	730 (I), 390 (плечо)	то же	то же
[Cu ₂ (BzAla) ₄ (4-MePy) ₂] ²²	1620 (оч.с.)	1403 (оч.с.)	217	730 (I), 390 (плечо)	то же	то же
NaAdc	1547 (с.)	1403 (с.)	144	-	-	-
NaAdb	1547 (с.)	1405 (с.)	142	-	-	-
NaAdcVal	1591 (с.)	1405 (с.)	186	-	-	-
NaAdbVal	1592 (с.)	1406 (с.)	186	-	-	-
[Cu ₂ (Adc) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁽¹⁾	1582 (оч.с.)	1408 (оч.с.)	174	705 (55, I), 362 (плечо, II), 307 (7000, III)	бид. мост.	кв.-пир.
[Cu ₂ (Adb) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁽²⁾	1554 (ср.)	1400 (оч.с.)	154	740 (50, I), 382 (плечо, II), 320 (7300, III)	то же	то же
[Cu ₂ (AdcVal) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁽³⁾	1612 (оч.с.)	1414 (оч.с.)	198	709 и 713 ² (90 и 95 ² , I), 390 (плечо, II), 313 (11500, III)	то же	то же
[Cu ₂ (AdbVal) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁽⁴⁾	1608 (оч.с.)	1414 (оч.с.)	194	720 (105, I), 395 (плечо, II), 308 (10000, III)	то же	то же
[Cu ₂ (Adc) ₄ (Py) ₂] ⁽⁵⁾	1606 (оч.с.)	1408 (оч.с.)	198	710 (120, I), 370 (плечо, II), 308 (6500, III)	то же	то же
[Cu ₂ (Adb) ₄ (Py) ₂] ⁽⁶⁾	1561 (ср.)	1405 (оч.с.)	156	715 (110, I), 375 (плечо, II), 306 (7100, III)	то же	то же
[Cu ₂ (AdcVal) ₄ (Py) ₂] ⁽⁷⁾	1620 (с.)	1414 (с.)	206	700 (105, I), 380 (плечо, II), 313 (9100, III)	то же	то же
[Cu ₂ (AdbVal) ₄ (Py) ₂] ⁽⁸⁾	1623 (с.)	1411 (с.)	212	712 (105, I), 400 (плечо, II), 308 (9500, III)	то же	то же

¹ $\Delta\nu = \nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$;

² данные для растворов в ДМСО; AcVal – N-ацетилвалинат; ^cBu – циклобутил; BzAla – N-бензоилаланинат; BzVal – N-бензоилвалинат; ket – кетопрофенат; loxo – локсопрофенат; mef – мифенамат; nap – напроксенат; 3-MePy – 3-метилпиридин; 4-MePy – 4-метилпиридин; бид. мост. – бидентантная мостиковая; кв.-пир. – квадратно-пирамидальная; оч.с. – очень сильная; с. – сильная; ср. – средняя

ным и симметричным валентным колебаниям в карбоксилатных группах. Как известно, значение параметра $\Delta\nu = [\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)]$ может использоваться в качестве маркера для определения режима координации лиганда в металл-карбоксилатных комплексах, из которых наиболее распространенными являются бидентантная хелатная ($\Delta\nu < 120 \text{ см}^{-1}$), бидентантная *син,син*-мостиковая ($\Delta\nu$ около $170 \pm 10 \text{ см}^{-1}$) и монодентантная (типично $\Delta\nu \geq 210 \text{ см}^{-1}$) координация с ионами металла ^{8, 16, 25}. Для полученных комплексов 1–4 значения $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$ и $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$ оказались смещены на 5-35 см⁻¹ в область более высоких волновых чисел, и $\Delta\nu$ равны 174, 154, 198 и 194 см⁻¹, что больше на 30, 12, 12 и 8 см⁻¹, соответственно, по сравнению с натриевыми солями. Эти данные свидетельствуют о *син,син*- $\eta^1:\eta^1:\mu^2$ -координации карбокси-

латных лигандов в данных комплексах, при которой карбоксилат является бидентантным мостиковым лигандом между двумя ионами меди(II). При этом амидные фрагменты лигандов в координации с ионами меди(II) не участвуют, так как не наблюдалось смещения I и II амидных полос. При образовании комплексов 5–8 в большей степени смещалась полоса $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$ в область более высоких волновых чисел, чем $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$, но их значения и $\Delta\nu$ оставались характерными для бидентантной мостиковой координации лигандов. Присутствие пиридина в комплексах подтверждено наличием в спектрах характеристических полос валентных колебаний связей C=N и внеплоскостных колебаний связей C–H ⁷. Во всех случаях также наблюдались полосы поглощения в области 550-500 см⁻¹, описанные в литературе как харак-

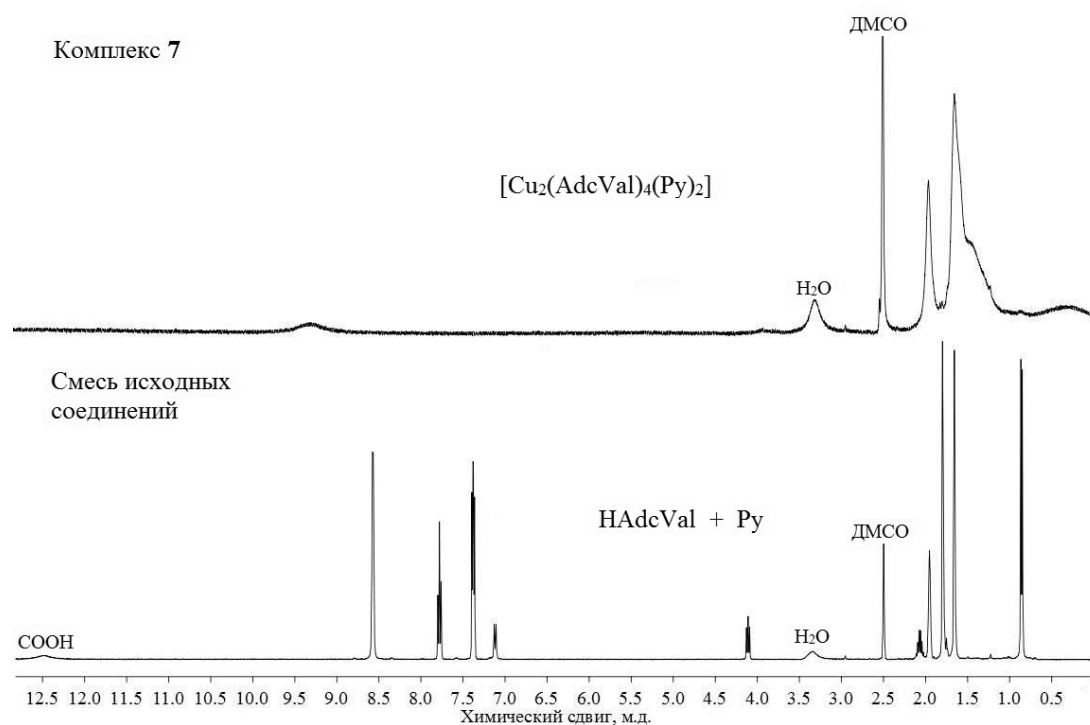


Рис. 1. Сравнение спектров ^1H ЯМР комплекса 7 и смеси исходного *L*-валинового производного 1-адамантанкарбоновой кислоты (HAdcVal) с пиридином в ДМСО- d_6

терные для колебаний связей Cu–O в подобных комплексах ²⁶.

Спектры в ультрафиолетовом и видимом диапазонах были получены для растворов комплексов 1–8 в ацетонитриле, а также в некоторых случаях в ДМСО. Во всех спектрах наблюдалась слабая широкая полоса с максимумом в интервале 700–740 нм, которая соответствует $d-d$ переходу $^2E_g \rightarrow ^2T_g$ (полоса I ²⁷). Положение данной полосы свидетельствует об октаэдрической или квадратно-пирамидальной локальной геометрии для лигандного окружения ионов меди. В спектрах комплексов также присутствовала полоса в интервале 362–400 нм (полоса II ²⁷), наличие которой обычно ассоциируется с электронными переходами между орбиталями ионов меди(II) внутри биядерной структуры комплексов. Полоса около 300–320 нм (полоса III ²⁷), которая частично маскируется полосами $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов лигандов и поэтому проявляется в виде плеча, соответствовала переносу заряда от лигандов к металлу (ПЗЛМ) в комплексах. Следует отметить, что при смене растворителя, а также при разбавлении в спектрах комплексов не происходило существенного сдвига указанных полос (например, для комплекса 3 полоса I в ацетонитриле и ДМСО при 709 и 713 нм, соответственно), т.е. в данном случае отсутствовал сольватохромный эффект.

Значения молярной электрической проводимости, измеренной для растворов комплексов 1–8 в ДМСО, находились в интервале

3.0–9.0 См·см²·моль⁻¹. Это позволило предположить, что полученные комплексы преимущественно являются неэлектролитами ¹⁶. Более того, комбинация данных, полученных из электронных спектров комплексов и измерений молярной электрической проводимости, может указывать на то, что комплексы 1–8 сохраняют целостность своей структуры в растворе.

Наличие непосредственной координации между ионами меди(II) и лигандами в полученных комплексах, а также стабильность комплексов в растворах подтверждены данными спектроскопии ^1H ЯМР. Так, при сравнении спектров комплекса 7 и смеси исходных соединений в ДМСО (рис. 1) было показано, что наблюдается парамагнитный эффект ионов меди(II) ²⁸, в результате которого в спектре комплекса исчезли сигналы протонов пиридинового фрагмента.

Суммируя полученные аналитические данные, а также на основе сравнения с похожими карбоксилатными комплексами меди(II), описанными в литературе ^{8, 16, 17, 24–27, 29–31}, можно сделать вывод, что комплексы 1–4 имеют структуру подобно модели «китайского фонарика». Оптимизированные молекулярные структуры кластеров синтезированных комплексов были получены с использованием полуэмпирического метода PM7 (рис. 2, на примере комплекса 1 и 5), реализованного в программе MORAC2016TM.

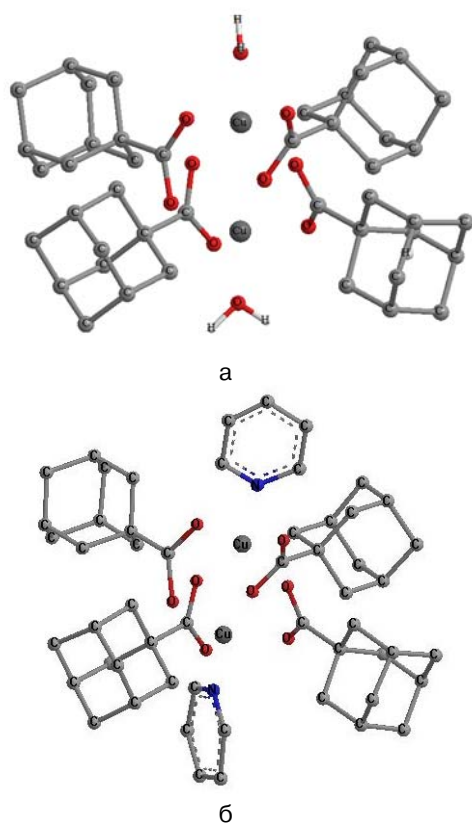


Рис. 2. Молекулярные структуры комплексов 1 (а) и 5 (б), полученные при оптимизации методом РМ7. Атомы Cu изображены темно-серым цветом, С – серым, О – красным, N – синим, атомы H в адамантильном и пиридиновом фрагментах для удобства опущены

Литература

1. Medici S., Peana M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Crisponi G., Zoroddu M.A. Noble metals in medicine: Latest advances // *Coord. Chem. Rev.*– 2015.– V.284.– Pp.329-350.
2. Ruiz-Azuara L., Bravo-Gomez M. E. Copper Compounds in Cancer Chemotherapy // *Curr. Med. Chem.*– 2010.– V.17.– Pp.3606-3615.
3. Banti C.N., Hadjikakou S.K. Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Metal Complexes and Their Effect at the Cellular Level // *Eur. J. Inorg. Chem.*– 2016.– V.2016.– Pp.3048-3071.
4. Drewry J.A., Gunning P.T. Recent advances in biosensory and medicinal therapeutic applications of zinc(II) and copper(II) coordination complexes // *Coord. Chem. Rev.*– 2011.– V.255.– Pp.459-472.
5. Fernandes P., Sousa I., Cunha-Silva L., Ferreira M., de Castro B., Pereira E.F., Feio M.J., Gameiro P. Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper(II) lomefloxacin ternary complex // *J. Inorg. Biochem.*– 2014.– V.131.– Pp.21-29.
6. Martins D.A., Gouvea L.R., da Gama Jean Batista D., da Silva P.B., Louro S.R.W., de Nazare C. Soeiro et al. M., Teixeira L.R. Copper(II)-fluoroquinolone complexes with *anti-Trypanosoma cruzi* activity and DNA binding ability // *Biometals.*– 2012.– V.25.– Pp.951-960.
7. Perontsis S., Hatzidimitriou A.G., Begou O.-A., Papadopoulos A.N., Psomas G. Characterization and

Координационное окружение каждого иона меди(II) для комплексов **1–4** CuO_5 образовано четырьмя атомами кислорода, принадлежащими четырем анионам соответствующих карбоксилатных лигандов в режиме бидентантного мостикового связывания в биядерном комплексе, и атомом кислорода координированной молекулы воды в аксиальном положении. Полученные для комплекса **1** значения межатомных расстояний Cu–Cu 2.859 Å, Cu–O(карбоксилат) 1.935-1.950 Å и Cu–O(вода) 2.005-2.010 Å оказались достаточно близки к данным рентгеноструктурного анализа для $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, равным, соответственно, 2.616, 1.967 и 2.162 Å²⁷. Аналогичная закономерность была получена и для других геометрических параметров, например, суммарной длины мостика (для **1** 6.40-6.42 Å, а для $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 6.45-6.46 Å) и валентных углов Cu–O(карбоксилат)–C (для **1** 123.1-124.5°, а для $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 122.5-123.0°).

Таким образом, исследование показало, что ионы меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот и их *L*-валиновых производных с пиридином формируют достаточно стабильные комплексы типа $[\text{Cu}^{2+}(\text{AdXCOO})_4(\text{Py})_2]$, которые имеют биядерное строение с бидентантной мостиковой координацией карбоксилатных лигандов.

References

1. Medici S., Peana M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Crisponi G., Zoroddu M.A. [Noble metals in medicine: Latest advances]. *Coord. Chem. Rev.*, 2015, vol.284., pp.329-350.
2. Ruiz-Azuara L., Bravo-Gomez M. E. [Copper Compounds in Cancer Chemotherapy]. *Curr. Med. Chem.*, 2010, vol.17., pp.3606-3615.
3. Banti C.N., Hadjikakou S.K. [Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Metal Complexes and Their Effect at the Cellular Level]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol.2016, pp.3048-3071.
4. Drewry J.A., Gunning P.T. [Recent advances in biosensory and medicinal therapeutic applications of zinc(II) and copper(II) coordination complexes]. *Coord. Chem. Rev.*, 2011, vol.255, pp.459-472.
5. Fernandes P., Sousa I., Cunha-Silva L., Ferreira M., de Castro B., Pereira E.F., Feio M.J., Gameiro P. [Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper(II) lomefloxacin ternary complex]. *J. Inorg. Biochem.*, 2014, vol.131, pp.21-29.
6. Martins D.A., Gouvea L.R., da Gama Jean Batista D., da Silva P.B., Louro S.R.W., de Nazare C. Soeiro et al. M., Teixeira L.R. [Copper(II)-fluoroquinolone complexes with *anti-Trypanosoma cruzi* activity and DNA binding ability]. *Biometals*, 2012, vol.25, pp.951-960.
7. Perontsis S., Hatzidimitriou A.G., Begou O.-A., Papadopoulos A.N., Psomas G. [Characterization and

- biological properties of copper(II)-ketoprofen complexes // *J. Inorg. Biochem.*– 2016.– V.162.– Pp.22-30.
8. Psomas G. Copper(II) and zinc(II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity // *Coord. Chem. Rev.*– 2020.– V.412.– 213259.
 9. Nagaj J., Starosta R., Jezowska-Bojczuk M. Acid-base characterization, coordination properties towards copper(II) ions and DNA interaction studies of ribavirin, an antiviral drug // *J. Inorg. Biochem.*– 2015.– V.142.– Pp.68-74.
 10. Chudzik B., Tracz I.B., Czernel G., Fiolka M.J., Borsuk G., Gagos M. Amphotericin B-copper(II) complex as a potential agent with higher antifungal activity against *Candida albicans* // *Eur. J. Pharm. Sci.* - 2013. - V.49. - Pp.850-857.
 11. Jeong Y.W., Kim K.S., Oh J.Y., Park J.C., Bang J.H., Choi S.W., Lee J.C. Growth Inhibition and Apoptosis Induction of Gastric Cancer Cells by Copper (II) Glycinate Complex // *J. Microbiol. Biotechnol.*– 2003.– V.13.– Pp.394-399.
 12. Iglesias S., Alvarez N., Torre M.H., Kremer E., Ellena J., Ribeiro R.R., Barroso R.P., Costa-Filho A.J., Kramer G.M., Facchin G. Synthesis, structural characterization and cytotoxic activity of ternary Copper(II)-dipeptide-phenanthroline complexes. A step towards the development of new copper compounds for the treatment of cancer // *J. Inorg. Biochem.*– 2014.– V.139.– Pp.117-123.
 13. Lakshmipraba J., Arunachalam S., Gandi D. A., Thirunalasundari T. Synthesis, nucleic acid binding and cytotoxicity of polyethyleneimine-copper(II) complexes containing 1,10-phenanthroline and L-valine // *Eur. J. Med. Chem.*– 2011.– V.46.– Pp.3013-3021.
 14. Fernandez C.Y., Alvarez N., Rocha A., Ellena J., Costa-Filho A.J., Batista A.A., Facchin G. New Copper(II)-L-Dipeptide-Bathophenanthroline Complexes as Potential Anticancer Agents – Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Studies – And Comparative DNA-Binding Study of Related Phen Complexes // *Molecules.*– 2023.– V.28.– P.896.
 15. Krstic N.S., Nikolic R.S., Stankovic M.N., Nikolic N.G., Dordevic D.M. Coordination Compounds of M(II) Biometal Ions with Acid-Type Anti-inflammatory Drugs as Ligands – A Review // *Trop. J. Pharm. Res.*– 2015.– V.14.– Pp.337-349.
 16. Malis G., Geromichalou E., Geromichalos G.D., Hatzidimitriou A.G., Psomas G. Copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural characterization, *in vitro* and *in silico* biological profile // *J. Inorg. Biochem.*– 2021.– V.224.– P.111563.
 17. Wongrakpanich S., Wongrakpanich A., Melhado K., Rangaswami J. A Comprehensive Review of Non-Steroidal anti-Inflammatory Drug Use in The Elderly // *Aging and disease.*– 2018.– V.9.– Pp.143-150.
 18. Krasnikov S.V., Obuchova T.A., Yasinskii O.A., Balakin K.V. Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene // *Tetrahedron Lett.*– 2004.– V.4.– Pp.711-714.
 19. Spiridonova A.V., Uvarovskaya P.A., Krasnikova N.V., Krasnikov S.V., Rozaeva E.E. Short N-acyldipeptides biological properties of copper(II)-ketoprofen complexes]. *J. Inorg. Biochem.*, 2016, vol.162, pp.22-30.
 8. Psomas G. [Copper(II) and zinc(II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity]. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, vol.412, 213259.
 9. Nagaj J., Starosta R., Jezowska-Bojczuk M. [Acid-base characterization, coordination properties towards copper(II) ions and DNA interaction studies of ribavirin, an antiviral drug]. *J. Inorg. Biochem.*, 2015, vol.142, pp.68-74.
 10. Chudzik B., Tracz I.B., Czernel G., Fiolka M.J., Borsuk G., Gagos M. [Amphotericin B-copper(II) complex as a potential agent with higher antifungal activity against *Candida albicans*]. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2013, vol.49, pp.850-857.
 11. Jeong Y.W., Kim K.S., Oh J.Y., Park J.C., Bang J.H., Choi S.W., Lee J.C. [Growth Inhibition and Apoptosis Induction of Gastric Cancer Cells by Copper (II) Glycinate Complex]. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 2003, vol.13, pp.394-399.
 12. Iglesias S., Alvarez N., Torre M.H., Kremer E., Ellena J., Ribeiro R.R., Barroso R.P., Costa-Filho A.J., Kramer G.M., Facchin G. [Synthesis, structural characterization and cytotoxic activity of ternary Copper(II)-dipeptide-phenanthroline complexes. A step towards the development of new copper compounds for the treatment of cancer]. *J. Inorg. Biochem.*, 2014, vol.139, pp.117-123.
 13. Lakshmipraba J., Arunachalam S., Gandi D. A., Thirunalasundari T. [Synthesis, nucleic acid binding and cytotoxicity of polyethyleneimine-copper(II) complexes containing 1,10-phenanthroline and L-valine]. *Eur. J. Med. Chem.*, 2011, vol.46, pp.3013-3021.
 14. Fernandez C.Y., Alvarez N., Rocha A., Ellena J., Costa-Filho A.J., Batista A.A., Facchin G. [New Copper(II)-L-Dipeptide-Bathophenanthroline Complexes as Potential Anticancer Agents – Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Studies – And Comparative DNA-Binding Study of Related Phen Complexes]. *Molecules*, 2023, vol.28, p.896.
 15. Krstic N.S., Nikolic R.S., Stankovic M.N., Nikolic N.G., Dordevic D.M. [Coordination Compounds of M(II) Biometal Ions with Acid-Type Anti-inflammatory Drugs as Ligands – A Review]. *Trop. J. Pharm. Res.*, 2015, vol.14, pp.337-349.
 16. Malis G., Geromichalou E., Geromichalos G.D., Hatzidimitriou A.G., Psomas G. [Copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural characterization, *in vitro* and *in silico* biological profile]. *J. Inorg. Biochem.*, 2021, vol. 224, p.111563.
 17. Wongrakpanich S., Wongrakpanich A., Melhado K., Rangaswami J. [A Comprehensive Review of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Use in The Elderly]. *Aging and disease*, 2018, vol.9, pp.143-150.
 18. Krasnikov S.V., Obuchova T.A., Yasinskii O.A., Balakin K.V. [Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene]. *Tetrahedron Lett.*, 2004, vol.4, pp.711-714.
 19. Spiridonova A.V., Uvarovskaya P.A., Krasnikova N.V., Krasnikov S.V., Rozaeva E.E. [Short N-acyldipeptides with adamantylbenzoyl fragment with potential

- with adamantylbenzoyl fragment with potential antiviral activity // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*.– 2021.– V.2(2).– Pp.60-68.
20. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives // *Chem. Rev.*– 2013.– V.113.– Pp.3516-3604.
 21. Corradi A. Structures and stabilities of metal(II) (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II)) compounds of N-protected aminoacids // *Coord. Chem. Rev.*– 1992.– V.45.– Pp.45-98.
 22. Marcotrigiano G.O., Menabue L., Pellacani G.C. (N-Acetyl-DL-valinate)copper(II) complexes: effect of amines on the amino acid coordination // *Inorg. Chim. Acta.*– 1980.– V.46.– Pp.107-112.
 23. Moiseev I.K., Makarova N.V., Zemtsova M.N. Reactions of adamantanes in electrophilic media // *Russ. Chem. Rev.*– 1999.– V.68.– Pp.1001-1020.
 24. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.– John Wiley & Sons, Inc. 2009.– 424 p.
 25. Hadjiivanov K.I., Panayotov D.A., Mihaylov M.Y., Ivanova E.Z., Chakarova K.K., Andonova S.M., Drenchev N.L. Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules // *Chem. Rev.*– 2021.– V.121.– Pp.1286-1424.
 26. Kumar S., Garg S., Sharma R.P., Venugopalan P., Tenti L., Ferretti V., Nivelles L., Tarpin M., Guillon E. Four monomeric copper(II) complexes of non-steroidal anti-inflammatory drug Ibuprofen and N-donor ligands: syntheses, characterization, crystal structures and cytotoxicity studies // *New J. Chem.*– 2017.– V.41.– Pp.8253-8262.
 27. Catterick J., Thornton P. Structures and physical properties of polynuclear carboxylates // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*– 1977.– V.20.– Pp.291-362.
 28. Nakasuka N., Azuma K., Tanaka M. Complex formation of copper(II) acetate with pyridine bases in anhydrous acetic acid // *Inorg. Chim. Acta.*– 1995.– V.238.– Pp.83-87.
 29. Edelsbacher P., Redhammer G., Monkwius U. Copper(II) complexes bearing cyclobutane-carboxylate and pyridine ligands: a new series of dinuclear paddle-wheel complexes // *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*.– 2020.– V.151.– Pp.543-547.
 30. Caglar S., Adiguzel E., Sariboga B., Temel E., Buyukgungor O. Mono and dinuclear copper(II) naproxenato complexes containing 3-picoline and 4-picoline: synthesis, structure, properties, catechol oxidase, and antimicrobial activities // *J. Coord. Chem.*– 2014.– V.67.– Pp.670-683.
 31. Dimiza F., Fountoulaki S., Papadopoulos A.N., Kontogiorgis C.A., Tangoulis V., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Terzis A., Kessissoglou D.P., Psomas G. Non-steroidal antiinflammatory drug-copper(II) complexes: Structure and biological perspectives // *Dalton Trans.*– 2011.– V.40.– Pp.8555-8568.
 - antiviral activity]. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2021, vol.2, no.2, pp.60-68.
 20. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. [The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives]. *Chem. Rev.*, 2013, vol.113, pp.3516-3604.
 21. Corradi A. [Structures and stabilities of metal(II) (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II)) compounds of N-protected aminoacids]. *Coord. Chem. Rev.*, 1992, vol.45, pp.45-98.
 22. Marcotrigiano G.O., Menabue L., Pellacani G.C. [(N-Acetyl-DL-valinate)copper(II) complexes: effect of amines on the amino acid coordination]. *Inorg. Chim. Acta.*, 1980, vol.46, pp.107-112.
 23. Moiseev I.K., Makarova N.V., Zemtsova M.N. [Reactions of adamantanes in electrophilic media]. *Russ. Chem. Rev.*, 1999, vol.68, pp.1001-1020.
 24. Nakamoto K. [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry]. John Wiley & Sons, Inc., 2009, 424 p.
 25. Hadjiivanov K.I., Panayotov D.A., Mihaylov M.Y., Ivanova E.Z., Chakarova K.K., Andonova S.M., Drenchev N.L. [Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules]. *Chem. Rev.*, 2021, vol.121, pp.1286-1424.
 26. Kumar S., Garg S., Sharma R.P., Venugopalan P., Tenti L., Ferretti V., Nivelles L., Tarpin M., Guillon E. [Four monomeric copper(II) complexes of non-steroidal anti-inflammatory drug Ibuprofen and N-donor ligands: syntheses, characterization, crystal structures and cytotoxicity studies]. *New J. Chem.*, 2017, vol.41, pp. 8253-8262.
 27. Catterick J., Thornton P. [Structures and physical properties of polynuclear carboxylates]. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1977, vol.20, pp.291-362.
 28. Nakasuka N., Azuma K., Tanaka M. [Complex formation of copper(II) acetate with pyridine bases in anhydrous acetic acid]. *Inorg. Chim. Acta.*, 1995, vol.238, pp.83-87.
 29. Edelsbacher P., Redhammer G., Monkwius U. [Copper(II) complexes bearing cyclobutane-carboxylate and pyridine ligands: a new series of dinuclear paddle-wheel complexes]. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*, 2020, vol.151, pp.543-547.
 30. Caglar S., Adiguzel E., Sariboga B., Temel E., Buyukgungor O. [Mono and dinuclear copper(II) naproxenato complexes containing 3-picoline and 4-picoline: synthesis, structure, properties, catechol oxidase, and antimicrobial activities]. *J. Coord. Chem.*, 2014, vol.67, pp.670-683.
 31. Dimiza F., Fountoulaki S., Papadopoulos A.N., Kontogiorgis C.A., Tangoulis V., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Terzis A., Kessissoglou D.P., Psomas G. [Non-steroidal antiinflammatory drug-copper(II) complexes: Structure and biological perspectives]. *Dalton Trans.*, 2011, vol.40., pp.8555-8568.