

[Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)]: ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ДОНОРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

© 2020 г. А. Е. Мирославов^{a,b,*}, Г. В. Сидоренко^a, М. Ю. Тюпина^{a,b}, В. В. Гуржий^b

^a Радиевый институт имени В. Г. Хлопина, 2-й Мушинский пр. 28, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: amiroslav@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 июля 2020 г.

После доработки 23 июля 2020 г.

Принято к печати 7 августа 2020 г.

Комплекс [Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)] (bipy – 2,2'-бипиридин) получен по реакции [Re(CO)₃(H₂O,EtOH)₃](ClO₄) с bipy в водном этаноле с последующей кристаллизацией из дихлорметана. Методом рентгеноструктурного анализа определены состав и структура комплекса. Комплекс имеет молекулярное октаэдрическое строение с бидентатной координацией bipy и внутрисферной монодентатной координацией перхлорат-иона в *факт*-положении к bipy. Комплекс также охарактеризован методами ИК и УФ видимой спектроскопии поглощения.

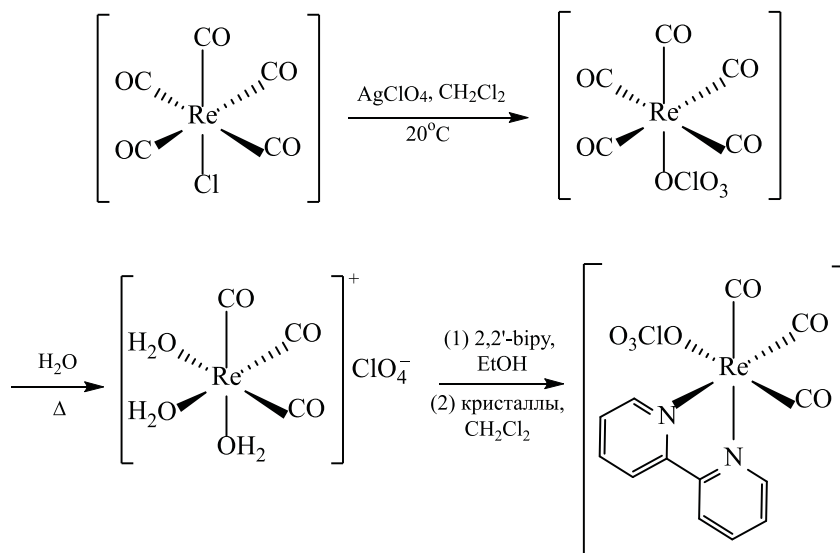
Ключевые слова: трикарбонильные комплексы рения, бипиридиновые комплексы, перхлоратные комплексы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S00444460X20120173

Поиск новых координационных соединений для химиотерапии онкологических заболеваний является важной и актуальной задачей. Это связано с необходимостью подбора новых препаратов, лишенных недостатков платиновых комплексов. В качестве перспективных соединений для этой цели в последнее время рассматриваются трикарбонильные комплексы рения. Данные соединения, с одной стороны, обладают противоопухолевой активностью, а с другой – проявляя люминесцентные свойства, позволяют визуализировать новообразования [1, 2]. Кроме того, они могут использоваться в комбинации с аналогами на основе ^{99m}Tc – трассерами для диагностики методом однофотонной эмиссионной компьютерной томографии [3]. Особый интерес вызывают так называемые 2+1-комплексы, где координационная сфера металла заполнена тремя карбонильными группами, одним монодентатным и одним бидентатным лигандом. Вариация органических лигандов позволяет плавно и в широком диапазоне менять свойства 2+1-комплексов, например, их липофильность.

Первая стадия синтеза 2+1-комплексов обычно представляет собой получение комплексов с бидентатным лигандом, в которых шестая позиция занята лабильным лигандом, в качестве которого может выступать молекула растворителя (вода, спирт и т. п.) или слабокоординирующийся анион. Вопрос об их конкуренции [1] не только интересен в научном плане, но и может иметь значение для оптимизации методик синтеза. В данной работе нами был получен в этанольном растворе и охарактеризован (включая рентгеноструктурный анализ) 2,2'-бипиридиновый комплекс [Re(CO)₃(bipy)·(ClO₄)]. Комплекс данного состава был ранее синтезирован в инертной среде [4] путем обработки [Re(CO)₃(bipy)(Br)] перхлоратом серебра, однако его структура не была строго доказана. Позднее сообщалось о получении данного комплекса из водно-этанольного раствора с последующей перекристаллизацией из смеси CH₂Cl₂–гексан, но также без строгого доказательства структуры продукта [5].

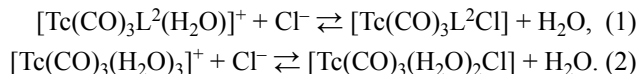
Схема 1.



В отличие от ранее опубликованных работ, в которых $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{ClO}_4)]$ [4] и $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{ClO}_4)]$ [6] были получены обработкой, соответственно, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Br}]$ и $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ перхлоратом серебра в некоординирующемся растворителе (CH_2Cl_2), в данной работе комплекс $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\cdot(\text{ClO}_4)]$ был получен нами из этанольного раствора (схема 1).

При взаимодействии бидентатных дииминовых лигандов с ядром $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ в донорном растворителе шестую координационную позицию может занять как молекула растворителя, так и противоион. В системе с трифторметансульфонатом [1] в водном растворе данную позицию занимает молекула воды, однако при кристаллизации в зависимости от природы дииминового лиганда может реализовываться как внешне-, так и внутрисферная координация иона CF_3SO_3^- . В настоящей работе нами показано, что, несмотря на использование при синтезе этанола (не абсолютного) и присутствия влаги на всех стадиях синтеза (операции проводили без защиты от влаги воздуха), получается продукт с координированным перхлорат-ионом.

Из литературных данных по технециевым аналогам следует, что бидентатные лиганды L^2 , обладающие в той или иной степени π -акцепторными свойствами [7–11], сдвигают равновесие конкурентной координации воды и хлорид-иона в системе (1) по сравнению с системой (2) [12] в сторону координации хлорид-иона.



В нашем случае внутрисферная координация перхлорат-иона, по-видимому, также дополнительно стабилизируется за счет π -акцепторных свойств бидентатного лиганда. Для сравнения отметим, что в работе [1] внутрисферная координация иона CF_3SO_3^- наблюдалась в комплексе с бипиридином, содержащим акцепторные метоксикарбонильные заместители, а внешнесферная – в комплексе с метилзамещенным фенантролином, т. е. с более слабым π -акцептором.

ИК спектр комплекса **1** в дихлорметане типичен для *fac*-трикарбонильных комплексов. В электронном спектре поглощения комплекса **1** в дихлорметане (рис. 1), по аналогии с данными работы [13], полосы с максимумами ниже 250 нм следует отнести к внутрелигандным π – π^* -переходам, а в области 300 нм – к переносу заряда с металла на лиганд (MLCT). Существенное изменение спектра при переходе от инертного CH_2Cl_2 к донорному и сильнополярному этанолу дает основание предполагать, что в последнем происходит вытеснение перхлорат-иона из внутренней сферы комплекса молекулой растворителя. С другой стороны, удаление избытка этанола и экстракция остатка хлористым метилом создают условия для вхождения перхлорат-иона в координационную сферу.

В кристаллической структуре комплекса **1** присутствует шесть кристаллографически независи-

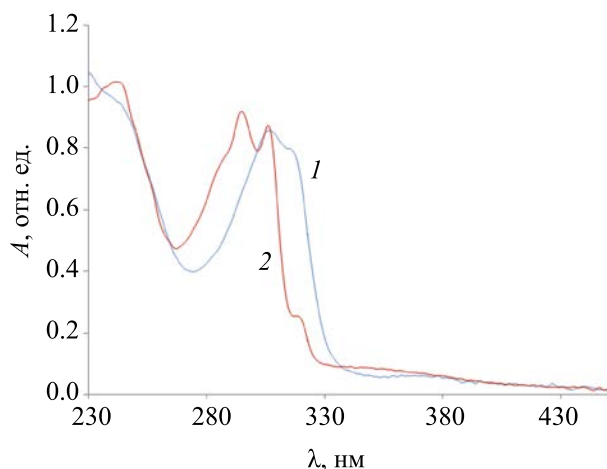


Рис. 1. Спектры поглощения комплекса **1** в дихлорметане (1) и этаноле (2).

мых молекул (см. таблицу). Структура одной из них показана на рис. 2. Атомы рения в молекуле **1** находятся в искаженном октаэдрическом окружении. Углы связи внутри октаэдра варьируются в диапазоне от 74.9(3) до 100.8(3)°. Перхлорат-анион координируется монодентатно к центральному металлу. Связь Re–C≡O в *транс*-положении к перхлоратному лиганду короче [среднее расстояние Re–C1 1.898(10) Å], чем связи Re–C≡O в *транс*-положении к bipy [среднее расстояние 1.921(10) Å]. Ослабление связи Re–C≡O обусловлено, вероятно, слабыми π-акцепторными свойствами бипиридилного лиганда, который конкурирует с *транс*-карбонильными группами за *d*-электроны металла. Аналогичная тенденция наблюдалась в структуре [Re(4,4'-(MeOCO)₂-2,2'-bipy)(OTf)(CO)₃], где связь Re–C≡O в *транс*-положении к трифлатному лиганду короче [1.896(3) Å], чем связь Re–C≡O в *транс*-положении к бипиридилному производному [1.921(4) и 1.924(4) Å] [1], а также в структуре [Re(CO)₃(bipy)(PO₂F₂)], где связь Re–C≡O в *транс*-положении к PO₂F₂ короче [1.89(21) Å], чем связь Re–C≡O *транс* к bipy [1.910(20) и 1.941(17) Å] [4]. Длины связей Re–N изменяются в диапазоне от 2.136(8) до 2.182(7) Å [среднее 2.163(7) Å] и очень близки к таковым для аналогичных трикарбонильных комплексов рения, содержащих бипиридиновые лиганды: 2.178(4) Å для [Re(CO)₃(4,4'-Me₂-2,2'-bipy)(NO₃)]; 2.180(3) и 2.175(3) Å для [Re(CO)₃(4,4'-(MeOCO)₂-2,2'-bipy)·(OTf)] [1]. Расстояние Re–O в комплексе **1** изменя-

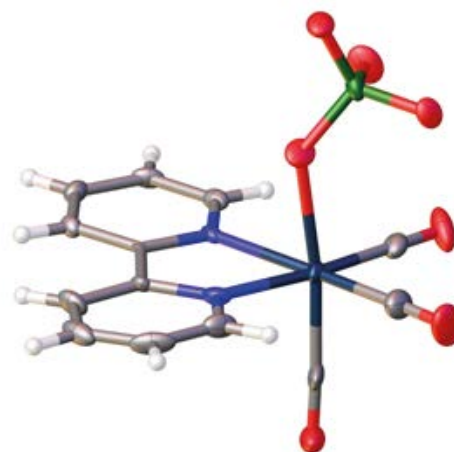


Рис. 2. Общий вид молекулы [Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)] в кристалле.

Кристаллографические параметры [Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)]

Параметр	Значение
Формула	C ₁₃ H ₈ ClN ₂ O ₇ Re
Сингония	Моноклинная
<i>a</i> , Å	14.9407(4)
<i>b</i> , Å	29.4483(5)
<i>c</i> , Å	21.2062(5)
<i>b</i>	106.967(3)
<i>V</i> , Å ³	8924.1(4)
Молекулярная масса	525.86
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>μ</i> , мм ^{−1}	8.391
Температура, К	100(2)
<i>Z</i>	24
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	2.348
Размер кристаллов, мм ³	0.41 × 0.34 × 0.25
Общее число рефлексов	68531
Число независимых рефлексов	14832
Диапазон углов 2θ	5.10–49.00
Число рефлексов с $ F_o \geq 4\sigma_F$	10690
<i>R</i> _{int}	0.0480
<i>R</i> _s	0.0417
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0433
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0795
<i>R</i> ₁ (все данные)	0.0685
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0925
<i>S</i>	1.060
<i>ρ</i> _{min} , <i>ρ</i> _{max} , e/Å ³	−2.655, 3.768

ется от 2.162(6) до 2.200(7) Å [среднее 2.181(7) Å], и в этих же пределах находятся расстояния Re–O в $[\text{Re}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ [2.190(3) Å] [6], в $[\text{Re}(4,4'-(\text{MeOCO})_2-2,2'\text{-bipy})(\text{OTf})(\text{CO})_3]$ [2.191(2) Å] [1] и $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{PO}_2\text{F}_2)]$ (2.188 Å) [4]. В то же время расстояние Re–O в случае координированного нитрата в $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Me}_2-2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]$ немного короче [2.154(4) Å] [1].

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа показана возможность образования рениевого карбонильно-бипиридинового комплекса с внутрисферно координированным перхлорат-ионом при проведении синтеза в донорной среде. Это говорит об относительно прочной координации перхлорат-иона в системе с π -акцепторными лигандами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали химически чистые реагенты. Хлористый метилен перегоняли над P_2O_5 . Перхлорат серебра получали осаждением карбоната серебра из водного раствора нитрата серебра карбонатом натрия с последующим растворением осадка в концентрированной хлорной кислоте. Перед использованием перхлорат серебра обезвоживали нагреванием в вакууме при 50–60°C.

ИК спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu FT-IR 8700 в диапазоне 1800–2200 cm^{-1} с использованием кювет с окнами из CaF_2 . Электронные спектры поглощения записывали на спектрометре Mettler Toledo UV5 с использованием кювет с длиной пути 10 мм из кварца наивысшей чистоты фирмы Hellma Analytics (тип QS).

Синтез $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{ClO}_4)]$ (1). В качестве исходного соединения использовали $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$. Данный комплекс был получен с хорошим выходом путем карбонилирования $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ смесью муравьиной и соляной кислот [14]. $[\text{Re}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ получали обработкой $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ перхлоратом серебра в дихлорметане по ранее разработанной нами методике [6]. Полноту превращения контролировали по ИК спектру полученного комплекса (полосы $[\text{Re}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ в CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1} : 2165.9 сл, 2059.8 с, 2005.8 ср). После удаления растворителя к твердому продукту добавляли 8 мл воды и реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 24 ч. ИК спектр полученного раствора (H_2O , ν , cm^{-1} : 2034.8 с, 1915.2 с) свидетельствует

об исчезновении пентакарбонильной формы и образовании трикарбонильного комплекса вероятного состава $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+\text{ClO}_4^-$ [15].

Водный раствор $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+\text{ClO}_4^-$ упаривали до образования влажной соли, полученный остаток растворяли в 96%-ном этаноле с образованием 0.056 М. раствора. Далее к его аликвоте (2 мл, 0.112 ммоль Re) добавляли 1 мл этанольного раствора 2,2'-бипиридина (17.4 мг, 0.112 ммоль). Смесь нагревали до кипения и перемешивали в течение 2 ч. Полученный желтый раствор медленно испаряли при комнатной температуре. Темно-коричневый маслянистый остаток перетирали стеклянной палочкой под диэтиловым эфиром (0.5 мл), а затем под гексаном (0.5 мл). Аморфный продукт болотно-зеленого цвета экстрагировали дихлорметаном (3 × 3 мл). Экстракты объединяли и оставляли испаряться при комнатной температуре. При достижении объема 3 мл начали образовываться желто-зеленые игольчатые кристаллы комплекса **1**, подходящие для рентгеноструктурного анализа. Он показал, что продукт имеет состав $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{ClO}_4)]$. ИК спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 2036.7 о. с ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1936.4 с и 1917.1 с ($\text{C}=\text{O}$) {ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 2052 ср, 1935 пл, 1915 ср. [4]}. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 230.2 (1.2×10^5), 243.6 пл (1.0×10^5), 306.6 (9.8×10^4), 316.2 пл (9.1×10^4), 370 (7086).

Рентгеноструктурный анализ комплекса **1** (CCCD 1898044) проведен на дифрактометре SuperNova Atlas с использованием монокромного микрофокусированного излучения MoK_α . Дифрактограммы обрабатывали с помощью программ Bruker Apex II и CrysAlisPro [16]. Данные были интегрированы и скорректированы с учетом фона, эффекта Лоренца и поляризационного эффекта. Эмпирическую коррекцию поглощения проводили в программах SADABS [17] и CrysAlisPro [18]. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов. Структуры были решены с помощью алгоритма двойного пространства и уточнены с использованием программ SHELX [19, 20], включенных в пакет программ OLEX2 [21]. Окончательные модели включали координаты и параметры анизотропного смещения для всех неводородных атомов. Связанные с углеродом атомы H помещали в расчетные положения и уточняли в модели наездника с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ и C–H 0.93 Å для групп CH циклических фрагментов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90040\19).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К статье в качестве дополнительных материалов приложены: ИК спектр [Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)]; рисунки, иллюстрирующие упаковку молекул [Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)] в кристаллической ячейке; таблица с основными межатомными расстояниями и валентными углами в кристаллографически неэквивалентных молекулах [Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knopf K.M., Murphy B.L., MacMillan S.N., Baskin J.M., Barr M.P., Boros E., Wilson J.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 40 P. 14302. doi 10.1021/jacs.7b08640
2. Bauer E.B., Haase A.A., Reich R.M., Crans D.C., Kühn F.E. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 393. P. 79. doi 10.1016/j.ccr.2019.04.014
3. Yazdani A., Banevicius N.J.L., Czorny S., Valliant J.F. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. N 4. P. 1728. doi 10.1021/ic502663p
4. Horn E., Snow M.R. // *Aust. J. Chem.* 1980. Vol. 33. P. 2369. doi 10.1071/CH9802369
5. J Hawecker, Lehn J.-M., Ziessel R. // *Helv. Chim. Acta.* 1986. Vol. 69. P. 1990. doi 10.1002/hlca.19860690824
6. Miroslavov A.E., Gurziy V.V., Tyupina M.Yu., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Polotskii Yu.S., Suglobov D.N. // *J. Organomet. Chem.* 2013. Vol. 745–746. P. 219. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.07.019
7. Bourkoulou A., Paravatou-Petsotas M., Papadopoulos A., Santos I., Pietzsch H.-J., Livanou E., Pelecanou M., Papadopoulos M., Pirmettis I. // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. Vol. 44. P. 4021. doi 10.1016/j.ejmech.2009.04.033
8. Seridi A., Wolff M., Boulay A., Saffon N., Coulais Y., Picard C., Machura B., Benoist E. // *Inorg. Chem. Commun.* 2011. Vol. 44. P. 14238. doi 10.1016/j.inoche.2010.11.002
9. Kothari K.K., Pillarsetty N.K., Katti K.V., Volkert W.A. // *Radiochim. Acta.* 2003. Vol. 91. P. 53. doi 10.1524/ract.91.1.53.19013
10. Pietzsch H.-J., Gupta A., Reisgys M., Drews A., Seifert S., Syhre R., Spies H., Alberto R., Abram U., Schubiger P.A., Johannsen B. // *Bioconjugate Chem.* 2000. Vol. 11. P. 414. doi 10.1021/bc990162o
11. Seifert B.S., Künstler J.-U., Gupta A., Funke H., Reich T., Hennig C., Roßberg A., Pietzsch H.-J., Alberto R., Johannsen B. // *Radiochim. Acta.* 2000. Vol. 88. P. 2392245. doi 10.1524/ract.2000.88.3-4.239
12. Горшков Н.И., Мирославов А.Е., Лумпов А.А., Суглобов Д.Н., Михалев В.А. // *Радиохимия.* 2003. Vol. 45. N 2. P. 116; Gorshkov N.I., Miroslavov A.E., Lumpov A.A., Suglobov D.N., Mikhalev V.A. // *Radiochemistry.* Vol. 45. N 2. 2003. P. 127. doi 10.1023/A:1023868806380
13. Yazdani A., Janzen N., Banevicius L., Czorny S., Valliant J.F. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. N 4. P. 1728. doi 10.1021/ic502663p
14. Miroslavov A.E., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Levitskaya E.M., Gorshkov N.I., Suglobov D.N., Alberto R., Braband H., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. P. 4. doi 10.1016/j.jorganchem.2007.09.032
15. Herrick R.S., Ziegler C.J., Franklin A.C.B.R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 2007. P. 1632. doi 10.1002/eqic.200700118
16. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Version 2.171.39.35a. 2017.
17. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
18. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.39.35a. 2017.
19. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
20. Sheldrick G.M. SADABS University of Göttingen, Germany, 2007.
21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

[Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)]: Preparation in a Proton-Donor Solvent, Crystal and Molecular Structure

A. E. Miroslovov^{a,b,*}, G. V. Sidorenko^a, M. Yu. Tyupina^{a,b}, and V. V. Gurzhiy^b

^a *Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b *St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

**e-mail: amiroslav@mail.ru*

Received July 23, 2020; revised July 23, 2020; accepted August 7, 2020

The complex [Re(CO)₃(bipy)(ClO₄)] (bipy – 2,2'-bipyridine) was prepared by the reaction of [Re(CO)₃·(H₂O,EtOH)₃](ClO₄) with bipy in aqueous ethanol, followed by crystallization from dichloromethane. The composition and structure of the complex were determined by single crystal X-ray diffraction. The complex has a molecular octahedral structure with bidentate coordination of bipy and inner-sphere monodentate coordination of perchlorate ion in the *fac*-position to bipy. The complex was also characterized by IR and UV-visible absorption spectroscopy.

Keywords: rhenium tricarbonyl complexes, bipyridine complexes, perchlorate complexes, single crystal X-ray diffraction