

# «2+1» ТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С N,N'-БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ЭТИЛИЗОЦИАНОАЦЕТАТОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2022 г. М. Ю. Тюпина<sup>a-c,\*</sup>, А. Е. Мирославов<sup>a,b</sup>, Г. В. Сидоренко<sup>a</sup>,  
В. В. Гуржий<sup>b</sup>, А. П. Сахоненкова<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Радиевый институт имени В. Г. Хлопина, 2-й Мурунский пр. 28, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>c</sup> Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, 194100 Россия

\*e-mail: mtupina@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 августа 2021 г.

После доработки 26 сентября 2021 г.

Принято к печати 30 сентября 2021 г.

«2+1» трикарбонильные комплексы  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{X}$ , где  $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -бипиридин (bipy) или 1,10-фенантролин (phen),  $\text{X} = \text{Cl}^-$  или  $\text{ClO}_4^-$ , получены по двум различным процедурам и выделены в индивидуальном виде. Промежуточные «2+1» трикарбонильные комплексы  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  или  $\text{ClO}_4^-$ ) также выделены в индивидуальном виде. Методом рентгеноструктурного анализа определены состав и структура полученных комплексов. Комплексы имеют гран-октаэдрическое строение с бидентатной координацией лигандов bipy или phen. Комплексы также охарактеризованы методами люминесценции, ИК, УФ видимой,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии и элементным анализом.

**Ключевые слова:** рений, трикарбонильные комплексы, бипиридин, фенантролин, этилизоцианоацетат, рентгеноструктурный анализ, спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044460X22010127

Трикарбонильные комплексы технеция-99m широко используются в настоящее время в исследованиях, направленных на создание новых диагностических радиофармпрепаратов. Первым и необходимым этапом данной работы является синтез прочных комплексов, содержащих трикарбонильный фрагмент. На этой стадии для изучения химических свойств и структуры в качестве адекватной модели часто используются аналогичные комплексы рения. Поскольку координационное число одновалентного рения жестко закреплено и равно 6 (так же, как и для технеция), для заполнения всех координационных вакансий в трикарбонильных комплексах часто используют комбинацию моно-

и бидентатного лигандов в рамках «2+1» подхода. Привлекательность последнего подхода состоит не только в относительной простоте синтеза, но и в возможности влиять на биораспределение путем варьирования заместителей как в бидентатном, так и в монодентатном лигандах. Для введения технециевой метки в биомолекулы необходимо, чтобы комплекс технеция был устойчив по отношению к трансхелатированию с белками крови. Поэтому поиск прочных трикарбонильных комплексов технеция-99m и его аналога рения является актуальной задачей [1]. Наши предварительные результаты и анализ литературных данных показали, что «2+1» трикарбонильные комплексы рения

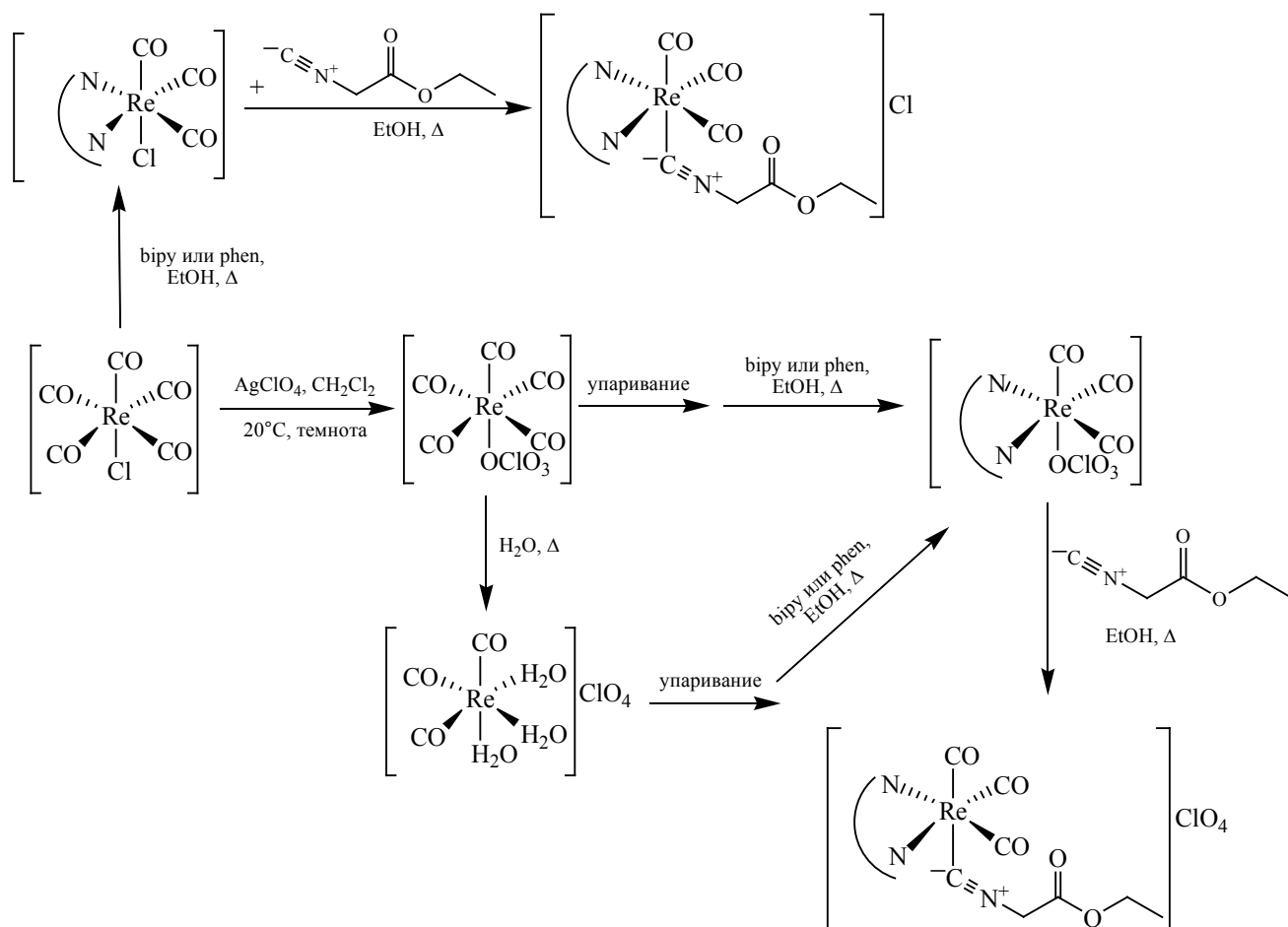
с азот-донорными бидентатными лигандами являются в этом отношении весьма перспективными. Известно, что 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин образуют стабильные комплексные соединения с переходными металлами, в частности, с такими как марганец, технеций и рений, имеющими координационное число 6 [2]. При взаимодействии с трикарбонильными комплексами рения эти лиганды за счет бидентатной координации могут занять только две из трех оставшихся координационных позиций. Для заполнения оставшейся координационной вакансии в литературе рассматривались различные монодентатные лиганды – амины и их производные, изоцианидные производные акридина, производные пиперазина, производные пиридина и имидазола, фосфиновые производные [1, 3–5]. Среди них весьма перспективными являются изоцианиды, образующие прочную связь с одновалентным технецием и рением. Следует отметить, что комбинация 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина с изоцианидами практически не изучена применительно к связыванию рений-трикарбонильного фрагмента. В данной работе нами синтезированы и изучены трикарбонильные комплексы рения с bipy и phen как бидентатными лигандами и 2-этилизоцианоацетатом в качестве монодентатного лиганда. Выбор 2-этилизоцианоацетата был обусловлен следующими причинами: с одной стороны, изоцианидная группа образует прочную связь с одновалентным атомом рения за счет благоприятного сочетания  $\sigma$ -донорных,  $\pi$ -акцепторных свойств и минимальных стерических затруднений, а с другой – карбоксильный фрагмент является удобной группой для конъюгации с биомолекулами. Кроме того, при использовании длинноцепочечной  $\omega$ -изоцианокарбоновой кислоты полученные «2+1» трикарбонильные комплексы могут рассматриваться как потенциальные радиофармпрепараты (конечно, в случае технеция-99m) для изучения процессов метаболизма в миокарде. Следует также отметить, что комплексы рения проявляют люминесцентные свойства и являются перспективными соединениями для флуоресцентной микроскопии и фотодинамической терапии [6–8], что в комбинации с  $^{99m}\text{Tc}$  открывает возможности сочетания различных видов диагностики, а также сочетания радиоизотопной диагностики с терапией (так называемой тераностики).

В качестве исходного соединения для синтеза «2+1» трикарбонильных комплексов рения мы использовали  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ , полученный по ранее разработанной нами процедуре [9]. Для синтеза «2+1» трикарбонильных комплексов рения с бидентатным лигандом и 2-этилизоцианоацетатом мы использовали три пути в зависимости от того, какой анион был внешнесферным (хлорид или перхлорат). Рассмотрим подробнее различия в процедурах синтеза вышеуказанных комплексов.

При реализации первого пути (схема 1) для получения комплексов общего вида  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{Cl}$ , где  $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -бипиридин (bipy) или 1,10-фенантролин (phen), с внешнесферным хлорид-анионом синтез производили напрямую, т. е. первоначально к исходному пентакарбонилхлориду рения добавляли бидентатный лиганд в этаноле, полученную смесь перемешивали при  $75^\circ\text{C}$  в течение 14 и 4 ч (для bipy и phen соответственно) и получали комплексы общей формулы  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]$  **1** и **2** для bipy и phen соответственно. Полученные промежуточные комплексы были охарактеризованы методами ИК, УФ, ЯМР спектроскопии. Структура комплекса **2** была дополнительно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC 2092649). Она представляет собой слегка искаженный октаэдр. Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии, уточнение параметров производили в нестандартной пространственной группе  $I2/m$ , что связано с большей ортогональностью нашей модели (угол  $\beta$   $103.0786(18)^\circ$  ближе к  $90^\circ$ , чем в структурах этого комплекса, описанных ранее в группе  $C2/m$ , где угол  $\beta$   $106.451(4)$  и  $107^\circ$  [10, 11]). Поскольку кристаллическая структура данного соединения была определена ранее и полученные нами данные в целом согласуются с результатами более ранних определений, ее подробное обсуждение не требуется. Полученные структурные данные приведены в Дополнительных материалах (рис. S1, табл. S3 и S4).

За ходом реакции мы следили с помощью ИК спектроскопии. В процессе реакции полосы  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$  ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2156.3 сл, 2088.8 сл, 2042.5 с и 1988.5 ср) постепенно исчезали и появлялись характерные полосы трикарбонильной формы  $\{[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Cl}]\}$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2025.1 с ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1922.9 с ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1907.5 ср ( $\text{C}\equiv\text{O}$ );  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Cl}]$ ,

Схема 1.



$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2034.8 с ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1938.3 с ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1915.2 с ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ). После завершения реакции к этанольному раствору полученного комплекса  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]$  добавляли монодентатный лиганд – этилизоцианоацетат – и реакционную смесь перемешивали при  $75^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов. В результате были синтезированы комплексы общего вида  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{Cl}$  **5** и **6** для bipy и phen соответственно.

Первоначальную идентификацию соединений проводили методом ИК спектроскопии, устанавливали наличие трикарбонильной структуры, отличной от комплексов со структурой  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]$ . Полученные комплексы оказались устойчивы в растворе на протяжении длительного времени. На примере образования комплекса с 1,10-фенантролином на УФ спектрах

поглощения видно, как изменялись характеристические полосы для исходного  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ , промежуточного  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Cl}]$  **2** и конечного  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{Cl}$  **6** (рис. 1). Методом спектроскопии ЯМР нами было подтверждено присутствие моно- и бидентатных лигандов в составе комплекса в растворе. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  «2+1» трикарбонильного комплекса рения с 1,10-фенантролином и этилизоцианоацетатом в  $\text{CDCl}_3$  содержит сигналы изоцианидного лиганда, а также слабые сигналы непрореагировавшего  $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ . В спектре ЯМР «2+1» трикарбонильного комплекса рения с 1,10-фенантролином **6** сигналы атомов водорода координированного 1,10-фенантролина сдвигаются относительно аналогично расположенных атомов водорода комплекса **2** с 8.59 (для  $\text{H}^{3'}$  и  $\text{H}^{6'}$ ) до 8.84 м. д (для  $\text{H}^3$

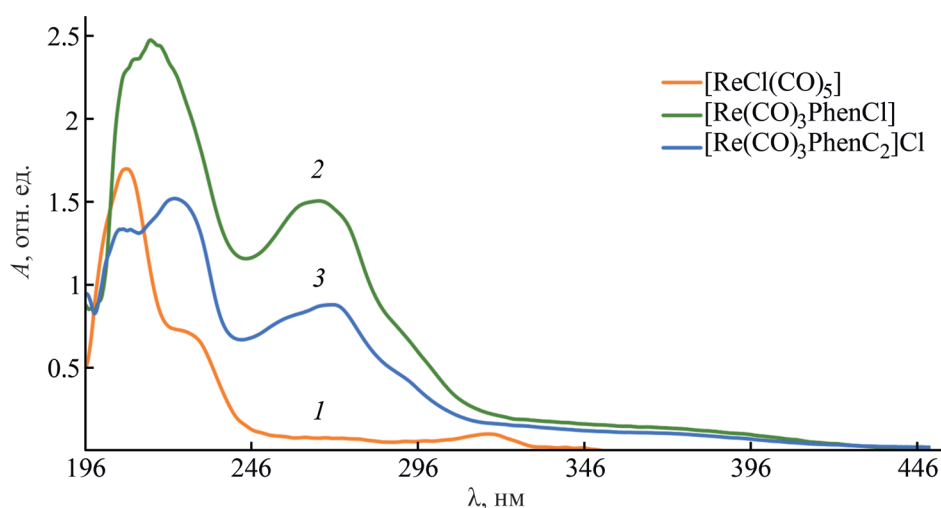


Рис. 1. Спектры поглощения исходного  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ , промежуточного  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Cl}]$  **2** и конечного комплекса  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{Cl}$  **6**.

и  $\text{H}^6$ ), что однозначно свидетельствует о координации изоцианидного лиганда. При координации этилизоцианоацетата к трикарбонильному комплексу рения с 1,10-фенантролином наблюдается смещение сигналов фенантролина на 0.06–0.24 м. д. вследствие перераспределения электронной плотности, которое вызвано заменой электрон-донорного галогенид-лиганда на этилизоцианоацетат, сочетающий  $\sigma$ -донорные и  $\pi$ -акцепторные свойства. При этом магнитное дезэкранирование атомов  $\text{H}^{3-6}$  возрастает. О координации этилизоцианоацетата свидетельствует также смещение сигналов этилизоцианата в высокопольную область по сравнению со свободным лигандом [для свободного лиганда, м. д.: 4.60 с (2H,  $\text{H}^9$ ), 4.4 к (2H,  $\text{H}^{10}$ ,  $^3J$  8.9 Гц), 1.45 с (3H,  $\text{H}^{11}$ ); для координированного лиганда, м. д.: 4.60 с (2H,  $\text{H}^9$ ), 4.13 к (2H,  $\text{H}^{10}$ ,  $^3J$  8.9 Гц), 1.34–1.18 м (3H,  $\text{H}^{11}$ )]. Таким образом, замещение хлорид-иона на изоцианоацетат в  $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  было дополнительно подтверждено методом ЯМР  $^1\text{H}$ .

Для получения комплексов  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^*\text{N})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{ClO}_4$  с внешнесферным перхлорат-анионом использовали другие пути. Так, для получения комплекса  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{ClO}_4$  **7** (схема 1) исходный  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$  превращали в  $[\text{Re}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$  в инертном растворителе по процедуре, разрабо-

танной нами ранее [12], затем растворитель отгоняли и твердый продукт растворяли в этаноле. К полученному бесцветному раствору добавляли 2,2'-бипиридин. В результате получали раствор  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{ClO}_4]$  **3** в этаноле. ИК и УФ спектры данного комплекса аналогичны спектрам  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{ClO}_4]$ , синтезированного и охарактеризованного нами ранее [13]. Следует отметить, что в случае длительного нахождения в донорном растворителе комплекса  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{ClO}_4]$  может происходить замещение лабильной перхлорат-группы на молекулу растворителя [13].

Далее к раствору комплекса **3** в этаноле добавляли  $\text{CNCH}_2\text{COOEt}$  и полученную реакционную смесь перемешивали при  $75^\circ\text{C}$  в течение 35 ч. Для выделения целевого продукта раствор, содержащий  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{ClO}_4$  **7**, упаривали на воздухе и получали маслянистое вещество, в котором присутствовал незначительный избыток монодентатного лиганда. Сырой продукт промывали диэтиловым эфиром, после чего получали спектрально чистый продукт. Полученный комплекс устойчив в растворе этанола на протяжении нескольких месяцев. По ИК спектрам ( $\text{EtOH}$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2044.4 с, 1969.2 с, 1944.1 с) было установлено наличие трикарбонильной формы, отличной от  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{ClO}_4]$  **3** [5], а также координация монодентатного лиганда [ $\text{EtOH}$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2221.8 сл

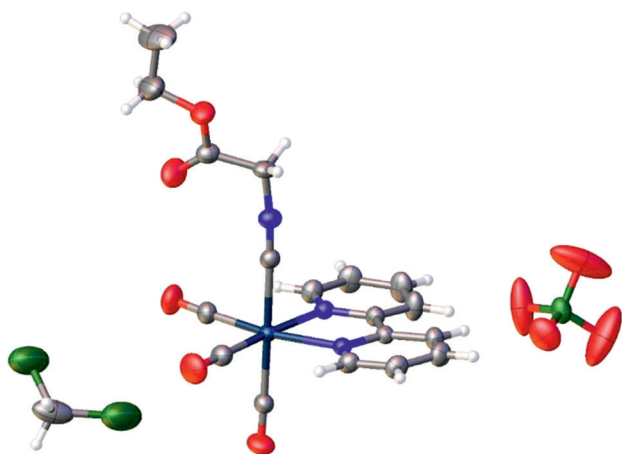


Рис. 2. Общий вид формульной единицы комплекса  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{ClO}_4$  **7** в кристалле.

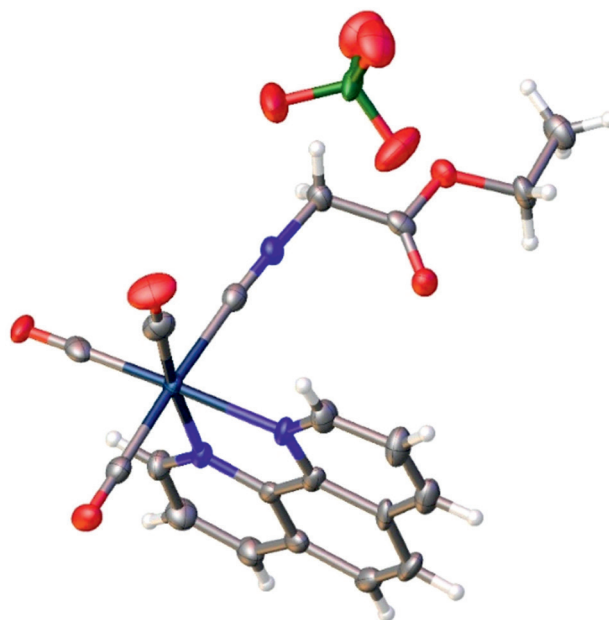


Рис. 3. Общий вид формульной единицы комплекса  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{ClO}_4$  **8** в кристалле.

( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2179.4 см ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2160.1 см ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1766.7 и 1751.2 см ( $\text{C}=\text{O}$ , сложноэфирн.). Состав комплекса подтвержден элементным анализом. Кристаллическая структура комплекса **7** подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC 1898038). Структура комплекса представляет собой слегка искаженный октаэдр. Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/n$  (рис. 2). При кристаллизации данного комплекса из дихлорметана последний встраивается в междоузлия кристаллической решетки.

Для получения комплекса  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{ClO}_4$  **8** (схема 1) первоначально из  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$  по разработанной нами ранее процедуре [12] получали  $[\text{Re}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ , затем его кипятили в 6 мл бидистиллированной воды для получения  $[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$ . После удаления растворителя остаток растворяли в этаноле, к полученному бесцветному раствору добавляли 1,10-фенантролин и раствор приобретал оранжевую окраску. Хотя опыты с бипиридином показали, что стадия предварительного частичного декарбонилирования, удлиняющая время синтеза, не является необходимой для получения «2+1» комплек-

са, в данном случае эта стадия была включена с целью лучшего моделирования условий синтеза с  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  для нужд ядерной медицины [17], где исходной формой является трикарбонилтриаква-комплекс. В результате получали  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{ClO}_4]$  **4**, что было установлено методом ИК спектроскопии. Взаимодействием  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{ClO}_4]$  **4** с этилизоцианоацетатом в этаноле в течение 32 ч получали  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{ClO}_4$  **8**, который выделяли аналогично комплексу **7**. Полученный комплекс устойчив в растворе этанола на протяжении нескольких месяцев. По данным ИК спектроскопии (EtOH,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2044.4 с, 1969.2 с, 1930.6 с) было установлено наличие трикарбонильной формы, отличной от  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{ClO}_4]$  **3**, а также координация монодентатного лиганда [EtOH,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2221.8 см ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1757.0 см ( $\text{C}=\text{O}$ , сложноэфирн.). Состав комплекса подтвержден элементным анализом. Кристаллическая структура комплекса **8** подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC 1898041). Структура комплекса представляет собой слегка искаженный октаэдр. Комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа  $P-1$  (рис. 3). При

Таблица 1. Кристаллографические параметры комплексов 7–9

Параметр <sup>a</sup>	7	8	9
Формула	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Re·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Re	C <sub>19.23</sub> H <sub>12.68</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Re
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
<i>a</i> , Å	10.9140(3)	10.7688(11)	15.2034(7)
<i>b</i> , Å	12.8958(4)	11.2456(10)	8.9797(4)
<i>c</i> , Å	16.8056(5)	18.8144(16)	15.9373(8)
α, град	90	93.613(7)	90
β, град	97.350(1)	102.392(8)	99.669(1)
γ, град	90	93.249(7)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2345.86(12)	2215.2(4)	2144.88(17)
<i>M</i>	682.45	663.00	651.39
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
μ, мм <sup>-1</sup>	5.462	5.664	5.848
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	293(2)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.932	1.988	2.017
Размер кристаллов, мм <sup>3</sup>	0.18 × 0.13 × 0.09	0.09 × 0.06 × 0.04	0.14 × 0.12 × 0.10
Общее число рефлексов	30785	21698	23034
Число независимых рефлексов	6850	10162	4941
Диапазон углов 2θ, град	3.99–60.00	5.36–55.00	2.71–55.00
Число рефлексов с   <i>F</i> <sub>0</sub>   ≥ 4σ <sub><i>F</i></sub>	5795	8592	10310
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0283	0.0332	0.0628
<i>R</i> <sub>σ</sub>	0.0265	0.0505	0.0617
<i>R</i> <sub>1</sub> (  <i>F</i> <sub>0</sub>   ≥ 4σ <sub><i>F</i></sub> )	0.0214	0.0477	0.0278
<i>wR</i> <sub>2</sub> (  <i>F</i> <sub>0</sub>   ≥ 4σ <sub><i>F</i></sub> )	0.0528	0.0868	0.0450
<i>R</i> <sub>1</sub> (все данные)	0.0273	0.0604	0.0506
<i>wR</i> <sub>2</sub> (все данные)	0.0542	0.0908	0.0482
<i>S</i>	0.995	1.176	0.854
<i>r</i>	-0.734, 1.100	-2.004, 1.943	-0.656, 0.993
CCDC	1898038	1898041	1898040

<sup>a</sup>  $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ;  $wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ , где  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ ;  $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p)\}^{1/2}$  где  $n$  – число рефлексов и  $p$  – число уточняющих параметров.

кристаллизации данного комплекса из дихлорметана растворитель встраивается в междоузлие кристаллической решетки.

Аналогично, но при проведении реакции в метаноле вместо этанола был получен продукт переэтерификации [Re(CO)<sub>3</sub>(phen)CNCH<sub>2</sub>COOMe]ClO<sub>4</sub> **9**, строение которого подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Кристаллографические параметры для всех полученных монокристаллов «2+1» трикарбонильных комплексов рения указаны в табл. 1. Атомы Re в кристаллических структурах комплексов **7–9** находятся в слегка искаженной октаэдрической ко-

ординации. Полученные комплексы имеют ожидаемую структуру с гран-конфигурацией трикарбонильного фрагмента, бидентатной координацией 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, а также монодентатной координацией этилизоцианоацетата. В этих структурах содержится один симметрично независимый катион Re<sup>+</sup>, координирующий четыре атома углерода – три от карбонильных групп и один от монодентатного лиганда, а также два атома азота от бидентатного лиганда. Для комплекса **7** длины связей Re–CO составляют 1.931(3)–1.965(3) Å, Re–N – 2.175(2)–2.180(2) Å, Re–CNR – 2.085(3) Å. Валентные углы в рениевом октаэдре

близки к  $90^\circ$  (отклонения в пределах  $1^\circ$ ). Длины связей Re–CO, располагающихся в *транс*-положении к азоту (в молекуле 2,2'-бипиридина) и изоцианиду, различаются на  $0.100 \text{ \AA}$  (Дополнительные материалы, табл. S1). Для комплекса **8** длины связей Re–CO составляют  $1.919(7)$ – $1.975(7) \text{ \AA}$ , Re–N –  $2.172(5)$ – $2.184(5) \text{ \AA}$ , Re–CNR –  $2.089(7) \text{ \AA}$ . Валентные углы в рениевом октаэдре близки к  $90^\circ$  (отклонения в пределах  $2.2^\circ$ ). В соответствии с более сильными  $\pi$ -акцепторными свойствами изоцианидного лиганда, длины связей Re–CO, располагающихся в *транс*-положении к атомам азота молекулы 1,10-фенантролина, короче на  $0.090 \text{ \AA}$ , чем длина связи Re–CO, расположенной в *транс*-положении к изоцианиду.

Положительный заряд металла в комплексах **7–9** компенсируется перхлорат-анионом. Терминальные фрагменты молекулы этилизоцианоацетата в комплексах **8** и **9** разупорядочены. В структуре комплекса **8** концевое этильное ответвление и карбоксильный атом O разупорядочены по двум кристаллографически неэквивалентным позициям с общей заселенностью позиции 1. В структуре комплекса **9** карбоксильный атом O разупорядочен по двум неэквивалентным позициям с общей заселенностью позиции 1. Кроме того, заселенность концевой группы  $\text{CH}_3$  для этильного фрагмента этилизоцианоацетата равна 0.23, тогда как все остальные атомы имеют полную заселенность, что указывает на то, что это положение в комплексе **9** преимущественно занято молекулой метилизоцианоацетата (общая заселенность позиции:  $0.77 + 0.23 = 1$ ). Перхлорат-анион в комплексах **7** и **9** разупорядочен из-за вращения вокруг связи  $\text{Cl}^1\text{--O}^6$  по двум неэквивалентным позициям для трех атомов O с общей заселенностью позиции 1. В случае комплекса **9** такое вращение можно объяснить присутствием различных концевых молекул изоцианоацетата в Re-центрированном комплексе.

Таким образом, нами получены и охарактеризованы «2+1» трикарбонильные комплексы рения с комбинацией монодентатного лиганда (этилизоцианоацетата) и бидентатных лигандов – 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина. Данные комплексы устойчивы в донорных органических растворителях. Изученная нами комбинация моно- и бидентатных лигандов является перспективной для введения технеция-99m в виде трикарбонильного фрагмента в биомолекулы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза «2+1» трикарбонильных комплексов использовали химические чистые реагенты (Fluka и Sigma–Aldrich). Хлористый метилен перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 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  $50$ – $60^\circ\text{C}$ . Особая осторожность требуется при работе с перхлоратом серебра – они проводились в темноте.

ИК спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu FT-IR 8700 в диапазоне  $1700$ – $2400 \text{ см}^{-1}$  с использованием кювет с окнами из  $\text{CaF}_2$ . УФ видимые спектры записывали на спектрометре Mettler Toledo UV5 с использованием кювет с длиной пути  $10 \text{ мм}$  из кварца наивысшей чистоты производства «Hellma Analytics» (тип QS). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрах Bruker Smart Apex II (**7** и **8**) и Rigaku Oxford Diffraction Xcalibur Eos (**9**) с использованием монокроматического  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения и на дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB SuperNova HyPix-3000 (**2**) с использованием монокроматического микрофокусного  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на приборе Bruker Avance III 400 с рабочей частотой  $400.13 \text{ МГц}$  при  $313 \text{ К}$ , в качестве растворителя использовали  $\text{CDCl}_3$ . Спектры люминесценции записывали на спектрофлуориметре QM-40 (PTI), спектры обрабатывали с помощью программы FelixGX и использовали кюветы с длиной пути  $10 \text{ мм}$  из кварца наивысшей чистоты производства «Hellma Analytics» (тип QS). Элементный анализ проводили на приборе PerkinElmer Series II CHNS/O Elemental Analyzer 2400, обработку производили с использованием программы EA2400 Data Manager.

$[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ .  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  карбонилировали смесью муравьиной и соляной кислот при температуре  $180^\circ\text{C}$  и давлении  $120$ – $150 \text{ атм}$  по процедуре, разработанной нами ранее [9].  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$  был получен в виде бесцветных кристаллов с выходом около 60%. ИК спектр (MeOH),  $\nu, \text{ см}^{-1}$ :  $2156.3 \text{ сл}$  ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ),  $2088.8 \text{ сл}$  ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ),  $2042.5 \text{ с}$  ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ),  $1988.5 \text{ ср}$  ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ). ИК спектр ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\nu, \text{ см}^{-1}$ :  $2046.3 \text{ с}$  ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ),  $1985.6 \text{ с}$  ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ).

**[Re(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub>.** Твердый [Re(ClO<sub>4</sub>)(CO)<sub>5</sub>] (201.2 мг, 0.473 ммоль), полученный обработкой [ReCl(CO)<sub>5</sub>] перхлоратом серебра в дихлорметане по ранее разработанной нами методике [7], кипятили в 6 мл бидистиллированной воды в течение нескольких часов. В результате был получен бесцветный раствор, который использовали в дальнейших реакциях без выделения твердого комплекса. ИК спектр водного раствора (между окошками CaF<sub>2</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2038.6 с (C≡O), 1915.2 с (C=O). ИК спектр упаренного раствора (EtOH),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2034.8 с (C≡O), 1909.4 с (C=O).

**[Re(CO)<sub>3</sub>(bipy)Cl] (1).** Навески [ReCl(CO)<sub>5</sub>] (19.55 мг, 0.054 ммоль) и 2,2'-бипиридина (8.59 мг, 0.055 ммоль) растворяли в 6 мл этанола. Полученный раствор перемешивали при 75°C в течение 14 ч. Со временем реакционная смесь приобретала желтую окраску. Раствор упаривали на воздухе и получали желтые кристаллы. Выход 87% (21.69 мг, 0.047 ммоль). ИК спектр (EtOH),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2025.1 с (C≡O), 1922.9 с (C=O), 1907.5 с (C=O). UV-Vis спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>): 201.6 (5.1×10<sup>5</sup>), 244.2 (2.9×10<sup>5</sup>), 316.6 (1.6×10<sup>5</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 9.11 д (2H, H<sup>1,8</sup>, <sup>3</sup>J 8.0 Гц), 8.22 д (2H, H<sup>4,5</sup>, <sup>3</sup>J 8.0 Гц), 8.09 т (2H, H<sup>2,7</sup>, <sup>3</sup>J 8.0 Гц), 7.57 т (2H, H<sup>3,6</sup>, <sup>3</sup>J 8.0 Гц).

**[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)Cl] (2).** Навески [ReCl(CO)<sub>5</sub>] (52.25 мг, 0.144 ммоль) и 1,10-фенантролина (26.87 мг, 0.149 ммоль) растворяли в 3 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при 75°C в течение 4 ч. Со временем реакционная смесь приобретала красную окраску. Полноту превращения контролировали по данным ИК спектроскопии. Для выделения продукта красный раствор, содержащий комплекс **2**, упаривали на воздухе и получали оранжевые кристаллы. Выход 85% (59.47 мг, 0.122 ммоль). ИК спектр (MeOH),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2046.3 с (C≡O), 2038.6 с (C=O), 1942.2 с (C=O), 1922.9 с (C=O). ИК спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2034.8 с (C≡O), 1938.3 с (C=O), 1915.2 с (C=O). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>): 210 пл (7.3×10<sup>5</sup>), 214 (7.6×10<sup>5</sup>), 265.2 (4.7×10<sup>5</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 9.45 д (2H, H<sup>1,8</sup>, <sup>3</sup>J 4.0 Гц), 8.59 д (2H, H<sup>3,6</sup>, <sup>3</sup>J 8.0 Гц), 8.06 с (2H, H<sup>4,5</sup>), 7.92 д (2H, H<sup>2,7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>23</sub> 8.0, <sup>3</sup>J<sub>21</sub> 4.0 Гц).

**[Re(CO)<sub>3</sub>(bipy)ClO<sub>4</sub>] (3).** Комплекс получен в несколько стадий, по процедуре, разработанной нами ранее [13]. На первом этапе кристал-

лический [ReCl(CO)<sub>5</sub>] (19.48 мг, 0.054 ммоль) обрабатывали перхлоратом серебра (35.75 мг, 0.172 ммоль) в дихлорметане с образованием [Re(ClO<sub>4</sub>)(CO)<sub>5</sub>]. На втором этапе растворитель отгоняли и твердый продукт растворяли в этаноле, затем к полученному раствору добавляли 2,2'-бипиридин (8.65 мг, 0.055 ммоль). Полноту превращения контролировали методом ИК спектроскопии. Для выделения продукта светло-желтый раствор, содержащий комплекс **3**, упаривали на воздухе и получали спектрально чистый продукт. Выход 61% (17.32 мг, 0.033 ммоль). ИК спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2036.7 о.с (C≡O), 1936.4 с (C=O), 1917.1 с (C=O). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2052 с (C=O), 1935 пл (C=O), 1915 с (C=O) [14]. УФ спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>): 230.2 (1.2×10<sup>5</sup>), 243.6 пл (1.0×10<sup>5</sup>), 306.6 (9.8×10<sup>4</sup>), 316.2 пл (9.1×10<sup>4</sup>), 370.0 (7086).

**[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)ClO<sub>4</sub>] (4).** Комплекс получен в несколько этапов по процедуре, разработанной нами ранее [12]. На первом этапе кристаллический [ReCl(CO)<sub>5</sub>] (143.17 мг, 0.396 ммоль) обрабатывали перхлоратом серебра (126.03 мг, 0.608 ммоль) в дихлорметане с образованием [Re(ClO<sub>4</sub>)(CO)<sub>5</sub>]. На втором этапе растворитель отгоняли и твердый продукт растворяли в этаноле, затем к полученному раствору добавляли 1,10-фенантролин (71.36 мг, 0.396 ммоль). Полноту превращения контролировали методом ИК спектроскопии (полосы [Re(ClO<sub>4</sub>)(CO)<sub>5</sub>] в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2165.9 с (C≡O), 2059.8 с (C=O), 2005.8 с (C=O). Для выделения продукта светло-желтый раствор, содержащий комплекс **4**, упаривали на воздухе и получали спектрально чистый продукт. Выход 61% (132.82 мг, 0.241 ммоль). ИК спектр (MeOH),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2025.1 с (C≡O), 2005.8 с (C=O), 1919.0 с (C=O).

**[Re(CO)<sub>3</sub>(bipy)CNCH<sub>2</sub>COOEt]Cl (5).** К раствору комплекса **1** в этаноле добавляли CNCH<sub>2</sub>COOEt (6.11 мг, 0.055 ммоль) и полученную реакционную смесь перемешивали при 75°C в течение 56 ч. Полноту превращения контролировали методом ИК спектроскопии. Для выделения продукта темно-желтый раствор, содержащий комплекс **5**, упаривали на воздухе и получали спектрально чистый продукт в виде темно-желтого твердого вещества. Выход 63% (19.56 мг, 0.034 ммоль). ИК спектр (EtOH),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2219.9 с (C≡N), 2160.1 с (C≡N), 2042.5 с (C=O), 1967.3 с (C=O), 1942.2 с



(C≡O), 1751.2 ср (C=O, сложноэфирн.). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ): 212.0 ( $1.3 \times 10^5$ ), 241.4 ( $7.1 \times 10^5$ ), 288.6 ( $8.1 \times 10^4$ ).

**[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)CNCH<sub>2</sub>COOEt]Cl (6).** К раствору комплекса **2** в этаноле добавляли CNCH<sub>2</sub>COOEt (16.29 мг, 0.144 ммоль) и полученную реакционную смесь перемешивали при 75°C в течение 59 ч. Полноту превращения контролировали методом ИК спектроскопии. Для выделения продукта коричневый раствор, содержащий комплекс **6**, упаривали на воздухе и получали спектрально чистый продукт в виде коричневого твердого вещества. Выход 58% (50.02 мг, 0.082 ммоль). ИК спектр (EtOH),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2221.8 сл (C≡N), 2160.1 сл (C≡N), 2044.4 с (C≡O), 1967.3 с (C≡O), 1924.8 с (C≡O), 1747.4 ср (C=O, сложноэфирн.). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ): 212.0 ( $1.3 \times 10^5$ ), 241.4 ( $7.1 \times 10^5$ ), 288.6 ( $8.1 \times 10^4$ ). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 9.39 д (2H, H<sup>1,8</sup>, <sup>3</sup>J 8.0 Гц), 8.84 д (2H, H<sup>3,6</sup>, <sup>3</sup>J 8.0 Гц), 8.24 с (2H, H<sup>4,5</sup>), 8.05 м (2H, H<sup>2,7</sup>), 4.60 с (2H, H<sup>9</sup>), 4.13 к (2H, H<sup>10</sup>, <sup>3</sup>J 8.9 Гц), 1.34–1.18 м (3H, H<sup>11</sup>).

**[Re(CO)<sub>3</sub>(bipy)CNCH<sub>2</sub>COOEt]ClO<sub>4</sub> (7).** К раствору комплекса **3** в этаноле добавляли CNCH<sub>2</sub>COOEt (6.09 мг, 0.054 ммоль) и полученную реакционную смесь перемешивали при 75°C в течение 35 ч. Полноту превращения контролировали методом ИК спектроскопии. Для выделения продукта коричневый раствор, содержащий комплекс **7**, упаривали на воздухе и получали коричневое маслянистое вещество, в котором присутствовал незначительный избыток монодентатного лиганда. Избыток этилизоцианоацетата удаляли диэтиловым эфиром остатка после упаривания, после чего получали спектрально чистый продукт. Выход 83% (28.35 мг, 0.044 ммоль). ИК спектр (EtOH),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2221.8 сл (C≡N), 2179.4 сл (C≡N), 2160.1 сл (C≡N), 2044.4 с (C≡O), 1969.2 с (C≡O), 1944.1 с (C≡O), 1766.7 и 1751.2 ср (C=O, сложноэфирн.). ИК спектр (MeOH),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2219.9 сл (C≡N), 2162.1 сл (C≡N), 2045.5 с (C≡O), 1969.2 с (C≡O), 1942.2 с (C≡O), 1764.7 и 1757.0 ср (C=O, сложноэфирн.). ИК спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2216.1 сл (C≡N), 2164.0 сл (C≡N), 2044.4 с (C≡O), 1969.2 с (C≡O), 1940.3 с (C≡O), 1759.0 ср (C=O, сложноэфирн.). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ): 282.2 ( $4.7 \times 10^5$ ). Спектр люминесценции (EtOH):  $\lambda_{\text{возб}}$  300 нм,  $\lambda_{\text{max}}$  500 нм. Найдено, %: C 33.06; H

2.28; N 6.59; Re 30.95. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>ReCl. Вычислено, %: C 33.83; H 2.37; Cl 5.55; N 6.58; O 22.53; Re 29.14.

**[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)CNCH<sub>2</sub>COOEt]ClO<sub>4</sub> (8).** К 2 мл раствора [Re(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> (0.0001456 M. по Re) добавляли 1,10-фенантролин (26.31 мг, 0.146 ммоль) и перемешивали при нагревании. Через 6 ч наблюдалось образование серого мелкодисперсного осадка и появление желтой окраски раствора. Осадок отфильтровывали. Раствор упаривали и остаток растворяли в 3 мл этанола. К полученному раствору [Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O/EtOH)]ClO<sub>4</sub> добавляли 1 мл раствора этилизоцианоацетата (16.5 мг CNCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в 1 мл EtOH) и перемешивали при нагревании в течение 32 ч. Полноту превращения контролировали методом ИК спектроскопии. Для выделения продукта коричневый раствор, содержащий комплекс **8**, упаривали на воздухе и получали коричневое маслянистое вещество, в котором присутствовал незначительный избыток монодентатного лиганда. Избыток этилизоцианоацетата удаляли диэтиловым эфиром, после чего получали спектрально чистый продукт. Выход 61.25% (59.29 мг, 0.015 ммоль). ИК спектр (EtOH),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2221.8 сл (C≡N), 2044.4 с (C≡O), 1969.2 с (C≡O), 1930.6 с (C≡O), 1757.0 ср (C=O, сложноэфирн.). ИК спектр (MeOH),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2360.7 сл (C≡N), 2223.8 сл (C≡N), 2044.4 с (C≡O), 1971.1 с (C≡O), 1942.2 с (C≡O), 1739.0 ср (C=O, сложноэфирн.). ИК спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2308.6 сл (C≡N), 2218.0 сл (C≡N), 2044.4 с (C≡O), 1971.1 с (C≡O), 1942.2 с (C≡O), 1760.9 и 1751.2 ср (C=O, сложноэфирн.). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ): 282.2 ( $4.7 \times 10^5$ ). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ): 212.0 ( $1.3 \times 10^5$ ), 241.4 ( $7.1 \times 10^5$ ), 288.6 ( $8.1 \times 10^4$ ). Спектр люминесценции (EtOH):  $\lambda_{\text{возб}}$  300 нм,  $\lambda_{\text{max}}$  515 нм. Найдено, %: C 35.48; H 2.25; N 6.91; Re 28.08. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>ReCl. Вычислено, %: C 36.23; H 2.28; Cl 5.35; N 6.34; O 21.72; Re 28.08.

**[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)CNCH<sub>2</sub>COOMe]ClO<sub>4</sub> (9).** Комплекс был получен в условиях синтеза комплекса **8** при использовании метанола в качестве растворителя. В ходе длительного нагревания с этилизоцианоацетатом происходит переэтерификация лиганда. Полноту превращения контролировали методом ИК спектроскопии. ИК спектр (MeOH),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2116.1 ср (C≡N), 2042.5 с (C≡O), 2011.6 ср,

1969.2 с ( $C\equiv O$ ), 1942.2 с ( $C\equiv O$ ), 1759.0 с ( $C=O$ , сложноэфирн.).

**Рентгеноструктурный анализ** полученных «2+1» трикарбонильных комплексов проведен в Ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования». Кристаллы комплекса **2**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным удалением растворителя из раствора  $[Re(CO)_3(phen)Cl]$  в этаноле на воздухе при комнатной температуре. Для получения кристаллов комплекса **7**, пригодных для рентгеноструктурного анализа (CCDC 1898038), раствор  $[Re(CO)_3(bipy)CNCH_2COOEt]ClO_4$  в этаноле медленно упаривали на воздухе при комнатной температуре. Полученный маслянистый остаток коричневого цвета промывали 0.5 мл диэтилового эфира и 0.5 мл гексана. Данную процедуру повторяли несколько раз до тех пор, пока промывные воды не стали бесцветными, затем остаток после перетирания растворяли в дихлорметане и полученный раствор упаривали при комнатной температуре, в результате были получены крупные желтые кристаллы. Для получения кристаллов комплекса **8**, пригодных для анализа, раствор  $[Re(CO)_3(phen)CNCH_2COOEt]ClO_4$  в этаноле испаряли на воздухе при комнатной температуре, в результате чего через неделю были получены крупные оранжево-коричневые кристаллы, которые отделяли декантацией. Для получения кристаллов комплекса **9**, пригодных для PCA, раствор  $[Re(CO)_3(phen)CNCH_2COOMe]ClO_4$  желтого цвета медленно испаряли при комнатной температуре. Образовавшийся коричневый маслянистый остаток перетирали стеклянной палочкой с диэтиловым эфиром (0.5 мл), а после с гексаном (0.5 мл). Полученный аморфный продукт растворяли в 3 мл дихлорметана и полученный раствор оставляли испаряться при комнатной температуре. В результате были получены коричневые игольчатые кристаллы.

Кристаллографические данные для комплексов **7–9** представлены в табл. 1. Массивы дифракционных данных обрабатывали при помощи программ Bruker Apex II и CrysAlisPro [15]. Данные проинтегрированы и скорректированы с учетом фона, эффекта Лоренца и поляризационного эффекта. Эмпирическую коррекцию поглощения вводили в программах SADABS [16] и CrysAlisPro [17]. Па-

раметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов. Структуры были решены с помощью алгоритма двойного пространства и уточнены с использованием программ SHELX [18, 19], включенных в пакет программ OLEX2 [20]. 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  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$  и C–H 0.96 Å для групп  $CH_3$ ,  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$  и C–H 0.97 Å для групп  $CH_2$  и  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$  и C–H 0.93 Å для групп CH циклических фрагментов.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тюпина Маргарита Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8169-1015>

Мирославов Александр Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0150-3040>

Гуржий Владислав Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2730-6264>

Сахоненкова Анна Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5845-5329>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают особую благодарность Н.Г. Горшкову (Радиевый институт им. В.Г. Хлопина) за оказанную помощь в съемке спектров люминесценции.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22010127 для авторизованных пользователей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alberto R.* // *Top. Curr. Chem.* 2005. Vol. 252. P. 1. doi 10.1007/b101223.
2. *Arevalo R., López R., Falvello L.R., Riera L., Perez J.*, // *Chem. Eur. J.* 2021. Vol. 27. P. 379. doi 10.1002/chem.202003814
3. *Garcia R., Paulo A., Santos I.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. Vol. 362. P. 4315. doi 10.1016/j.ica.2009.06.034
4. *Agorastos N., Borsig L., Renard A., Antoni P., Giampietro Viola G., Spingler B., Kurz P., Alberto R.* // *Chem. Eur. J.* 2007. Vol. 13. P. 3842. doi 10.1002/chem.200700031
5. *Silva F., Fernandes C., Campello M.P.C., Paulo A.* // *Polyhedron.* 2017. Vol. 125. P. 186. doi 10.1016/j.poly.2016.11.040
6. *Chakraborty I., Jimenez J., Sameera W.M.C., Kato M., Mascharak P.K.* // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. N 5. P. 2863. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b02999
7. *Hostachy S., Policar C., Delsuc N.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 351. P. 172. doi 10.1016/J.CCR.2017.05.004
8. *Murphy B.L., Marker S.C., Lambert V.J., Woods J.J., MacMillan S.N., Wilson J.J.* // *J. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 907. P. 121064. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.121064
9. *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
10. *KomReddy V., Ensz K., Nguyen H., Rillema D.P., Moore C.E.* // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1223. P. 128739. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128739
11. *Marti A.A., Mezei G., Maldonado L., Paralitici G., Raptis R.G., Colon J.L.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. P. 118. doi 10.1002/ejic.200400531
12. *Miroslavov A.E., Gurzhiy V.V., Tyupina M.Yu., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Polotskii Yu.S., Suglobov D.N.* // *J. Organomet. Chem.* 2013. Vol. 745. P. 219. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.07.019
13. *Миротлавов А.Е., Сидоренко Г.В., Тюпина М.Ю., Гуржий В.В.* // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 12. С. 1933. doi 10.31857/S0044460X20120173; *Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Tyupina M.Yu., Gurzhiy V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 12. P. 2333. doi 10.1134/S1070363220120178
14. *Horn E., Snow M.R.* // *Aust. J. Chem.* 1980. Vol. 33. P. 2369. doi 10.1071/CH9802369
15. *CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.39.35a.* 2017.
16. *Sheldrick G.M. SADABS.* University of Göttingen, Germany, 2007.
17. *CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Version 2.171.39.35a.* 2017.
18. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

## «2+1» Rhenium Tricarbonyl Complexes with *N,N'*-Bidentate Ligands and Ethyl Isocyanoacetate: Synthesis, Structure, and Some Properties

M. Yu. Tyupina<sup>a-c,\*</sup>, A. E. Miroslavov<sup>a,b</sup>, G. V. Sidorenko<sup>a</sup>,  
V. V. Gurzhiy<sup>b</sup>, and A. P. Sakhonenkova<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

<sup>b</sup> *St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

<sup>c</sup> *St. Petersburg State Pediatric Medical University, St. Petersburg, 194100 Russia*

\* e-mail: [mtupina@mail.ru](mailto:mtupina@mail.ru)

Received August 25, 2021; revised September 26, 2021; accepted September 30, 2021

«2+1» Tricarbonyl complexes  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CNCH}_2\text{COOEt}]\text{X}$ , where  $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -bipyridine (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen) and  $\text{X} = \text{Cl}^-$  or  $\text{ClO}_4^-$ , were prepared and isolated by two procedures. The intermediate «2+1» tricarbonyl complexes  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{X}]$  (where  $\text{X} = \text{Cl}^-$  or  $\text{ClO}_4^-$ ) were also isolated. The composition and molecular structure of these complexes were determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The complexes have *fac*-tricarbonyl structure with bidentate coordination of bipy and phen. The complexes were characterized by PL, IR, UV-Vis and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and elemental analysis.

**Keywords:** rhenium, tricarbonyl complexes, bipyridine, phenanthroline, ethyl isocyanoacetate, single crystal X-ray diffraction, spectroscopy