

УДК 541.49:546.719 + 661.8

Л.Н. Мамедова<sup>1</sup>, Г.М. Мамедов<sup>1</sup>, М.М. Агагусейнова<sup>1</sup>, А.К. Серикбаева<sup>2</sup>, К.А. Джумашева<sup>2</sup><sup>1</sup>Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия, Институт химических проблем  
имени акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Азербайджан, г. Баку<sup>2</sup>РГКП «Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга имени Ш. Есенова»,  
Казахстан, г. Актау

\*E-mail: akm\_rgp@mail.ru, r\_alosmanov@rambler.ru,

### Синтез и изучение комплексных соединений рения с о-фенантролином и бензимидазолом

**Аннотация.** Исследованы процессы комплексообразования соединений рения (V) с о-фенантролином и бензимидазолом. Состав и строение полученных соединений доказаны различными физико-химическими методами. По результатам проведенных исследований установлено, что при синтезе фенантролиновых комплексов происходит перегруппировка, обусловленная дегидрогалогенированием и переходом внешнесферного лиганда во внутреннюю сферу комплекса. Состав бензимидазольных комплексов зависит от концентрации HX (X=Cl, Br) в среде. При высоких концентрациях образуются комплексы ониевого типа, при малых концентрациях комплексы с монодентатно координированными лигандами через атом незамещенного азота имидазольного кольца.

**Ключевые слова:** рений, комплексные соединения, фенантролиновые комплексы, синтез.

#### Введение

Координационная химия рения в последние годы получила значительное развитие, вызванное в большей степени интересом к созданию радиофармацевтических препаратов, содержащих  $\beta$ -активные изотопы рения. Было установлено, что комплексные соединения изотопов рения могут успешно применяться для диагностики различных органов человека. Большинство применяемых в радиомедицине комплексов рения являются оксокомплексами, и поэтому большой интерес представляют соединения, содержащие полярную группу Re=O, присоединение которой к молекуле оказывает сильное влияние на свойства и поведение последних. Создание научных основ синтеза и практического использования комплексов рения (V) и определяет актуальность проблемы.

На фоне исследований в области комплексных соединений рения с S- и P- содержащими лигандами [1-4] ощущается некоторый пробел в изучении соединений рения с N – содержащими лигандами.

Данное обстоятельство сыграло существен-

ную роль в постановке настоящего исследования. В качестве азотсодержащих органических лигандов были использованы о-фенантролин и бензимидазол. Выбор этих лигандов связан с наличием в их составе донорных атомов различной природы, а также проявляемые ими фармакологические свойства, что позволяет использовать их в медицине, сельском хозяйстве и некоторых областях промышленности.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали  $H_2[ReOX_3]$ , где X = Cl, Br, полученных нами по методикам, приведенным в [5, 6]. Рений определяли в виде перрената нитрона [7], углерод, водород и азот – на автоматическом анализаторе фирмы «Карло Эрба». ИК-спектры полученных комплексов снимали на спектрометрах «Specord M-80» и «Specord 75-IR», электронные спектры поглощения на приборе «Specord M-40». Спектры ЯМР<sup>1</sup>H снимали на приборах «Bruker-200» и «Bruker-400». Термический анализ проводили на дериватографе Q – 1500 D системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Молярную электропроводность

растворов комплексов определяли кондуктометрическим методом.

**Синтез  $[\text{PhenH}_2][\text{ReOCl}_5]$  (I).** Раствор 1,10-фенантролина в соляной кислоте добавляли к раствору  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$  в  $\text{HCl}$ . Реакция происходит при комнатной температуре и перемешивании в течении 1,0 ч. Выпавший мелкокристаллический осадок светло-коричневого цвета через сутки отфильтровывали, обрабатывали слабым раствором  $\text{HCl}$ , промывали эфиром и сушили при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Найдено, %: Re – 25,01; C – 19,10; H – 1,72; N – 4,03.

Для  $\text{PhenH}_2[\text{ReOCl}_5]$

Вычислено, %: Re – 24,44; C – 18,90; H – 1,58; N – 3,68.

**Синтез  $[\text{PhenH}_2][\text{ReOBr}_5]$  (II).** К раствору оксоброморениевой кислоты в концентрированной  $\text{HBr}$  прибавляли в эквивалентном количестве раствор 1,10-фенантролина в  $\text{HBr}$ . При перемешивании в течении 1,5 ч. завершается выделение осадка в виде мелких кристаллов красноватого цвета. Осадок через сутки отфильтровывали, промывали 5 моль/л  $\text{HBr}$ , бензолом, эфиром и высушивали в термостате при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Найдено, %: Re – 23,68; C – 17,64; H – 1,81; N – 3,22.

Для  $\text{PhenH}_2[\text{ReOBr}_5]$

Вычислено, %: R – 23,22; C – 17,96; H – 1,50; N – 3,49.

**Синтез  $[\text{ReOCl}_3\text{Phen}]$  (III).** В пробирку с двумя отводами помещали 0,5 г  $\text{PhenH}_2[\text{ReOCl}_5]$ . В течении 1,5 ч. через пробирку пропускали сухой аргон и нагревали ее в токе аргона при температуре  $195^\circ\text{C}$ . Затем охлаждали пробирку, не прекращая подачу аргона, до комнатной температуры. После термического разложения (I) окраска вещества меняется на желто-зеленый.

Найдено, %: Re – 38,24; Cl – 21,40; N – 5,74.

Для  $[\text{ReOCl}_3\text{Phen}]$

Вычислено, %: Re – 38,10; Cl – 21,76; N – 5,73.

**Синтез  $[\text{ReOBr}_3\text{Phen}]$  (IV).** В токе аргона, навеску  $\text{PhenH}_2[\text{ReOBr}_5]$  (0,5 г) в пробирке, имеющей две трубки, выдерживали при  $190^\circ\text{C}$  в течение 3,0 ч., затем охлаждали в инертной атмосфере. После дегидрогалогенирования и перегруппировки (II) вещество IV имеет светло-зеленую окраску.

Найдено, %: Re – 29,36; C – 22,85; H – 1,07; N – 5,10.

Для  $[\text{ReOBr}_3\text{Phen}]$

Вычислено, %: Re – 29,94; C – 23,15; H – 1,29; N – 4,50.

**Синтез  $[\text{HL}]_2[\text{ReOCl}_5]$  (V).** К 40 мл. раствора 0,15 ммоль  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$  в  $\text{HCl}$  (8 моль/л) при сильном перемешивании прибавляли 0,46 ммоль бензимидазола. Продолжали перемешивание в течении 24 ч., выпавший осадок желтого цвета отфильтровывали, последовательно промывали  $\text{HCl}$  (30 мл) и гексаном (150 мл). высушивали до постоянной массы над  $\text{KOH}$  в вакуум-эксикаторе.

Найдено, %: Re – 29,97; Cl – 28,31; N – 9,24; C – 27,35; H – 2,38.

Для  $(\text{HL})_2[\text{ReOCl}_5]$

Вычислено, %: Re – 30,14; Cl – 28,73; N – 9,07; C – 27,20; H – 2,27

**Синтез  $[\text{HL}]_2[\text{ReOBr}_5]$  (VI).** К 40 мл. раствора 0,29 ммоль  $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$  в  $\text{HBr}$  (7 моль/л) при интенсивном перемешивании добавляли 0,91 ммоль бензимидазола. После 16 ч. перемешивания выпадал осадок красновато-желтого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали  $\text{HBr}$  (60 мл) гексаном (120 мл). Высушивали над сухим  $\text{KOH}$  в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Найдено, %: Re – 22,02; Br – 46,89; N – 6,56; C – 20,13; H – 1,47.

Для  $(\text{HL})_2[\text{ReOBr}_5]$

Вычислено, %: Re – 22,16; Br – 47,61; N – 6,67; C – 19,99; H – 1,67

**Синтез  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$  (VII).** К 40 мл. раствора 0,15 ммоль  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$  в  $\text{HCl}$  (6 моль/л) при перемешивании добавляли 0,45 ммоль бензимидазола. После 24 ч. перемешивания выпавший осадок светло-болотного цвета отделяли фильтрованием. После очистки 40 мл  $\text{HCl}$  и 30 мл гексаном высушивали над твердым  $\text{KOH}$  в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Найдено, %: Re – 31,80; Cl – 18,24; N – 9,47; C – 29,09; H – 2,81.

Для  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$

Вычислено, %: Re – 32,06; Cl – 18,34; N – 9,64; C – 28,93; H – 2,75

**Синтез  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$  (VIII).** К 40 мл. смеси 0,30 ммоль  $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$  в  $\text{HBr}$  (5 моль/л) при сильном перемешивании добавляли 0,80 ммоль бензимидазола. После 24 ч. перемешивания из реакционной смеси методом фильтрования отделяли выпавший осадок зеленого цвета. Промывали 5 моль/л  $\text{HBr}$  (70 мл) и гексаном (120 мл), сушили над сухим  $\text{KOH}$  в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

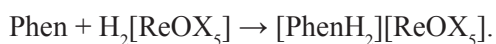
Найдено, %: Re – 25,89; Br – 33,65; N – 7,76; C – 23,60; H – 2,20.

Для  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$

Вычислено, %: Re – 26,07; Br – 33,60; N – 7,84; C – 23,52; H – 2,24.

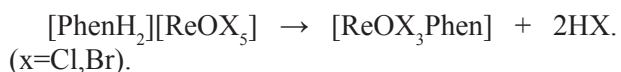
### Результаты и их обсуждение

Взаимодействием раствора оксохлорорениевой кислоты в соляной кислоте с эквивалентным количеством солянокислого раствора о-фенантролина выделено соединение  $[\text{PhenH}_2][\text{ReOCl}_5]$  - (I). Комплекс  $[\text{PhenH}_2][\text{ReOBr}_5]$  - (II) получен при добавлении раствора о-фенантролина в HBr к раствору оксоброморениевой кислоты в бромистоводородной кислоте. Оксохлоро- и оксоброморенаты о-фенантролина осаждались в виде мелких кристаллов, имеющих светло-коричневую (I) и красноватую (II) окраску.



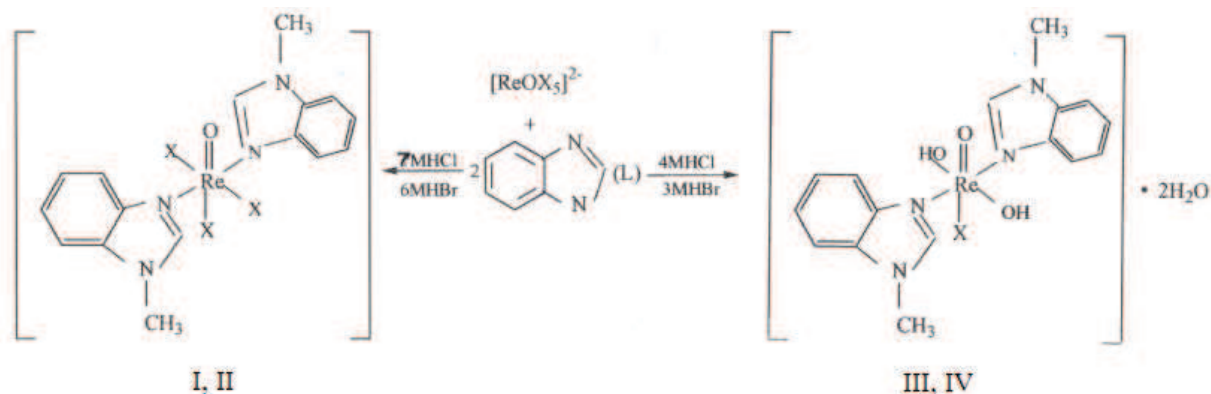
Указанные формулы были приписаны на основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. Так, на ИК-спектрах соединений I и II имеются широкие полосы поглощения в области 3300-3340  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы характерны для протонированных атомов азота в гетероцикле и подтверждают образование внешнесферного катиона  $[\text{PhenH}_2]^{2+}$ .

На кривых нагревания соединений I и II разложение сопровождается двумя эндотермическими эффектами – при 84 и 186 $^{\circ}\text{C}$  для  $[\text{PhenH}_2][\text{ReOCl}_5]$  и 87, 188 $^{\circ}\text{C}$  для  $[\text{PhenH}_2][\text{ReOBr}_5]$ . Первый эндотермический эффект соответствует удалению кристаллизационной воды, второй связан с дегидрогалогенированием. С целью получения веществ, образующихся после удаления HX ( $\text{x}=\text{Cl}, \text{Br}$ ), соединения I и II подвергали термическому воздействию в инертной атмосфере. Нагреванием при температурах несколько выше (190-195 $^{\circ}\text{C}$ ) вторых эндотермических эффектов были получены соединения состава  $[\text{ReOCl}_3\text{Phen}]$  - (III) и  $[\text{ReOBr}_3\text{Phen}]$  - (IV). При нагревании происходит дегидрогалогенирование и переход лиганда из внешней сферы во внутреннюю сферу комплекса, а цвет веществ меняется на желто-зеленый (III) и светло-зеленый (IV). Реакция протекает по схеме:



В подтверждение данной схемы термического разложения с выделением двух молекул галоидводорода и вхождения молекулы о-фенантролина во внутреннюю сферу атома комплексообразователя говорят данные элементного анализа и сравнительное изучение ИК-спектров исходных и полученных соединений. В ИК-спектрах соединений III и IV исчезают полосы поглощения в области 3300-3340  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием протонированных атомов азота гетероцикла во внешнесферном катионе  $[\text{PhenH}_2]^{2+}$  соединений I и II. Интенсивная полоса в области 848  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями свободного о-фенантролина, в ИК-спектрах соединений III, IV расщепляется на две полосы: - менее интенсивную при 848  $\text{см}^{-1}$  и малоинтенсивные при 843  $\text{см}^{-1}$  (III) и 840  $\text{см}^{-1}$  (IV), что является подтверждением вхождения молекулы фенантролина во внутреннюю координационную сферу атома рения (V). Изменения интенсивностей и смещение полос поглощения на электронных спектрах соединений III-IV относительно I-II в видимой и ближней УФ-областях, характеризующих хромофорную систему фенантролина, указывают на переход молекулы фенантролина из внешней сферы (I и II) во внутреннюю сферу атома комплексообразователя (III и IV). Полоса при 19050  $\text{см}^{-1}$  расщепляется на две полосы с значительным гиперхромным сдвигом при 23500 и 22500  $\text{см}^{-1}$ , а для длинноволновой полосы поглощения в области 12020  $\text{см}^{-1}$  наблюдается гипсохромный сдвиг (D550  $\text{см}^{-1}$ ). На основании изложенного и с учетом того, что комплексные анионы  $[\text{MeOX}_5]^{2-}$  ( $\text{x}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) имеют конфигурацию сплюсненного октаэдра (A), соединения III и IV могут быть обозначены одной из двух возможных структурных формул (B или C) изображенных ниже:

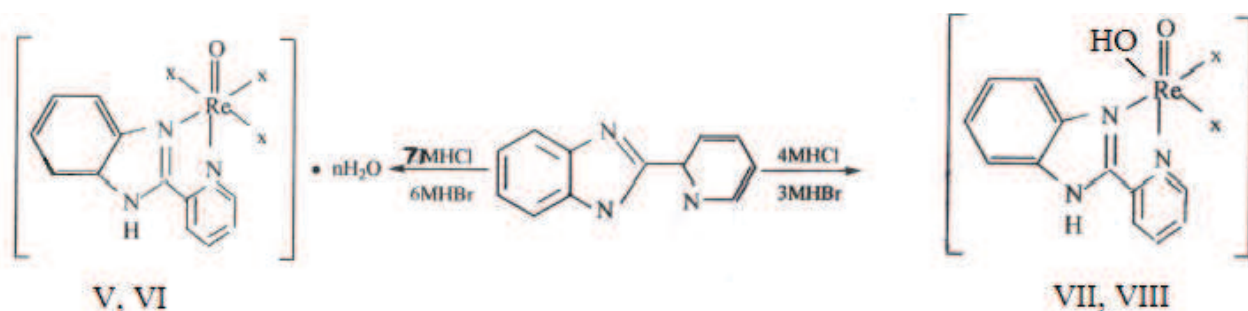
При взаимодействии исходных соединений рения с бензимидазолом в соответствующих растворах HX ( $\text{x} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) тип получаемых комплексов зависит от концентрации HX. Так, при прибавлении бензимидазола к растворам  $\text{H}_2[\text{ReOX}_3]$  в 8 моль/л HCl и 7 моль/л HBr соответственно, нами получены соединения состава  $(\text{HL})_2[\text{ReOCl}_5]$  – (V) и  $(\text{HL})_2[\text{ReOBr}_5]$  – (VI) (L – бензимидазол). Это мелкокристаллические вещества желтого (V) и красновато-желтого (VI) цветов, слабо растворяющиеся в полярных и нерастворимые в неполярных органических растворителях.



Данные элементного анализа и измерений молярной электропроводности соединений V и VI указывают на образование ониевого комплекса. Наряду с характеристичными полосами имидазола в ИК – спектрах этих соединений появляются полосы при  $1000-1010\text{см}^{-1}$  обусловленные валентными колебаниями  $\nu$  ( $\text{Re}=\text{O}$ ) ониевого комплекса. Полосы характеристичные для протонированного бензимидазола  $\delta$  ( $\text{NH}^+$ ) появляются в области  $1600-1610\text{ см}^{-1}$ . Уширенный синглет в ПМР-спектрах соединений V и VI при 7,2 М.Д. соответствует двум NH-группам.

При использовании растворов  $\text{H}_2[\text{ReOX}_5]$  в кислотах с концентрациями 6 моль/л  $\text{HCl}$  и 5

моль/л  $\text{HBr}$  соответственно нами получены соединения состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$  – (VII) и  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$  – (VIII). Образование указанных комплексов подтверждается данными измерений молярной электропроводности. Полосы поглощения характеристичные для протонированного атома азота гетероцикла во внешнесферном катионе в ИК-спектрах соединений VII и VIII исчезают. Полоса при  $441\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниями связи  $\nu(\text{Re}-\text{N})$ , а полоса поглощения при  $951-953\text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями связи  $\text{Re}=\text{O}$  в комплексах в которых молекулы бензимидазола координированы к кислороду ренильной группы в транс-положении:



### Заключение

По совокупным результатам проведенных исследований установлено:

- при синтезе фенантролиновых комплексов и нагревании их в инертной атмосфере происходит перегруппировка, обусловленная дегидрогалогенированием и переходом внешнесферного лиганда во внутреннюю сферу комплекса;
- состав бензимидазольных комплексов зависит от концентрации  $\text{HX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) в среде. При высоких концентрациях образуются комплексы ониевого типа, при малых концентрациях ком-

плексы с монодентатно координированными лигандами через атом незамещенного азота имидазольного кольца.

### Литература

- 1 Hanack M., Kamenzin S., Kamentin C., Subramanian L.R. Synthesis and properties of axially disubstituted monomeric and oligomeric phthalocyaninato ruthenium(II) compounds // Synthetic Metals. – 2000. – V. 110. – №2. – P. 93-103.
- 2 Оспанова Л.К., Оспанов Х.К., Шабикина Г.Х., Хачатурова Т.Г. Синтез и физико-химиче-



ское исследование свойств комплексов рения (V) с унитиолом // Журн. неорган. химии. – 1990. – Вып. 35. – №10. – С. 2564-2568.

3 Аминджанов А.А., Курбанов Н.М., Котегов К.В. О взаимодействии триазольных комплексов рения (V) с некоторыми органическими растворителями // Журн. неорган. химии. – 1992. – Вып. 37. – №1. – С.126-131.

4 Джаббарова Н.Э., Агагусейнова М.М. Координационные соединения переходных металлов в катализе (монография). – 2006. – 86 с.

5 Дудник А.С., Иванов А.В., Томилова Л.Г.,

Зефиоров Н.С. Синтез и исследование фталоцианиновых комплексов рутения // Коорд. Химия. – 2004. – Т. 30. – №2. – С. 120-128.

6 Koolhaas G.I., Driessen W.L., Reedik I. et. al. Spectral analysis of complex compounds of rhenium. // Inorg. Chem. – 1996. – Vol. 35. – P. 1509-1516.

7 Rihter B.D., Kenney M.S., Ford W.E., Rodgers A.I. Photoproperties of alkoxy-substituted phthalocyanines with deep-red optical absorbance. // I. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 112. – №22. – P. 8064-8010.

Мамедова Л.Н., Мамедов Г.М., Агагусейнова М.М., Серікбаева А.Қ., Жұмашева К.

#### **Ренийдің о-фенантролин және бензимидазолмен комплексті қосылыстарын синтездеу және зерттеу**

Рений (V)-тің о-фенантролин және бензимидазолмен комплекс түзу процесі зерттелген. Алынған қосылыстардың құрамы мен құрылымы әртүрлі физикалық-химиялық талдау әдістерімен дәлелденген. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде, фенантролинді комплекстерді синтездеуде дегидрогелогендену мен сыртқы сферадағы лиганданың ішкі сфераға ауысуы арқылы қайта топтасу жүретіні анықталды. Бензимидазолді комплекстің құрамы ортадағы HX (X=Cl, Br) концентрациясына тәуелді. Жоғарғы концентрацияда оңийлі типті комплекс, ал аз концентрацияда имидазолді сақинаның алмаспаған азот атомы арқылы монодентантты координирленген лигандалы комплекстер түзіледі.

**Түйін сөздер:** рений, комплексті қосылыстар, фенантролинді комплекстер, синтез.

Mamedova L.N., Mamedov G.M., Agaguseinova M.M., Serikbayeva A.K., Zhumasheva K.

#### **Synthesis and studying of complex connections of rhenium with o-fenantroline and benzimidazol**

Processes of a complex formation of rhenium (V) compounds with o-fenantroline and benzimidazol were investigated. The composition and a structure of the received compounds were proved by various physical and chemical methods. By results of the carried-out researches it was established that at synthesis of fenantroline complexes there is a regrouping caused by a dehydrohalogenation and transition of outer spherical ligand in the internal sphere of a complex. The composition of benzimidazole complexes depends on the concentration of HX (X = Cl, Br) in the medium. At high concentrations there are complexes of onium-type, at low concentrations of complexes - with monodentate ligands coordinated via the nitrogen atom is unsubstituted imidazole ring.

**Keywords:** rhenium, complex compounds, phenanthroline complex, synthesis.