

«2+1» ТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕХНЕЦИЯ И РЕНИЯ С N,N'-БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И МЕТИЛ-11-ИЗОЦИАНОУНДЕКАНОАТОМ

© 2023 г. А. Е. Мирославов^{1,2,3}, А. П. Сахоненкова^{1,2,3}, М. Ю. Тюпина^{1,3,4,*}, Г. В. Сидоренко¹

¹ Радиевый институт имени В. Г. Хлопина, 2-ой Муринский пр. 28, Санкт-Петербург, 194021 Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³ Озерский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета Московского инженерно-физического института, Озерск, 456783 Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, 194100 Россия

*e-mail: mtupina@mail.ru

Поступило в редакцию 13 октября 2022 г.

После доработки 28 ноября 2022 г.

Принято к печати 29 ноября 2022 г.

«2+1» трикарбонильные комплексы вида $[M(CO)_3(N^{\wedge}N)CN(CH_2)_{10}COOMe]ClO_4$, где $M = Tc$ или Re , $N^{\wedge}N = 2,2'$ -бипиридин (bipy) или 1,10-фенантролин (phen), получены взаимодействием $[M(CO)_3(N^{\wedge}N)(MeOH)]ClO_4$ с метил-11-изоцианоундеканом в метаноле и выделены в индивидуальном виде. Комплексы охарактеризованы методами ИК, 1H ЯМР спектроскопии и элементным анализом. Изучена устойчивость полученных «2+1» трикарбонильных комплексов к трансхелатированию с гистидином.

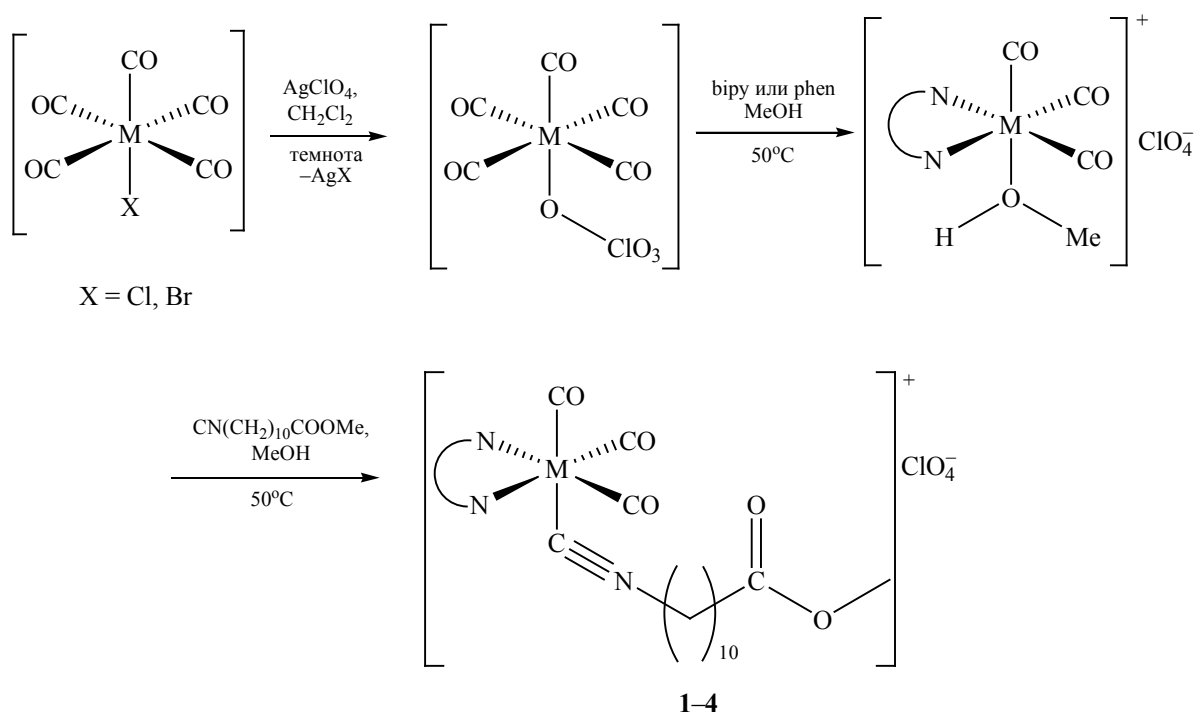
Ключевые слова: рений, технеций, трикарбонильные комплексы, бипиридин, фенантролин, метил-11-изоцианоундеканом

DOI: 10.31857/S0044460X23020130, **EDN:** QCLXDR

Создание новых радиофармпрепаратов, позволяющих изучать метаболические процессы в миокарде, является одной из важных областей ядерной медицины. Для этой цели традиционно используют жирные кислоты, содержащие радиоактивную метку. К настоящему времени для диагностики методом однофотонной эмиссионной компьютерной томографии разработаны препараты, содержащие метку иода-123 [1–4]. Однако иод-123 – дорогостоящий изотоп, и замена его на более дешевый технеций-99m является актуальной задачей. Несмотря на довольно большое количество публикаций, посвященных введению технеция-99m в жирные кислоты [5–16], препаратов на основе жирных кислот, меченных технецием-99m, до сих пор нет в клинической практике.

Цель данной работы – разработать процедуру введения технеция-99 и его аналога рения в виде трикарбонильных фрагментов в молекулу жирной кислоты. В случае с рением конъюгат трикарбонильного комплекса с жирной кислотой может быть также использован для введения метки терапевтических изотопов рения-186,188 в различные биомолекулы. В данном варианте жирная кислота будет играть роль спейсера (соединительной инертной цепочки) между комплексом рения и биомолекулой для уменьшения негативного влияния металлокомплекса на нее. Комплексы с рением могут также найти применение в люминесцентной микроскопии и фотодинамической терапии. Для решения поставленной задачи мы использовали так называемый «2+1» подход, в рамках

Схема 1.



M = Re, N^N = bipy (1), phen (2); M = Tc, N^N = bipy (3), phen (4).

которого для заполнения всех координационных вакансий в трикарбонильных комплексах используют комбинацию моно- и бидентатного лигандов. В качестве бидентатных лигандов мы выбрали гетероциклические амины (2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин), а в качестве монодентатного лиганда – метил-11-изоцианоундеканоат. Таким образом, молекула жирной кислоты соединялась с металлом через изоцианидную группу. Ранее мы показали, что комбинация бидентатных гетероциклических аминов с 2-этилизоцианоацетатом, используемым нами в качестве модельного соединения, образует прочные комплексы с трикарбонильным фрагментом $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ [17] и является перспективной для введения изотопов $^{186,188}\text{Re}$ и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в различные биомолекулы. В данной работе мы изучили возможность использования выбранной нами «2+1» системы для введения технеция и рения в молекулу метилового эфира жирной кислоты $\text{NC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ (C_{11}).

В качестве исходных соединений для синтеза «2+1» трикарбонильных комплексов рения и технеция мы использовали $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ и $[\text{TcBr}(\text{CO})_5]$, полученные по ранее разработанной нами процедуре [18]. Метилловый эфир 11-изоцианоундекановой кислоты был синтезирован по процедуре, описанной в нашей предыдущей работе [19]. Для удаления прочно связанного с металлом галогенидного лиганда пентакарбонилгалогениды технеция и рения обрабатывали перхлоратом серебра в дихлорметане по ранее разработанной нами процедуре [20]. Полученные растворы $[\text{M}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ (M = Tc, Re) оставляли открытыми на ночь при комнатной температуре для самопроизвольного удаления растворителя. На следующий день к твердым пентакарбонильным комплексам добавляли метанол как растворитель и гетероароматический амин (2,2'-бипиридин или 1,10-фенантролин) в эквимольном количестве по отношению к технецию или рению. Реакционную смесь на-

гревали при перемешивании с образованием $[M(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{MeOH})]\text{ClO}_4$. Затем к раствору полученных трикарбонильных комплексов добавляли эквимолярное количество метилового эфира 11-изоцианоундекановой кислоты и реакционную смесь нагревали при перемешивании. После самопроизвольного улетучивания растворителя при комнатной температуре получали требуемые трикарбонильные комплексы $[M(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}]\text{ClO}_4$ **1–4** в виде желтых (в случае *biru*) и красных (в случае *phen*) маслянистых продуктов (схема 1).

Поскольку нам не удалось получить монокристаллы $[M(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}]\text{ClO}_4$, вероятно из-за наличия длинного алифатического фрагмента, их характеризовали с помощью спектроскопических методов. ИК спектр полученных комплексов в области валентных колебаний карбонильных групп имеет типичную трикарбонильную структуру: три интенсивных полосы в интервале от 2040 до 1940 cm^{-1} (рис. S2–S5, см. Дополнительные материалы). Полоса изоцианидного фрагмента при 2214.1 cm^{-1} сдвинута относительно полосы свободного лиганда (рис. S1, см. Дополнительные материалы) в высокочастотную область примерно на 70 cm^{-1} , что однозначно указывает на координацию изоцианидной группы к металлу. Аналогичный сдвиг мы наблюдали при координации 2-этилизотиоаноацетата [17]. Полоса средней интенсивности в области 1700 cm^{-1} относится к валентным колебаниям сложноэфирной группы.

Координацию электронодонорной изоцианидной группы подтверждают также данные спектроскопии ЯМР ^1H . В спектре наблюдается смещение сигналов ядер водорода бидентатного лиганда, находящихся в положениях 2–4, в слабое поле, а сигналов протонов, находящихся в положении 1, в бипиридине и фенантролине – в сильное поле по отношению к соответствующим сигналам бидентатного лиганда в $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}$. Кроме того, в спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы всех ядер водорода метилового эфира 11-изоцианоундекановой кислоты $\text{CN}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ (C_{11}) (рис. S10, S11, см. Дополнительные материалы). Координация изоцианидного фрагмента однозначно следует из смещения сигнала группы $\text{NC}-\text{CH}_2$ примерно на 0.07 м. д. в слабое поле при переходе от свободного лиганда к его рениевому комплексу [19].

Поскольку комплексы с метастабильным технецием $[^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}]\text{ClO}_4$ предполагается впоследствии синтезировать и изучить в качестве кардиотропных препаратов, необходимо было установить их инертность по отношению к координационно активным фрагментам белков плазмы крови. Иными словами, данные комплексы должны легко покидать кровотоки и концентрироваться в целевом органе. В качестве соединения, моделирующего координационно-активные фрагменты белков, традиционно используется гистидин (так называемый «histidine challenge» тест). В нашей работе для изучения трансхелатирования с гистидином навеску трикарбонильного комплекса инкубировали при 37°C в метаноле с 10-кратным мольным избытком гистидина (концентрация гистидина составляла 0.05 М., pH исследуемого раствора 6). За устойчивостью комплекса следили с помощью ИК спектроскопии (рис. S6–S9, см. Дополнительные материалы). Поскольку полосы валентных колебаний карбонильных групп чувствительны к лигандному окружению, сдвиг этих полос однозначно указал бы на частичное или полное замещение координированных лигандов гистидином. Мы установили, что технециевый комплекс с фенантролином **4** не подвергается трансхелатированию с гистидином, в то время как в случае технециевого комплекса с бипиридином **3** после инкубации появлялись две очень слабые полосы при 2036.7 и 1924.8 cm^{-1} , вероятно, относящиеся к трикарбонилгистидиновому комплексу. Таким образом, можно заключить, что комплексы $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}]\text{ClO}_4$ должны быть устойчивы в биологической среде. Немного другая картина наблюдалась в случае рениевых комплексов. К нашему удивлению, фенантролиновый комплекс **2** оказался неустойчив в присутствии гистидина. После трехчасовой инкубации раствора данного комплекса в метаноле с избытком гистидина ИК спектр реакционной смеси в карбонильной области не содержал характеристических полос данного комплекса (рис. S9, см. Дополнительные материалы). Вместе с тем, ИК спектр рениевого комплекса с бипиридином **1** практически не изменился после гистидинового теста (рис. S8).

Таким образом, нами получены и охарактеризованы «2+1» трикарбонильные комплексы технеция

и рения с комбинацией монодентантного лиганда метил-11-изоцианоундеканата и бидентатных лигандов, 1,10-фенатролина и 2,2'-бипиридина. Технециевые комплексы и рениевый комплекс с бипиридином устойчивы в спиртовых растворах по отношению к трансхелатированию с гистидином, в то время как комплекс рения с фенатролином оказался неустойчивым в процессе гистидинового теста. Полученные результаты показывают, что предложенный подход может быть использован для разработки радиофармпрепаратов на основе технеция-99m для изучения метаболических процессов в миокарде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза «2+1» трикарбонильных комплексов использовали химические чистые реагенты (Fluka и Sigma-Aldrich). Хлористый метилен перегоняли над P₂O₅. 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. [ReCl(CO)₅] и [TcBr(CO)₅] получали автоклавным карбонилированием K₂[ReCl₆] и KTcO₄, соответственно, смесью муравьиной и соответствующей галогеноводородной кислоты по ранее описанной процедуре [18]. Перед использованием пентакарбонильные комплексы дополнительно очищали сублимацией в форвакууме. Метиловый эфир 11-изоцианоундекановой кислоты был синтезирован по процедуре, описанной в нашей предыдущей работе [19]. Все эксперименты проводили без специальной защиты от воздуха и влаги.

ИК спектры растворов регистрировали на спектрометре Shimadzu FT-IR 8700 в диапазоне 1700–2400 см⁻¹ с использованием кювет с окнами из CaF₂. Спектры ¹H ЯМР снимали на приборе Bruker Avance III 400 с рабочей частотой 400.13 МГц при 313 К, в качестве растворителя использовали CDCl₃.

[Re(CO)₃(bipy)CN(CH₂)₁₀COOMe]ClO₄ (1). К навескам [ReCl(CO)₅] (30.1 мг, 0.083 ммоль) и AgClO₄ (170 мг, 0.82 ммоль) добавляли 4 мл дихлорметана. Реакционную смесь интенсивно

перемешивали при комнатной температуре в темноте в течение 4 ч. Образовавшийся осадок AgCl и избыток перхлората серебра отделяли центрифугированием. Полученный раствор [Re(ClO₄)(CO)₅] оставляли открытым на ночь для самопроизвольного удаления растворителя. К образовавшемуся твердому остатку добавляли 5 мл метанола и 2,2'-бипиридин (13 мг, 0.083 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 50°C в течение 4 ч. Со временем реакционная смесь приобретала желтую окраску. Раствор остужали до комнатной температуры и добавляли к нему заранее приготовленный раствор метилового эфира 11-изоцианоундекановой кислоты (18.7 мг, 0.083 ммоль) в 2 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение 7 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и оставляли в открытом пенициллиновом флаконе для самопроизвольного испарения растворителя. Образовавшийся маслянистый остаток обрабатывали двумя порциями по 2 мл смеси гексана и диэтилового эфира (1:1, по объему). В результате был получен спектрально-чистый комплекс **1** в виде желтого аморфного продукта. Выход 97% (60 мг, 0.081 ммоль). ИК спектр (MeOH), ν, см⁻¹: 2214.1 ср (N≡C), 2040.5 с (C≡O), 1967.3 с (C≡O), 1940.3 с (C≡O), 1720.4 ср (C=O_{COOMe}). Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м. д.: 1.64–0.84 м (16H, CH₂), 2.32 т (2H, CH₂COO, ³J 8.0 Гц), 3.63 т (2H, CNCH₂, ³J 8.0 Гц), 3.68 с (3H, COOCH₃), 7.70 т (2H, H^{bipy3,3'}, ³J 8.0 Гц), 8.34 т (2H, H^{bipy2,2'}, ³J 8.0 Гц), 8.77 д (2H, H^{bipy4,4'}, ³J 8.0 Гц), 8.95 д (2H, H^{bipy1,1'}, ³J 6.0 Гц).

[Re(CO)₃(phen)CN(CH₂)₁₀COOMe]ClO₄ (2) получали аналогично из 31.5 мг (0.087 ммоль) [ReCl(CO)₅], 93 мг (0.448 ммоль) AgClO₄, 15.7 мг (0.087 ммоль) фенатролина и 19.6 мг (0.087 ммоль) метилового эфира 11-изоцианоундекановой кислоты. В результате был получен спектрально-чистый комплекс **2** в виде темно-красного аморфного продукта. Выход 74% (50.4 мг, 0.065 ммоль). ИК спектр (MeOH), ν, см⁻¹: 2214.1 ср (N≡C), 2044.4 с (C≡O), 1967.3 с (C≡O), 1940.3 с (C≡O), 1720.4 ср (C=O_{COOMe}). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.64–0.84 м (16H, CH₂), 2.32 т (2H, CH₂COO, ³J 8.0 Гц), 3.54 т (2H, CNCH₂, ³J 8.0 Гц), 3.68 с (3H, COOCH₃), 8.10 д. д (2H, H^{phen2,2'}, ³J₂₁ 8.0, ³J₂₃ 4.0 Гц), 8.26 с (2H, H^{phen4,4'}), 8.88 д (2H, H^{phen3,3'}, ³J 8.0 Гц), 9.37 д (2H, H^{phen1,1'}, ³J 4.0 Гц).

[Tc(CO)₃(bipy)CN(CH₂)₁₀COOMe]ClO₄ (3). К навескам [TcBr(CO)₅] (45.9 мг, 0.125 ммоль) и AgClO₄ (124 мг, 0.589 ммоль) добавляли 4 мл дихлорметана. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в темноте в течение 2 ч. Образовавшийся раствор фильтровали через мелкопористый бумажный фильтр. Полученный раствор [Tc(ClO₄)(CO)₅] упаривали при комнатной температуре в течение 12 ч. К образовавшемуся твердому остатку добавляли 5 мл метанола и 2,2'-бипиридин (19.5 мг, 0.125 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 50°C в течение 4 ч. Со временем реакционная смесь приобретала желтую окраску. Раствор остужали до комнатной температуры и добавляли к нему заранее приготовленный раствор метилового эфира 11-изоцианоундекановой кислоты (28.1 мг, 0.125 ммоль) в 2 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение 5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и упаривали при комнатной температуре. В результате был получен спектрально-чистый комплекс **3**. Выход 80.5% (66.3 мг, 0.1 ммоль). ИК спектр (MeOH), ν , см⁻¹: 2214.1 ν (N≡C), 2052.1 ν (C≡O), 1982.7 ν (C≡O), 1951.8 ν (C≡O), 1705.0 ν (C=O_{COOMe}). Найдено, %: Tc 14.78. Вычислено, %: Tc 16.59.

[Tc(CO)₃(phen)CN(CH₂)₁₀COOMe]ClO₄ (4) получали аналогично из 48.1 мг (0.131 ммоль) [TcBr(CO)₅], 197 мг (0.95 ммоль) AgClO₄, 23.6 мг (0.131 ммоль) фенантролина и 29.5 мг (0.131 ммоль) метилового эфира 11-изоцианоундекановой кислоты. Выход 29.1% (26.1 мг, 0.038 ммоль). ИК спектр (MeOH), ν , см⁻¹: 2214.1 ν (N≡C), 2052.1 ν (C≡O), 1982.7 ν (C≡O), 1951.8 ν (C≡O), 1705.0 ν (C=O_{COOMe}). Найдено, %: Tc 17.31. Вычислено, %: Tc 16.59.

Реакция с гистидином. Раствор [M(CO)₃(N^N)CN(CH₂)₁₀COOMe]ClO₄ в метаноле инкубировали с 10-кратным мольным избытком гистидина при общей концентрации гистидина 0.05 М., температуре 37°C в течение 2 или 3 ч в случае с технециевыми и рениевыми комплексами соответственно. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и регистрировали ИК спектр.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00057).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23020130 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uehara T., Uemura T., Hirabayashi S., Adachi S., Odaka K., Akizawa H., Magata Ya., Irie T., Arano Ya. // J. Med. Chem. 2007. Vol. 50. P. 543. doi 10.1021/jm061017g
2. Morishita S., Kusuoka H., Yamamichi Yo., Suzuki N., Kurami M., Nishimura Ts. // Eur. J. Nucl. Med. 1996. Vol. 23. P. 383. doi 10.1007/BF01247365
3. Shikama N., Nakagawa T., Takiguchi Ya., Aotsuka N., Kuwabara Yo., Komiyama N., Terano T., Hirai A. // Circul. J. 2004. Vol. 68. P. 595.
4. Nishimura T., Uehara T., Shimontagata T., Nagata S., Haze K. // Ann. Nucl. Med. 1993. Vol. 7. P. SII-35. doi 10.1007/BF01247365
5. Walther M., Jung Ch.M., Bergmann R., Pietzsch J., Rode K., Fahmy K., Mirtschink P., Stehr S., Heintz A., Wunderlich G., Kraus W., Pietzsch H.-J., Kropp J., Deussen A., Spies H. // Bioconjug. Chem. 2007. Vol. 18. P. 216. doi 10.1021/bc0601222
6. Yamamura N., Magata Y., Arano Y., Kawaguchi T., Ogawa K., Konishi J., Saji H. // Bioconjug. Chem. 1999. Vol. 10. P. 489. doi 10.1021/bc9801528
7. Mach R.H., Kung H.F., Jungwiwattanaporn P., Guo Y.Z. // Int. J. Rad. Appl. Instrum. 1991. Vol. B18. P. 215. doi 10.1016/0969-8051(94)90138-4

8. Jones G., Jr., Elmaleh D.R., Strauss H.W., Fischman A.J. // Nucl. Med. Biol. 1994. Vol. 21. P. 117. doi 10.1016/0969-8051(94)90138-4
9. Mirtschink P., Stehr S.N., Walther M., Pietzsch J., Bergmann R., Pietzsch H.-J., Weichsel J., Pexa A., Dieterich P., Wunderlich G., Binas B., Kropp J., Deussen A. // Nucl. Med. Biol. 2009. Vol. 36. P. 833. doi 10.1016/j.nucmedbio.2009.06.009
10. Mathur A., Mallia M.B., Sarma H.D., Banerjee Sh., Venkatesh M. // J. Label Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53. P. 580. doi 10.1002/jlcr.1784
11. Jung C.M., Kraus W., Leibnitz P., Pietzsch H.-J., Kropp J., Spies H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P. 1219. doi 10.1002/1099-0682(200205)2002:5<1219::AID-EJIC1219>3.0.CO;2-N
12. Lee B.C., Kim D.H., Lee I., Choe Y.S., Chi D.Y., Lee K.-H., Choi Y., Kim B.-T. // J. Med. Chem. 2008. Vol. 51. P. 3630. doi 10.1021/jm800049h
13. Taiwei Ch., Yu Zh., Xinqi L., Yi W., Shaowen H., Xiangyun W. // Appl. Radiat. Isotop. 2004. Vol. 60. P. 845. doi 10.1016/j.apradiso.2004.02.006
14. Lee B.C., Kim D.H., Lee J.H., Sung H.J., Choe Y.S., Chi D.Y., Lee K.-H., Choi Y., Kim B.-T. // Bioconjug. Chem. 2007. Vol. 18. P. 1332. doi 10.1021/bc060299w
15. Tsotakos T., Tsoukalas C., Papadopoulos A., Pelecanou M., Papadopoulos M., Pirmettis I. // Nucl. Med. Biol. 2010. Vol. 37. P. 683 doi 10.1016/j.nucmedbio.2010.04.021
16. Zeng H., Zhang H., Wu X., Chao F., Yu G., Zhang L., Jiang H., Liu H., Hou H., Zhan H., Zhang H., Tian M. // J. Label Compd. Radiopharm. 2013. Vol. 56. P. 1. doi 10.1002/jlcr.2987
17. Тюпина М.Ю., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Гуржий В.В., Сахоненкова А.П. // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 1. С. 110. doi 10.31857/S0044460X22010127; Tyupina M.Yu., Miroslovov A.E., Sidorenko G.V., Gurzhiy V.V., Sakhonenkova A.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 1. P. 69. doi 10.1134/S1070363222010108
18. Miroslovov 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
19. Miroslovov A.E., Polotskii Yu.S., Gurzhiy V.V., Ivanov A.Yu., Lumpov A.A., Tyupina M.Yu., Sidorenko G.V., Tolstoy P.M., Maltsev D.A., Suglobov D.N. // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 7861. doi 10.1021/ic500327s
20. Miroslovov 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

«2+1» Technetium and Rhenium Tricarbonyl Complexes with *N,N'*-Bidentate Ligands and Methyl 11-Isocyanoundecanoate

A. E. Miroslovov^{a,b,c}, A. P. Sakhonenkova^{a,b,c}, M. Yu. Tyupina^{a,c,d,*}, and G. V. Sidorenko^a

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

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

^c Ozersk Technological Institute of the National Research Nuclear University, Ozersk, 456783 Russia

^d St. Petersburg State Pediatric Medical University, St. Petersburg, 194100 Russia

*e-mail: mtupina@mail.ru

Received October 13, 2022 ; revised November 28, 2022 ; accepted November 29, 2022

«2+1» tricarbonyl complexes $[M(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}]\text{ClO}_4$, where $M = \text{Tc}$ or Re and $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -bipyridine (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen), were prepared by reaction of $[M(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{MeOH})]\text{ClO}_4$ with methyl 11-isocyanoundecanoate in methanol. The complexes were isolated and characterized by IR, ^1H NMR spectroscopy and elemental analysis. Stability of the «2+1» tricarbonyl complexes with respect to transchelation with histidine was studied.

Keywords: rhenium, technetium, tricarbonyl complexes, bipyridine, phenanthroline, methyl 11-isocyanoundecanoate