

К.О. Пілецька, О.В. Штеменко

СИНТЕЗ І БУДОВА ТРИКАРБОНІЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ РЕНІЮ(I) З 4-МЕТИЛ-2,2'-БІПІРИДИН-4'-КАРБОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Розроблено метод синтезу та синтезовано новий трикарбонільний комплекс ренію(I) з 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбоною кислотою. Будову одержаної комплексної сполуки досліджено за допомогою ІЧ спектrometerії, та рентгеноструктурного аналізу. В ІЧ спектрі присутні смуги асиметричних і симетричних валентних коливань CO, що свідчить про наявність ядра $fac-[Re(CO)_3]^+$ у новій сполуці. Рентгеноструктурний аналіз на монокристалі показав, що у комплексі $[Re(CO)_3MebruCOO]_3$ присутні три ядра $fac-[Re(CO)_3]$, а 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбонова кислота виступає як тридентатний місточковий ліганд, що поєднує ці ядра. Координація ліганду з атомом Ренію одного ядра відбувається через два атоми Нітрогену, а з Re(I) другого ядра через карбоксильну групу. Крім того, встановлені довжини зв'язків і кути у молекулі $[Re(CO)_3MebruCOO]_3$.

Ключові слова: реній, карбоніл, комплекс, 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбонова кислота, рентгеноструктурний аналіз.

Вступ

Детальний огляд літературних даних про трикарбонільні комплекси ренію(I), які володіють люмінесцентними властивостями, показує, що більшість з цих сполук мають у своєму складі біпіридин (bpu), його похідні або подібні до нього діімінові ліганди [1]. Трикарбонільні комплекси ренію, що містять хромофорні ліганди показують чудові люмінесцентні властивості для потенційного біологічного застосування у якості біомаркерів. Більшість люмінесцентних трикарбонільних комплексів ренію характеризуються великим зсувом Стокса: при УФ збудженні близько 320–400 нм, фосфоресцентні випромінювання знаходяться у видимому діапазоні спектру від зеленого до помаранчевого (500–600 нм). Що стосується квантових виходів, то для трикарбонільних комплексів ренію є типовими значення 0,1–10% [2], а також дуже високий коефіцієнт корисної дії до 80% [3]. Більшість комплексів ренію демонструють тривалий час життя випромінювання за кімнатної температури, як правило, у діапазоні від 100 нс до 1 мкс [1]. Крім того ядро $fac-[Re(CO)_3]$ є кінетично стабільним, і нетоксичними для біологічних систем [4].

Завдяки зазначеним вище перевагам актуальність дослідження цих сполук не викликає сумнівів. Для наших досліджень як ліганд ми обрали 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбонову кислоту, що є похідною речовиною від біпіри-

дину. Цей ліганд має три потенційні сайти зв'язування: два атоми Нітрогену та карбоксильну групу, що робить його цікавим з точки зору координаційної хімії. У якості вихідного ренієвого комплексу ми обрали триакватрикарбонілреній(I) бромід $[Re(CO)_3(H_2O)_3]Br$, через те що він має три лабільні молекули води, які легко можуть бути заміщені іншими лігандами.

Експериментальна частина

Для наших досліджень у якості ліганду ми обрали 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбонову кислоту (рис. 1), синтез якої виконували за відомою методикою [5]. Наявність вільної карбоксильної групи у цього ліганду дозволяє приєднувати до неї біомолекули за допомогою пептидного синтезу.

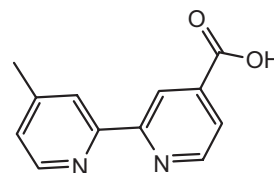


Рис. 1. Будова 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбоною кислоти

У якості вихідного ренієвого комплексу ми обрали триакватрикарбонілреній(I) бромід $[Re(CO)_3(H_2O)_3]Br$, через те що він має три лабільні молекули води які легко можуть бути заміщені іншими лігандами. Синтез вихідного ренієвого комплексу здійснювали за модифіко-

ваною методикою [6].

Синтез нової комплексної сполуки здійснювали за наступною методикою відповідно до схеми.

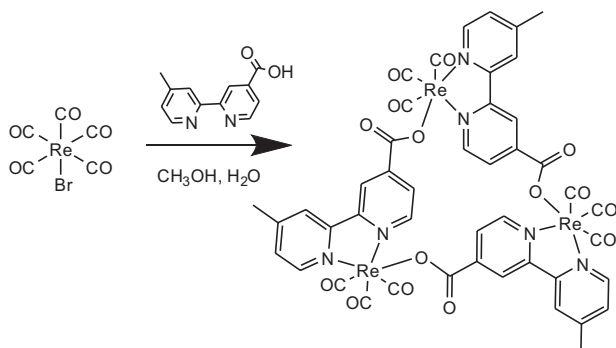


Схема. Взаємодія $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$ з 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбоною кислотою

До круглодонної колби поміщали 0,07 г $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$ та розчиняли у 10 мл CH_3OH . Після цього до розчину додавали 0,055 г 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбонової кислоти, що була розчинена у 10 мл H_2O . Реакційну суміш, що одержали, нагрівали протягом 4 год у інертній атмосфері за температури 80°C зі зворотним холодильником. Після цього реакційну суміш охолоджували та залишали на добу для утворення осаду. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою і гексаном і висушували під вакуумом. Нову сполуку одержали у вигляді помаранчевого порошку з виходом 74%. Нова комплексна сполука розчинна у дихлорметані і нерозчинна у воді та неполярних розчинниках. Шляхом висалювання гексаном з насиченого розчину комплексу у суміші дихлорметан/метанол, ми одержали монокристал нової комплексної сполуки.

ІЧ-спектри в області $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ записували за допомогою Фур'є-спектрометра ФСМ 1201 з застосуванням стандартної методики пресування речовини з калій бромідом.

Рентгеноструктурний аналіз

Параметри елементарних комірок і інтенсивності рефлексів для нової комплексної сполуки виміряні за температури 106 К на дифрактометрі Bruker CCD APEX з використанням монохроматичного MoK_α -випромінювання ($\lambda=0,71073\text{ \AA}$). Дифракційний експеримент зібрано шляхом j -сканування з кроком $0,5^\circ$ і тривалістю експозиції кадру 2 с. Кадри були інтегровані з пакетом Bruker AXS SAINT Software, дані були скориговані для абсорбції з використанням програми SADABS в тому ж пакеті програмного забезпечення. Структури були вирішені і уточнені за допомогою X-SEED.

Поправки на поглинання вводилися з ура-

хуванням форми кристалу після індексування граней за допомогою програм X-RED і X-SHAPE. Кристалічні структури розшифровані прямим методом і уточнені повноматричним МНК (метод найменших квадратів) за допомогою програм SHELXS86 і SHELXL97 [7], інкорпорованих в оболонці WinGX 1.70.01 [8].

Результати досліджень та їх обговорення

Нову комплексну сполуку проаналізували за допомогою ІЧ спектроскопії. В ІЧ-спектрі присутні смуги 2020 та 1895 см^{-1} , що відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням CO , вказують на присутність ядра $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ у новій сполуці [9]. Проте у спектрі відсутня смуга в області 1700 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням карбоксильної групи. Це свідчить про те, що у новій сполуці відсутня вільна карбоксильна група.

Основні параметри дослідження будови комплексу за допомогою рентгеноструктурного аналізу наведені у табл. 1.

За даними рентгеноструктурного аналізу комплексна сполука $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{MebrucOO}]_3$ (рис. 2) має молекулярну будову, де атом Ренію має трохи викривлене октаедричне оточення лігандами, а саме три карбонільні групи, що знаходяться у *fac*-конфігурації відносно $\text{Re}(\text{I})$, два нітрогени бідентантного органічного ліганду ($\text{Re}\text{--N}$ 2,119(5)–2,184(4) \AA) та O атом карбоксильної групи сусіднього ліганду ($\text{Re}\text{--O}$ 2,141(3)–

Таблиця 1
Кристаліграфічні дані та деталі розшифровки структури комплексу $\text{K15} [\text{Re}(\text{CO})_3\text{MebrucOO}]_3$

Параметр	Показник
Брутто-формула	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{ClN}_6\text{O}_{18,5}\text{Re}_3$
M_r	1590,91
T (K)	106
Розміри кристалу, мм	0,13×0,10×0,09
Z	2
a (Å)	11,3089 (2)
b (Å)	12,6458 (3)
c (Å)	20,8601 (4)
α (°)	103,652 (2)
β (°)	96,721 (2)
γ (°)	107,571 (2)
V (Å ³)	2705,98 (10)
μ $\text{Mo}\text{--K}\alpha$ (mm ⁻¹)	13,96
$D_{\text{розра}}$ (г/см ³)	1,953
θ_{max} (°)	74,2
Рефлекси:	
Виміряні	36191
Незалежні	10752
R_{int}	0,043
Число параметрів	672
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,034; 0,090; 1,04
Δc_{max} , Δc_{min} (eÅ ⁻³)	2,47; -1,41

2,149(4) Å) (табл. 2). CO ліганди координовані майже лінійно, валентні кути O–C–Re знаходяться в межах 175,6(3)–179,4(5)⁰. Кути між CO зв'язками C–Re–C знаходяться в межах 84,4(2)–88,5(3)⁰, тобто близькі до ідеальних значень, тоді як цис-екваторіальні гострі кути [N–Re–N] складають 74,6(2), 75,2(2) та 74,9(2).

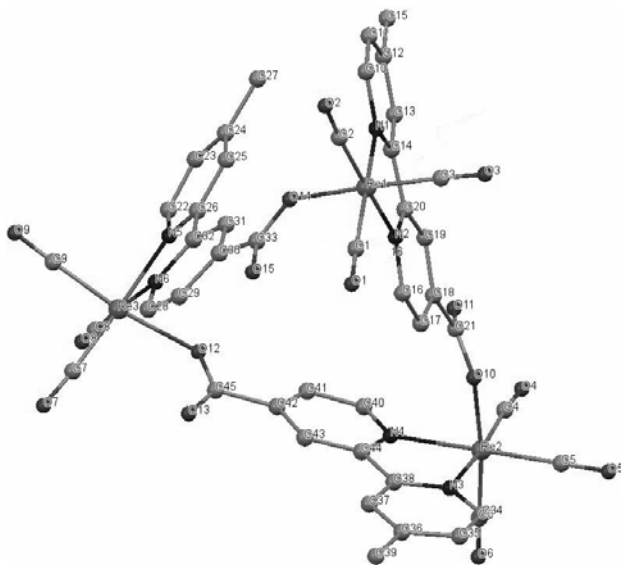


Рис. 2. Структура комплексу [Re(CO)₃MebpyCOO]₃

Висновки

Розроблено методику синтезу та синтезовано нову комплексну сполуку [Re(CO)₃MebpyCOO]₃, що має вигляд помаранчевого порошку. В результаті дослідження будови встановлено, що новий комплекс становить собою триядерну структуру, де сусідні *fac*-[Re(CO)₃] ядра поєднані між собою за рахунок місточкового ліганду 4-метил-2,2'-біпіридин-4'-карбоної кислоти. Координація ліганду з одним атомом Ренію відбувається через два атоми Нітрогену, а з іншим через карбоксильну групу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kirgan R.A., Sullivan B.P., Rillema D.P. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Rhenium // Top. Curr. Chem. – 2007. – Vol.281. – P.45-100.
2. Zhao Q., Huang C., Li F. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol.40. – № 5. – P.2508-2524.
3. Photophysical, Spectroscopic, and Computational Studies of a Series of Re(I) Tricarbonyl Complexes Containing 2,6-Dimethylphenylisocyanide and 5- and 6-Derivatized Phenanthroline Ligands / Villegas J.M., Stoyanov S.R., Huang W., Rillema D.P. // Inorg. Chem. – 2005. – Vol.44. – № 7. – P.2297-2309.
4. Hartwig J.F. Organotransition Metal Chemistry – From Bonding to Catalysis. – California : University Science Books, Mill Valley, 2010. – 1160 p.

Таблиця 2

Деякі довжини зв'язків та величини кутів для [Re(CO)₃MebpyCOO]₃

Зв'язок, Å					
Re1–C1	1,954(7)	Re2–C4	1,927(6)	Re3–C7	1,932(7)
Re1–C2	1,924(6)	Re2–C5	1,928(6)	Re3–C8	1,929(5)
Re1–C3	1,926(7)	Re2–C6	1,914(6)	Re3–C9	1,912(7)
Re1–N1	2,119(5)	Re2–N3	2,176(4)	Re3–N5	2,169(5)
Re1–N2	2,184(4)	Re2–N4	2,178(5)	Re3–N6	2,170(3)
Re1–O14	2,149(4)	Re2–O10	2,141(3)	Re3–O12	2,146(4)
Кут, °					
N1–Re1–N2	74,6(2)	N3–Re2–N4	75,2(2)	N5–Re3–N6	74,9(2)
C1–Re1–O14	97,6(2)	C4–Re2–O10	96,8(2)	C7–Re3–O12	99,1(2)
C2–Re1–O14	100,0(2)	C5–Re2–O10	97,9(2)	C8–Re3–O12	94,3(2)
C3–Re1–O14	171,4(2)	C6–Re2–O10	172,8(2)	C9–Re3–O12	172,0(2)
C1–Re1–C2	86,7(3)	C4–Re2–C5	84,4(2)	C7–Re3–C8	88,2(3)
C1–Re1–C3	86,9(3)	C4–Re2–C6	88,3(3)	C7–Re3–C9	88,5(3)
C2–Re1–C3	87,6(3)	C5–Re2–C6	87,6(2)	C8–Re3–C9	88,3(3)
C1–Re1–N1	172,5(2)	C4–Re2–N3	174,2(2)	C7–Re3–N5	173,2(2)
C2–Re1–N1	100,0(2)	C5–Re2–N3	99,5(2)	C8–Re3–N5	98,2(2)
C3–Re1–N1	96,6(2)	C6–Re2–N3	96,2(2)	C9–Re3–N5	89,4(2)
C1–Re1–N2	98,7(2)	C4–Re2–N4	100,7(2)	C7–Re3–N6	98,9(2)
C2–Re1–N2	174,4(2)	C5–Re2–N4	174,2(2)	C8–Re3–N6	171,7(2)
C3–Re1–N2	94,3(2)	C6–Re2–N4	95,4(2)	C9–Re3–N6	96,0(2)
N1–Re1–O14	78,1(2)	N3–Re2–O10	78,4(2)	N5–Re3–O12	82,8(2)
N2–Re1–O14	77,8(2)	N4–Re2–O10	78,7(1)	N6–Re3–O12	80,5(2)

5. *Interfacial* Electron Transfer Dynamics of Two Newly Synthesized Catecholate Bound Ru^{II} Polypyridyl-Based Sensitizers on TiO₂ Nanoparticle Surface – A Femtosecond Pump Probe Spectroscopic Study / Banerjee T., Rawalekar S., Das A., Ghosh H.N. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol.2011. – № 27. – P.4187-4197.

6. *A convenient* synthesis, chemical characterization and reactivity of [Re(CO)₃(H₂O)₃]Br: the crystal and molecular structure of [Re(CO)₃(CH₃CN)₂Br] / Lazarova N., James S., Babich J., Zubieta J. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – Vol.7. – P.1023-1026.

7. *Sheldrick G.M.* A short history of SHELX // *Acta Cryst.* – 2008. – Vol. A64. P.112-122.

8. *Farrugia L.J.* WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Cryst.* – 1999. – Vol.32. – P.837-838.

9. *Stuart B.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, West Sussex, England, 2004. – 244 p.

Надійшла до редакції 10.12.2016

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRICARBONYL RHENIUM(I) COMPLEX WITH 4-METHYL-2,2'-BIPYRIDYN-4'-CARBOXYLIC ACID

K.O. Piletska, A.V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The method of synthesis was developed and new tricarbonyl rhenium(I) complex with 4-methyl-2,2'-bipyridyn-4'-carboxylic acid was synthesized. The structure of the obtained complex compound was investigated by infrared spectroscopy and X-ray analysis. There are bands of asymmetric and symmetric stretching vibration of CO in the IR spectrum which indicates that the fac-[Re(CO)₃]⁺ core is present in a new compound. The X-ray single crystal analysis showed that the complex [Re(CO)₃MebpyCOO]₃ has three fac-[Re(CO)₃] cores; 4-methyl-2,2'-bipyridyn-4'-carboxylic acid is a tridentate bridging ligand that combines these core. The ligand coordinates to rhenium atom in the first core by two nitrogen atoms, the coordination with Re(I) of the second core occurs via a carboxyl group. The bond lengths and angles in the molecule [Re(CO)₃MebpyCOO]₃ were determined too.

Keywords: rhenium; carbonyl; complex; 4-methyl-2,2'-bipyridyn-4'-carboxylic acid; X-ray analysis.

REFERENCES

1. Kirgan R.A., Sullivan B.P., Rillema D.P. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: rhenium. *Topics in Current Chemistry*, 2007, vol. 281, pp. 45-100.

2. Zhao Q., Huang C., Li F. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging. *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, no. 5, pp. 2508-2524.

3. Villegas J.M., Stoyanov S.R., Huang W., Rillema D.P. Photophysical, spectroscopic, and computational studies of a series of Re(I) tricarbonyl complexes containing 2,6-dimethylphenylisocyanide and 5- and 6-derivatized phenanthroline ligands. *Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 44, no. 7, pp. 2297-2309.

4. Hartwig J.F., *Organotransition metal chemistry – from bonding to catalysis*. University Science Books, Mill Valley, California, 2010. 1160 p.

5. Banerjee T., Rawalekar S., Das A., Ghosh H.N. Interfacial electron transfer dynamics of two newly synthesized catecholate bound Ru^{II} polypyridyl-based sensitizers on TiO₂ nanoparticle surface – a femtosecond pump probe spectroscopic study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 2011, no. 27, pp. 4187-4197.

6. Lazarova N., James S., Babich J., Zubieta J. A convenient synthesis, chemical characterization and reactivity of [Re(CO)₃(H₂O)₃]Br: the crystal and molecular structure of [Re(CO)₃(CH₃CN)₂Br]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, vol. 7, pp. 1023-1026.

7. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 2008, vol. A64, pp. 112-122.

8. Farrugia L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, vol. 32, pp. 837-838.

9. Stuart B., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Ltd., 2004. 244 p.