

УДК: 546.719:54-386

О. В. Величко, О. А. Голіченко, О. В. ШтеменкоДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8,
м. Дніпро, 49005, Україна
email: lenavelichko87@gmail.com**КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ДИРЕНІЮ(III) З ІМІДАЗОЛОМ
ТА БЕНЗІМІДАЗОЛОМ**

У роботі досліджено взаємодію $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та транс-тетрахлориди- μ -алкілкарбоксилатів диренію(III) із представниками класу азолів – імідазолом та бензімідазолом за різних умов. Розроблено методики синтезу цис- $[\text{Re}_2(\text{X})_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ (X – імідазол, бензімідазол) у середовищі електронодонорного органічного розчинника при нагріванні в інертній атмосфері. Як вихідні сполуки використано $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та обрані азолі у мольному співвідношенні 1 : 10. Показано, що реакція між низкою транс-тетрахлориди- μ -алкілкарбоксилатів диренію(III) та азолами у недонорному розчиннику в інертній атмосфері приводить до утворення комплексних сполук загальної формули $(\text{XH})_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, в яких вказані азолі виступають як катіони. Цільові речовини синтезовані, виділені в індивідуальному стані, досліджені їх спектральні властивості. Методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії на ^1H та ^{13}C , кондуктометрії та електронної абсорбційної спектроскопії підтверджені склад та будова одержаних речовин.

Ключові слова: кластер, реній, імідазол, бензімідазол, комплексні сполуки

Імідазол (Im) та його похідні є структурними фрагментами деяких ферментів, амінокислот, алкалоїдів та лікарських препаратів. Починаючи з 50-х років ХХ ст. хімія імідазолу отримала розвиток після синтезу антибіотику – 2-нітроімідазолу і нової амінокислоти – ізогістидину [1]. На сьогоднішній день доведена участь похідних імідазолу у метаболізмі людини, зокрема у біосинтезі природних пуринових компонентів РНК і ДНК [2]. Це відкриває шлях для синтезу на основі похідних азолів їх антиметаболітів, які за біотрансформації можуть затримувати біосинтез і тим самим пригнічувати ріст злоякісних пухлин [3]. Бензімідазол (Benzim) є однією з найзастосованіших сполук в медичній хімії для синтезу різноманітних похідних завдяки широкому спектру дій, включаючи анагетичну, протидіабетичну, протизапальну, протипухлинну та протівірусну активності [4].

Також було показано, що імідазол та його похідні здатні координуватися до атомів металів різними способами: моноаксіально, цис- і транс-присєднання через піридиновий атом Нітрогену імідазольного кільця [5], що розширює координаційні можливості цих лігандів.

У зв'язку із вищеописаним, дослідження взаємодії представників класу азолів та сполук диренію(III), які за низької токсичності проявляють потужну біологічну активність [6], є досить актуальним.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як вихідну речовину для дослідження взаємодії з азолами використовували тетра-*n*-бутиламоній октахлоридиренат(III), який вже має у своєму складі клас-

терний фрагмент Re_2^{6+} та характеризується високою розчинністю в органічних розчинниках [7]. Крім того, екваторіально розташовані галогенідні ліганди у цій сполуці достатньо рухливі і можуть легко замінюватись на інші ліганди [8].

Як ліганди було обрано імідазол (99,0% «Синбіас») та бензімідазол (98,0% Acros Organics), які розчинні у полярних розчинниках та нерозчинні у неполярних (бензолі, CCl_4). Для проведення взаємодії між вихідними сполуками, вказані азоли використовували у вигляді їх гідрохлоридів, що є необхідною умовою для підтримки кислотності реакційного середовища і попередження гідролізу вихідного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та продукту реакції [9].

Електронні спектри поглинання (ЕСП) реєстрували у діапазоні 25000–10000 cm^{-1} на спектрофотометрі Specord M 40. ІЧ-спектри записували у діапазоні 4000–400 cm^{-1} в таблетках KBr на Фур'є-спектрофотометрі ФСМ 1201. Спектри протонного магнітного резонансу зафіксували за допомогою Varian VXR-400 у розчиннику DMCOd_6 . Елементний аналіз проведений за методикою [10] для визначення вмісту Ренію та за реакцією з аргентум(I) хлоридом – для визначення вмісту Хлору [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для дослідження взаємодії між вихідними сполуками наважку $\text{Im} \cdot \text{HCl}$ масою 0,1 г ($9,56 \cdot 10^{-4}$ моль) вносили у колбу, розчиняли у 30 мл CH_3CN , потім додавали наважку $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ масою 0,1 г ($8,76 \cdot 10^{-5}$ моль) і одержаний розчин кип'ятили в атмосфері аргону протягом 10 год.

Після охолодження реакційного розчину, реєстрували його ЕСП у видимій області. Так, у ЕСП цього розчину спостерігали максимум поглинання при $\approx 14900 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про початок взаємодії вихідних речовин (максимум поглинання вихідного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ становить $\approx 14700 \text{ cm}^{-1}$ [8,12]). При подальшій взаємодії протягом 15 год, у спектральній картині реакційного розчину спостерігався поступовий зсув цього максимуму поглинання у більш короткохвильову область з одночасним зменшенням оптичної густини та появою піку при $\approx 16670 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1), що вказує на утворення у реакційному розчині продукту взаємодії вихідних сполук [13,14].

Після проведення реакції протягом 25 год (рис. 1) у спектральній картині спостерігається лише один максимум при $\approx 16670 \text{ cm}^{-1}$. Така зміна у ЕСП свідчить про заміну екваторіально розташованих атомів Хлору у молекулі $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ на імідазольні залишки в екваторіальні положення кластерного фрагменту Re_2^{6+} . Можливість такого перетворення підтверджується літературними даними [15] згідно з якими, сполуки, що містять екваторіальні нітрогенвмісні ліганди мають максимум поглинання у більш високочастотній області (18000 – 17120 cm^{-1}), ніж тетрахлороди- μ -алкілкарбоксилати диренію(III) [13, 14]. Це може бути аргументом на користь утворення координаційної сполуки, в якій координаційні місця навколо кластера Re_2^{6+} займає імідазол.

В умовах проведення реакції наявність електроннодонорного ацетонітрилу сприяє приєднанню молекул CH_3CN у аксіальні положення кластера Re_2^{6+} і утворенню комплексної сполуки саме з цис-розташуванням галогенідних і імідазольних лігандів [14].

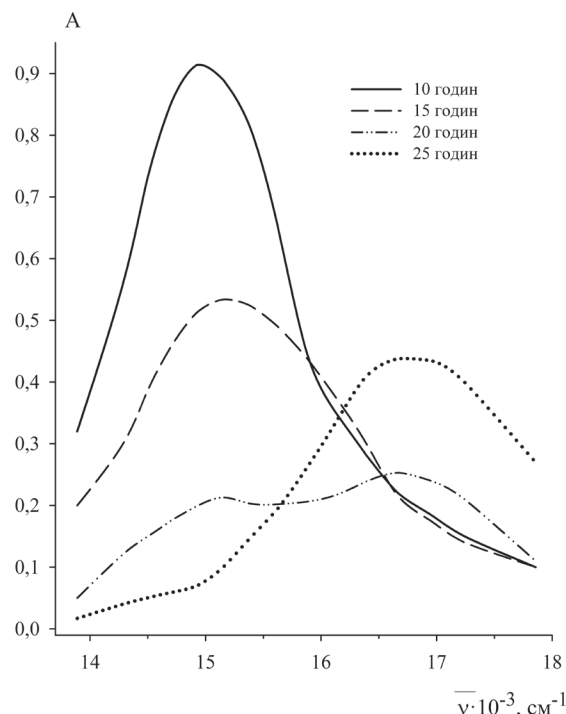


Рис. 1. ЕСП реакційного розчину $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та Im в CH_3CN у часі.

Fig. 1. EAS of reaction solution $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ and Im in CH_3CN in time.

Після випаровування розчинника, утворений осад був перекристалізований спочатку з ІПС для очищення від вихідного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, а потім кілька разів – в охолодженій суміші ІПС та дихлорметану (1:10) для очищення від непрореагованого імідазолу. Вихід склав 67%. (речовина I)

Синтез сполуки з $\text{Benzim} \cdot \text{HCl}$ проводили аналогічним чином: мольне співвідношення між вихідними сполуками також складало 1:10 на користь Benzim гідрохлориду. Реакцію проводили протягом 30 год в інертній атмосфері. Після охолодження і випаровування реакційного розчину, твердий продукт очищали від непрореагованого $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ шляхом перекристалізації з ІПС, а від вихідного Benzim – у дихлорметані та 1,2-дихлоретані. Вихід цільової сполуки склав 75%. (речовина II)

У видимій області ЕСП ацетонітрильних розчинів комплексів I та II (рис. 2 а, б) також спостерігається збереження єдиного максимуму поглинання при $\approx 16670 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про стійкість конфігурації з цис-розташуванням хлоридних та азольних лігандів в утворених сполуках. Додатковим підтвердженням цього є значення молярного коефіцієнту абсорбції максимуму поглинання, який дорівнює $\approx 461 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ (рис. 2), що відповідає аналогічним величинам для цис-тетрахлориди- μ -алкілкабоксилатів диренію(III) [14].

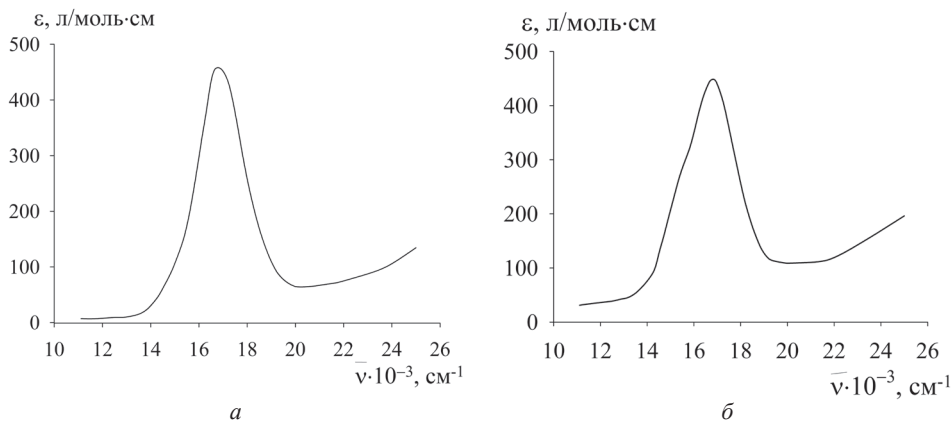


Рис. 2. ЕСП розчинів **I** (а) та **II** (б) у CH_3CN .

Fig. 2. EAS of solutions of **I** (a) and **II** (b) in CH_3CN .

Встановлення складу та будови одержаних сполук **I** та **II** зроблено за допомогою елементного аналізу. Визначено, %: Re – 38,2; Cl – 21,4. Для цис- $[\text{Re}_2(\text{Im})_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ розраховано, %: Re – 39,6; Cl – 22,7. Визначено, %: Re – 28,9; Cl – 21,4. Для цис- $[\text{Re}_2(\text{Benzim})_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ розраховано, %: Re – 32,6; Cl – 18,7.

В ІЧ – спектрах одержаних речовин (рис. 3 а, б) спостерігаються смуги коливань при: $\approx 3446 \text{ см}^{-1}$, яка відноситься до валентних коливань $\nu(\text{N(3)-H})$, інтенсивні смуги при $\approx 2964 \text{ см}^{-1}$ та 2931 см^{-1} , які відносяться до валентних коливань C-H в CH_3 -групах у молекулах аксіального ліганду CH_3CN .

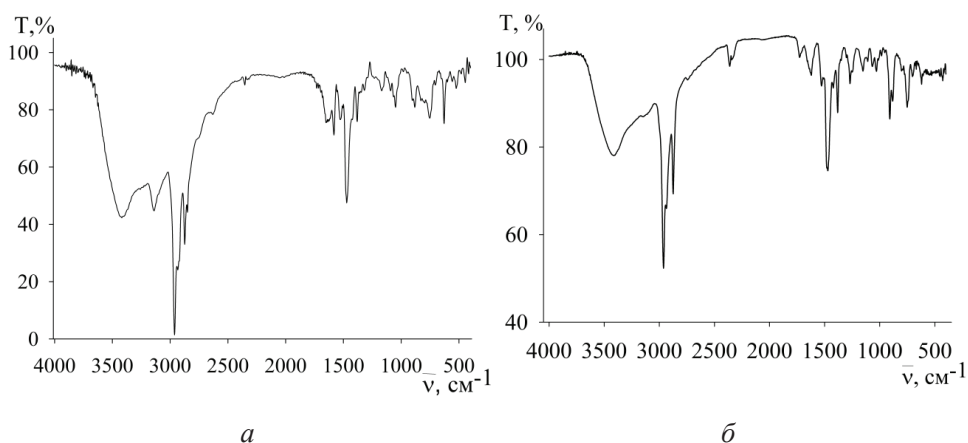


Рис. 3. ІЧ-спектр **I** (а) та **II** (б) в KBr.

Fig. 3. IR spectrum of **I** (a) and **II** (b) in KBr.

Також у спектральній картині наявні смуги коливання імідазольного кільця і зв'язків С-Н молекул лігандів: смуга коливань при 1586 см^{-1} , $\nu(\text{N1-C5})$, інтенсивний максимум при 1474 см^{-1} (коливання $\nu(\text{N3-C4})$), 1428 см^{-1} – коливання $\nu(\text{N3-C4})$, $\nu(\text{C2-N3})$, 1182 см^{-1} ($\nu(\text{C4-H5})$, $\nu(\text{N1-C5})$, $\nu(\text{N3-C4})$), 1056 см^{-1} ($\nu(\text{N1-C5})$, $\nu(\text{N1-C2})$), 888 см^{-1} ($\nu(\text{N3-C4})$, $\nu(\text{N1-C5})$, $\nu(\text{N1-C2})$, $\nu(\text{C2-N3})$). Інші піки відносяться до деформаційних коливань імідазольного ядра [16]

У спектрі ПМР в ДМСО- d_6 (рис. 4) для комплексу **I** спостерігаються два синглети при 7,68 та 9,13 м.ч., розташування та площа яких відповідає сигналам протонів при атомах Карбону у молекулі імідазолу [17].

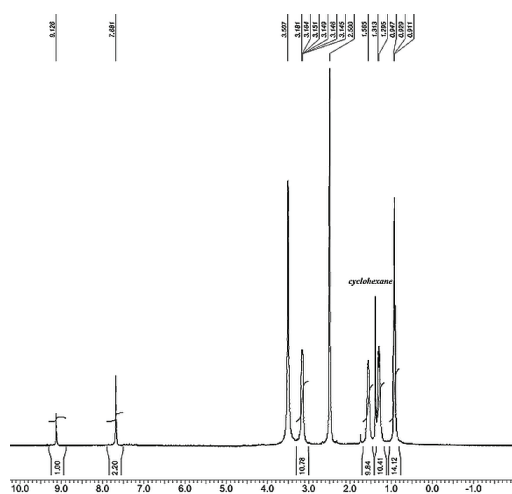


Рис. 4. Спектр ПМР в ДМСО- d_6 для комплексної сполуки **I**.

Fig. 4. PMR spectrum in DMSO- d_6 for complex compound **I**.

Дані ЯМР ^{13}C (рис. 5) підтверджують наявність імідазольних кілець у складі одержаного комплексу (сигнали атомів Карбону при 134, 89 та 119,91 м.ч.) [17], сигнал при 40 м.ч. відноситься до сигналів атомів Карбону розчинника (ДМСО).

У спектрі ПМР у дейтерованому хлороформі для комплексу **II** наявні сигнали протонів бензімідазольного ядра (синглети при 8.64, 7.34 м.ч.) та сигнали розчинників: недейтерованого хлороформу (7.3 м.ч.) та дихлорметану, з якого висалювалась комплексна сполука **II** (5.3 м.ч.).

Дані елементного аналізу вказують на те, що у складі одержаних комплексних сполук присутні 6 атомів Хлору. Як відомо, кластер Re_2^{6+} має 10 координаційних місць [7,8]. За результатами елементного аналізу та ЯМР-спектроскопії встановлено, що молекули азолів займають 4 координаційні місця, ще 2 координаційних місця займає CH_3CN , що показано за результатами абсорбційної спектроскопії та елементного аналізу. Отже, можна припустити, що 4 атоми Хлору входять у внутрішню координаційну сферу, а два – у зовнішню сферу комплексних сполук **I** та **II**. Таким чином, заряд внутрішньої сфери має становити $2+$. Для перевірки цих

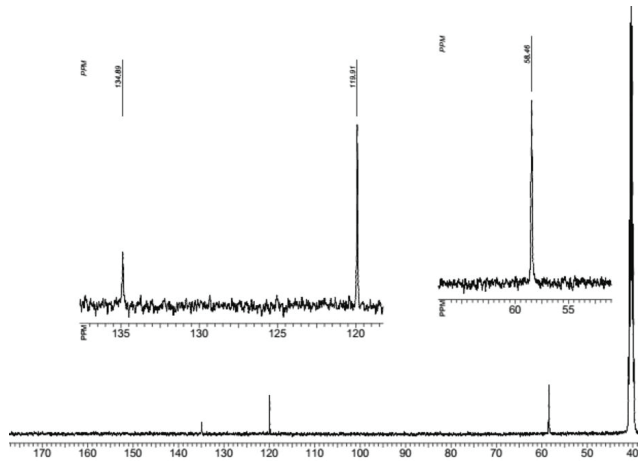


Рис. 5. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C в DMSO-d_6 для сполуки I.

Fig. 5. Fragment of ^{13}C NMR spectrum in DMSO-d_6 for compound I.

припущень було визначено молярну електропровідність водного розчину синтезованих сполук. Результати визначення молярної електропровідності показані на прикладі сполуки I (рис. 6).

Одержані значення електропровідності при безкінечному розведенні потрапляють у діапазон $230\text{--}268 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ та узгоджується з усередненими даними для електролітів типу 1:2, наведеними у [18] для різних видів комплексних сполук.

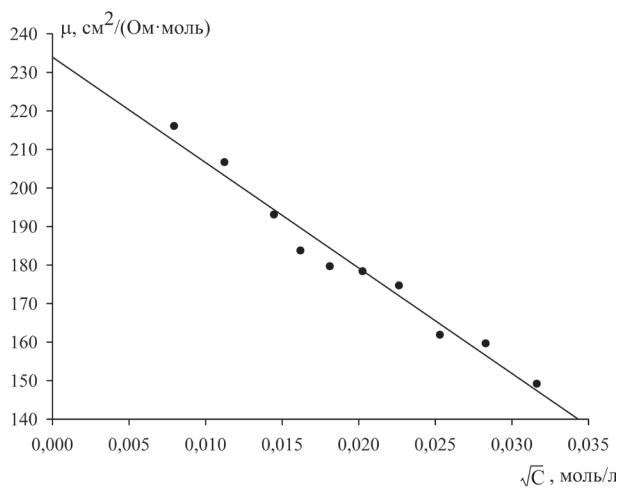


Рис. 6. Молярна електропровідність водного розчину сполуки I.

Fig. 6. The molar conductivity of aqueous solution of compound I.

Таким чином, результати проведених фізико-хімічних досліджень підтверджують наступну загальну формулу комплексних сполук,

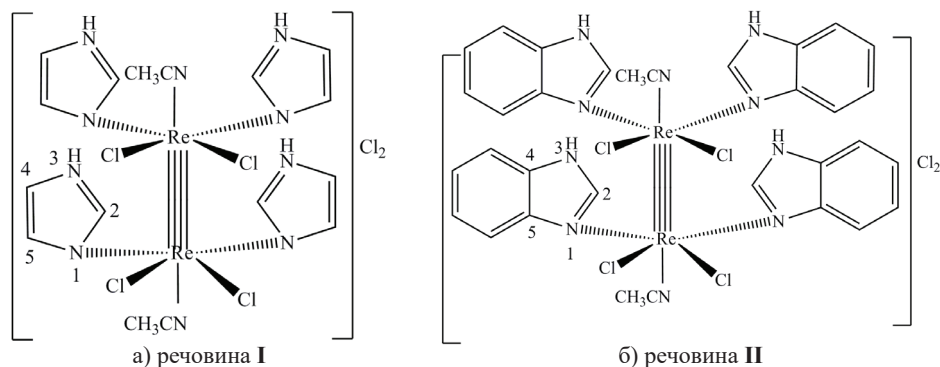
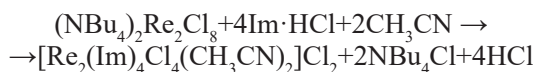


Рис. 7. Графічні формули комплексних сполук диренію(III) I і II.

Fig. 7. Graphic formulas of dirhenium(III) complex compounds I and II.

а утворення цільових продуктів I та II можна представити схемами:



Одержані комплексні сполуки розчинні у полярних електронодонорних розчинниках (ацетонітрил, ДМСО) і у деяких недонорних розчинниках (наприклад, 1,2-дихлоретан), дуже гігроскопічні, розчинні у воді, де гідролізують з періодами напівперетворення ≈ 8 діб (рис. 8)) [9] та не розчиняються у циклогексані, бензолі, CCl_4 , діетиловому ефірі.

Для вивчення взаємодії похідних класу азолів з кластерними сполуками диренію(III), які вже містять у своєму складі карбоксилатні групи, була обрана низка найбільш реакційно здатних карбоксилатів диренію(III) – транс-тетрахлорид- μ -алкілкарбоксилати транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$, де R = CH_3 , C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ [19]. Реакції проводили у розчиннику, який містить надлишки хлорид-іонів для зміщення рівноваги у бік утворення продуктів реакції та гідроген-іонів для запобігання гідролізу вихідних сполук диренію(III), потім додавали наважку Im або Benzim.

Експериментально встановлені оптимальні умови проведення реакції: у 40 мл 1,2-дихлоретану, насиченого газоподібним хлороводнем, розчиняли транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$, де R = CH_3 , C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$, потім додавали наважку Im або Benzim (мольне співвідношення реагуючих речовин складає 1:20) та нагрі-

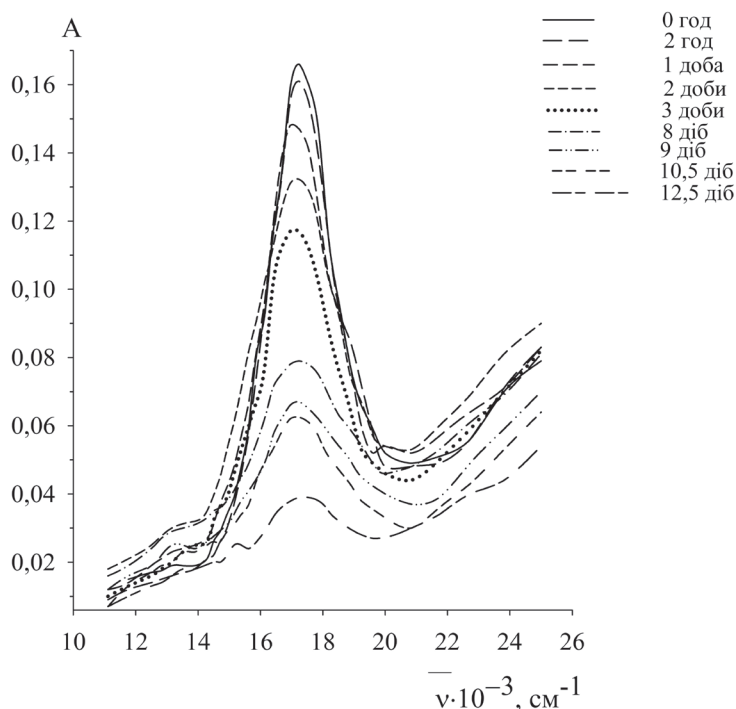


Рис. 8. ЕСП у видимій області водного розчину комплексної сполуки I у часі ($C_0=3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Fig. 8. EAS in the visible region of aqueous solution of complex compound I in time ($C_0=3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

вали при 60°C одержаний розчин протягом 6 годин при додаванні Im та 15 год – за реакції з Benzim. За допомогою електронної абсорбційної спектроскопії доведено, що подальше нагрівання не призводить до змін у ЕСП реакційних розчинів, що свідчить про повноту проходження реакції. Після цього, одержані розчини охолоджували, розчинник випаровували, а продукти реакції відмивали ІПС від вихідних речовин. Вихід продуктів склав 83-87%.

Для сполук, одержаних, наприклад, при взаємодії транс- $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4$ з обраними азолами, в ЕСП також спостерігається максимум поглинання при $\approx 14700 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 9), що підтверджує заміщення пропіонатних екваторіальних лігандів на хлоридні групи та утворення $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -аніону.

Можливість утворення $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -аніону у аналогічних умовах була показана у наших попередніх роботах [8,20]. В ЕСП для розчинів в органічних розчинниках таких комплексних сполук спостерігається максимум поглинання при $\approx 14700 \text{ cm}^{-1}$.

В умовах проведення реакцій відбувається протонування молекул азолів та перехід у $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -аніон, отже, для утворених октахлородиренатів(III) вони можуть виступати катіонами, таким чином закріплюючи октахлородиренат(III) – аніон за наступною схемою 1:

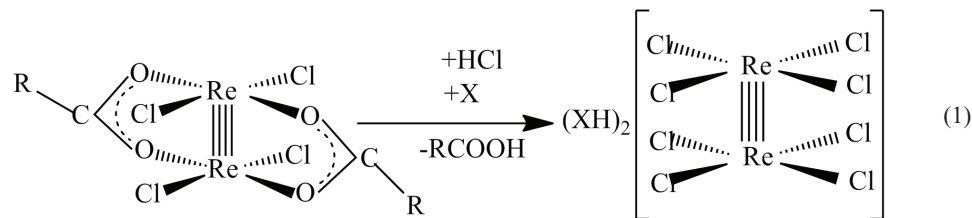


Схема синтезу октачлородиренатів(III), де R – CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, (CH₃)₃C, C₁₀H₁₅;
X – Im (речовина III), Benzim (речовина IV)

The scheme of synthesis for octachlorodirenates(III), where R – CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, (CH₃)₃C, C₁₀H₁₅;
X – Im (substance III), Benzim (substance IV)

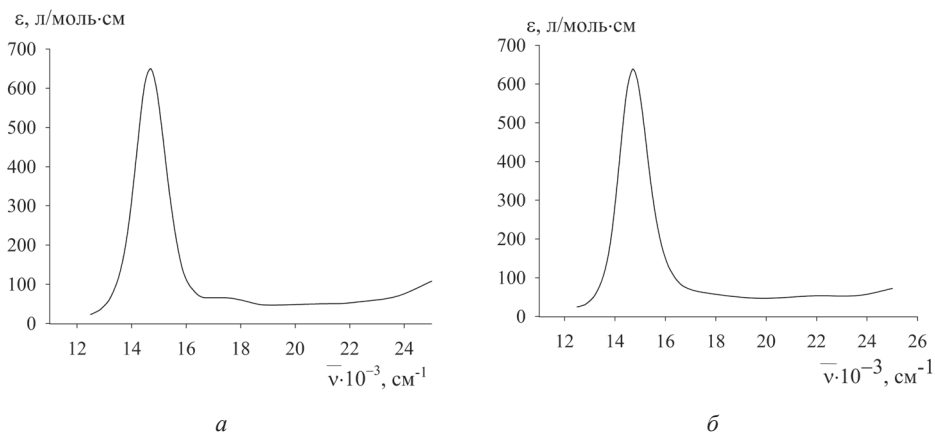


Рис. 9. ЕСП у видимій області розчинів сполук III (а) і IV (б) у CH₃CN.

Fig. 9. EAS in the visible region of the solutions of compounds III (a) and IV (b) in CH₃CN.

В ІЧ-спектрі сполуки III (рис. 10) наявні інтенсивні смуги коливання при 3413, 3132, 2988, 2856 см⁻¹ та смуги середньої інтенсивності при 1584, 1440, 1050, 766, 628 см⁻¹, які належать коливанням молекули імідазолу [16]. ІЧ-спектр сполуки IV містить подібні сигнали коливань молекули бензімідазолу.

Отже, одержані результати вказують на утворення октагалогенодиренатів(III) з протонованими Im або Benzim як катіонами, як це було показано на прикладі схеми 1.

Таким чином, була досліджена взаємодія галогенідів та галогенокарбоксилатів диренію(III) з похідними класу азолів. Показано, що у випадку проведення реакцій між вихідними сполуками в електрондонорному розчиннику відбувається входження молекул азолів у внутрішню координаційну сферу та спостерігається монодентатна координація до кластеру Re₂⁶⁺ імідазолу або бензімідазолу з утворенням комплексних сполук диренію(III) загальної формули [Re₂(X)₄Cl₄(CH₃CN)₂]Cl₂

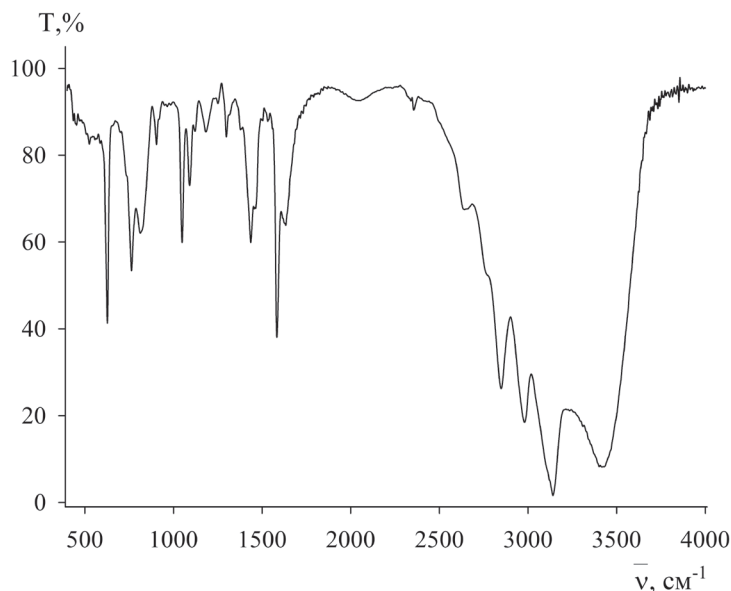


Рис. 10. ІЧ-спектр сполуки III в KBr

Fig. 10. IR spectrum of compound III in KBr

(X – Im, Benzim). При проведенні реакції між вихідними сполуками у недонорному розчиннику утворюються сполуки $(XH)_2Re_2Cl_8$, в яких вказані азоли виступають як катіони.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Пожарский А.Ф., Гарновский А.Д., Симонов А.М.* Успехи химии имидазола // Успехи химии. – 1966. – Т. 35, № 2. – С.261-302.
2. *Iradyan M.A., Iradyan N.S., Arsenyan F.G., Stepanyan G.M.* Search for new drugs imidazole derivatives and their antitumor activity (review) // Pharm. Chemistry J. – 2009. – Vol. 43, N 8. – P.439-443.
3. *Riduan S.N. and Zhang Y.* Imidazolium salts and their polymeric materials for biological applications // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, № 23. – P. 9055-9070. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60169b>.
4. *Salahuddin, Shaharyar M., Mazumder A.* Benzimidazoles: A biologically active compounds // Arab. J. Chem. – 2017. – № 10. – P. S157–S173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.017>.
5. *Ritterskamp N., Sharples K., Richards E., Folli A., Chiesa M., Platts J.A., Murphy D.M.* Understanding the Coordination Modes of $[Cu(acac)_2(imidazole)_{n-1,2}]$ Adducts by EPR, ENDOR, HYSCORE, and DFT Analysis // Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 56, № 19. – P. 11862-11875. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01874>.
6. *Shtemenko A.V., Shtemenko N.I.* Rhenium–platinum antitumor systems // Ukr. Biochem. J. – 2017. – Vol. 89, N 2. – P.5–30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>.
7. *Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L.* Tetrabutylammonium octachlorodirhenate(III) // Inorg. Synth. – 1985. – Vol. 23. – P. 116–118. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470132548.ch22>.
8. *Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., Domasevitch K.V.* New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ion / Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1547-1552. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00288-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00288-2).
9. *Голіченко О.А., Штеменко О.В.* Гідроліз комплексних сполук ренію(III) // Укр. хім. журн. – 2019. – Т. 85, № 3. – С. 27-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.3.2019.27-34>.
10. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.

11. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу : ред. и пер. Лурье Ю. Ю. – М. : Химия, 1966. – 1111 с.
12. Голованева И.Ф., Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Штеменко А.В. Исследование методом электронной спектроскопии восстановления перрената калия в солянокислом растворе // Журн. неорг. хим. – 1986. – Т. 31, № 4. – С. 911-916.
13. Голованева И.Ф., Бовыкин Б.А., Штеменко А.В., Котельникова А.С., Мисаилова Т.В., Шрам В.П. Спектрофотометрическое исследование процесса образования биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) при восстановлении $KReO_4$ в смеси кислот // Журн. неорг. хим. – 1986. – Т. 32, № 2. – С. 387-393.
14. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties // Russ. J. Coord. Chem. – 2006. – Vol. 32, N 4. – P. 242–249. <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>.
15. Dequeanta M.Q., Fanwick Ph.E., Ren T. Synthesis and structural characterization of several dirhenium(III) compounds // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 359. – P. 4191–4196. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.06.044>.
16. Ten G.N., Burova T.G., Baranov V.I. On the mechanism of proton transfer in imidazole // J. Struct. Chem. – 2007. – Vol. 48, N 4. – P. 623-633. <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0095-8>.
17. Преч Э., Бюльманн Ф. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
18. Geary W.J. the use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – Vol. 7. – P. 81-122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0).
19. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. Тетрагалогендиацетатные комплексы Re_2^{6+} транс-конфигурации // Журн. неорг. химии. – Т. 26, № 1. – 1981. – С. 111–114.
20. Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Часова Э.В. Комплексные соединения рения(V) с бензимидазолом // Ко-орд. химия. – 1996. – Т. 22, № 6. – С. 458-461.

Стаття надійшла до редакції 21.08.2019

Е. В. Величко, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина, email: lenavelichko87@gmail.com

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИРЕНИЯ(III) С ИМИДАЗОЛОМ И БЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Имидазол и его производные являются структурными фрагментами некоторых ферментов, аминокислот, алкалоидов и лекарственных препаратов. На сегодняшний день доказано участие имидазола в метаболизме человека, особенно в биосинтезе природных пуриновых оснований РНК и ДНК. Бензимидазол является одним из наиболее применяемым соединением в медицинской химии. На его основании были синтезированы разнообразные производные вещества, которые проявляют анагетическую, противодиабетическую, противовоспалительную, противоопухолевую и противовирусную активности. Это открывает путь для синтеза антимаболитов, которые при биотрансформации могут задерживать биосинтез и тем самым угнетать рост злокачественных опухолей.

Таким образом, в представленной работе было исследовано взаимодействие комплексных соединений, которые содержат единый кластерный фрагмент $Re_2^{6+}(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ и транс-тетрахлороди- μ -алкилкарбоксилатов дирения(III) с представителями класса азолов – имидазолом и бензимидазолом при различных условиях. В результате проведенных опытов были разработаны методики синтеза цис- $[Re_2(X)_4Cl_4(CH_3CN)_2]Cl_2$ (X – имидазол, бензимидазол) в среде электронодонорного органического растворителя – CH_3CN при нагревании в инертной атмосфере. Исходными веществами выступали $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ и выбранные азолы при мольном соотношении 1:10. Выход целевых соединений составил 67-75%.

Также была исследована реакция между транс-тетрахлороди- μ -алкилкарбоксилатами дирения(III) и указанными азолами в недонорном растворителе (1,2-дихлорэтано) в

инертной атмосфере при мольном соотношении реагирующих веществ 1:20. Установлено, что в результате взаимодействия образуются комплексные соединения общей формулы $(XH)_2Re_2Cl_8$ (X – имидазол, бензимидазол), в которых азолы выступают как катионы. Выход продуктов реакции составил 83-87%. Все целевые вещества синтезированы, выделены в индивидуальном состоянии, исследованы их спектральные свойства. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии на 1H та ^{13}C , кондуктометрии и электронной абсорбционной спектроскопии были подтверждены состав и строение полученных комплексных соединений.

Ключевые слова: кластер, рений, имидазол, бензимидазол, комплексные соединения

O. V. Velychko, O. A. Golichenko, O. V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine, email: lenavelichko87@gmail.com

THE DIRHENIUM(III) COMPLEX COMPOUNDS WITH IMIDAZOLE AND BENZIMIDAZOLE

Imidazole and its derivatives are structural fragments of certain enzymes, aminoacids, alkaloids and drugs. To date, the participation of imidazole in human metabolism, especially in the biosynthesis of natural purine bases of RNA and DNA, has been proven. Benzimidazole is one of the most used compound in medical chemistry. The various derivatives of substances, that exhibit analgesic, antidiabetic, anti-inflammatory, antitumor and antiviral activities were synthesized based on benzimidazole. This fact paves the way for the synthesis of antimetabolites, which can delay biosynthesis during biotransformation and inhibit the growth of malignant tumors. Thus, in the present work, the interaction of complex compounds with a single cluster fragment of Re_2^{6+} ($NBu_4)_2Re_2Cl_8$ and trans-tetrachloro- μ -alkylcarboxylates of dirhenium(III) with representatives of theazole class – imidazole and benzimidazole was studied under various conditions. As a result of the experiments, methods for the synthesis of cis- $[Re_2(X)_4Cl_4(CH_3CN)_2]Cl_2$ (X is imidazole, benzimidazole) in an electron-donating organic solvent – CH_3CN under heating in an inert atmosphere were developed. The starting materials were $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ and the selected azoles at a molar ratio of 1:10. The yield of the target compounds was 67-75%. We also investigated the reaction between trans-tetrachloro- μ -alkylcarboxylates of dirhenium(III) and indicated azoles in a non-donor solvent (1,2-dichloroethane) in inert atmosphere at a molar ratio of reactants of 1:20. As a result of the interaction, complex compounds of the general formula $(XH)_2Re_2Cl_8$ (X – imidazole, benzimidazole) are formed, in which azoles are cations. The yield of reaction products was 83-87%. All target substances are synthesized, isolated in individual state, their spectral properties are investigated. The composition and structure of the obtained complex compounds were confirmed by IR- and NMR- spectroscopy on 1H and ^{13}C , conductometry, and electronic absorption spectroscopy.

Key words: cluster, rhenium, imidazole, benzimidazole, complex compounds.

REFERENCES

1. Pozharsky A.F., Garnovsky A.D., Simonov A.M. *Advances in imidazole chemistry*. Advances in Chemistry, 1966, vol. 35, no 2, pp. 261-302. (in Russian)
2. Iradyan M.A., Iradyan N.S., Arsenyan F.G., Stepanyan G.M. *Search for new drugs imidazole derivatives and their antitumor activity (review)*. Pharm. Chemistry J., 2009, vol. 43, no 8, pp.439-443.
3. Riduan S.N. and Zhang Y. *Imidazolium salts and their polymeric materials for biological applications*. Chem. Soc. Rev, 2013, vol. 42, no 23, pp. 9055-9070. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60169b>.

4. Salahuddin, Shaharyar M., Mazumder A. *Benzimidazoles: A biologically active compounds*. Arab. J. Chem., 2017, no 10, pp. S157-S173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.017>.
5. Ritterskamp N., Sharples K., Richards E., Folli A., Chiesa M., Platts J.A., Murphy D.M. *Understanding the Coordination Modes of [Cu(acac)₂(imidazole)_{n=1,2}] Adducts by EPR, ENDOR, HYSCORE, and DFT Analysis*. Inorg. Chem., 2017, vol. 56, no 19, pp. 11862-11875. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01874>.
6. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. *Rhenium–platinum antitumor systems*. Ukr. Biochem. J., 2017, vol. 89, no 2, pp. 5–30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>.
7. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. *Tetrabutylammonium octachlorodirhenate(III)*. Inorg. Synth., 1985, vol. 23, pp. 116–118. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470132548.ch22>.
8. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., Domasevitch K.V. *New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the [Re₂Cl₈]²⁻ion*. Polyhedron, 2003, vol. 22, pp. 1547-1552. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00288-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00288-2).
9. Golichenko O.A., Shtemenko A.V. *Hydrolysis of rhenium(III) complex compounds*. Ukr. Biochem. J., 2019, vol. 85, no 3, pp. 27-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.3.2019.27-34>. (in Ukrainian)
10. Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analytical chemistry of rhenium*. Nauka, Moscow, 1974, 319 p. (in Russian)
11. Hillebrand W.F., Lundell G.E., Bright H.A., Hoffman J.I. *A Practical Guide to Inorganic Analysis*: ed. and transl. Lurie Yu.Yu. Chemistry, Moscow, 1966, 1111 p. (in Russian)
12. Golovaneva I.F., Misailova T.V., Kotelnikova A.S., Shtemenko A.V. *Electron spectroscopy study of the reduction of potassium perrenate in hydrochloric acid solution*. Rus. J. of Inorg. Chem., 1986, vol. 31, no 4, pp. 911-916. (in Russian)
13. Golovaneva I.F., Bovykin B.A., Shtemenko A.V., Kotelnikova A.S., Misailova T.V., Shram V.P. *Spectrophotometric study of the process of reversal of binuclear rhenium(III) halogenocarboxylates in the reduction of KReO₄ in mixture of acids*. Rus. J. Inorg. Chem., 1986, vol. 32, no 2, pp. 387-393. (in Russian)
14. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties*. Russ. J. Coord. Chem., 2006, vol. 32, no 4, pp. 242–249. <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>.
15. Dequeanta M.Q., Fanwick Ph.E., Ren T. *Synthesis and structural characterization of several dirhenium(III) compounds*. Inorg. Chim. Acta, 2006, vol. 359, pp. 4191–4196. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.06.044>.
16. Ten G.N., Burova T.G., Baranov V.I. *On the mechanism of proton transfer in imidazole*. J. Struct. Chem., 2007, vol. 48, no 4, pp. 623-633. <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0095-8>.
17. Prech E., Bulmann F. *Determination of the structure of organic compounds*. Mir, Moscow, 2006, 440 p. (in Russian)
18. Geary W.J. *the use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds*. Coord. Chem. Rev., 1971, vol. 7, pp. 81-122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0).
19. Shtemenko A.V., Bagirov Sh.A., Kotelnikova A.S. *Tetrahalogendiacetate complexes Re₂⁶⁺ trans configuration*. Rus. J. Inorg. Chem., 1981, vol. 26, no 1, pp. 111–114. (in Russian)
20. Shtemenko A.V., Bovykin B.A., Chasova E.V. *Complex compounds of rhenium(V) with benzimidazole*. Russ. J. Coord. Chem., 1996, vol. 22, no 6, pp. 458-461. (in Russian).