

УДК 546.719:661.871.9

ББК 24.127

Т-23

Таутиева Марина Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии Ростовского государственного строительного университета, e-mail: mtautieva@yandex.ru;

Гагиева Светлана Черменовна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Северо-Осетинского государственного университета, e-mail: sgagieva@yandex.ru;

Блягоз Хазрет Рамазанович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии Майкопского государственного технологического университета.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ(V) С АЦЕТИЛДИТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ (рецензирована)

Изучено комплексообразование рения(V) с ацетилдитиосемикарбазоном ((E)-1-(3-оксо-бутан-2-илиден) тиосемикарбазид) в зависимости от изменения концентрации галогеноводородных кислот (HHal = HCl, HBr). Установлено, что в средах с высокой концентрацией галогеноводородных кислот (6 моль/л HCl, 7 моль/л HBr), образуются устойчивые координационные соединения с трехдентатной координацией молекулы тиосемикарбазона. При понижении концентрации галогеноводородных кислот образуются устойчивые оксогидрооксокомплексы. Состав и строение полученных соединений установлен методами элементного анализа, ИК-, УФ-, ПМР-спектроскопии, кондуктометрии. Проведены термические исследования синтезированных соединений.

Ключевые слова: химия, координационные соединения, рений.

Tautieva Marina Anatolievna, Candidate of Chemistry, associate professor of the Department of Chemistry, Rostov State University of Civil Engineering, e-mail: mtautieva@yandex.ru;

Gagieva Svetlana Chermenovna, Candidate of Chemistry, assistant professor of the Department of General Chemistry of the North Ossetian State University, e-mail: sgagieva@yandex.ru;

Blyagoz Khazret Ramazanovich, Doctor of Technical Sciences, professor, rector of Maikop State Technological University.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUNDS OF RHENIUM (V) WITH ACETYLDYTHYOSEMICARBASONE

(Reviewed)

The complex formation of rhenium (V) with acetyldythyosemicarbasone ((E) -1 - (3-oksobutan-2-ylidene) thyosemicarbaside) depending on the concentration changes of hydro halogen acids (HHal = HCl, NBr) has been studied. It has been found that in areas with a high concentration hydro halogen acids (6 mol / L HCl, 7 mol / L NBr), stable coordination compounds with coordination tridentate coordination thyosemicarbasone molecule are formed. When lowering the concentration of hydro halogen acids, stable oxohydrooxocomplexes are formed. Composition and structure of the compounds have been established by elemental analysis methods, IR-, UV-, PMR -spectroscopy, conductivity meter. Thermal studies of synthesized compounds have been conducted.

Keywords: chemistry, coordination compounds, rhenium.

Интерес к исследованию комплексов металлов с бис-тиосемикарбазонами вызван тем, что α -кетональдегиды, α -дикетоны бистиосемикарбазонов и их комплексы проявляют определенную противоопухолевую активность [1, 2]. Изучение биологической активности 4-замещенных тиосемикарбазонов в зависимости от заместителей в 3 положении (арил-, диалкил- и азациклотиосемикарбазонов) и от металлов в комплексах [3], показало, что комплексы меди с несимметричными бистиосемикарбазонами проявляют потенциально радиофармацевтическое действие. Наряду с этим, в медицинской неорганической химии – современной области, дающей большие возможности фармацевтической индустрии, в которой традиционно преобладает органическая химия, ведутся исследования по использованию нерадиоактивных комплексов с переходными металлами для биомедицинских форм, которые могли бы использоваться для диагностики и лечения болезней. Это является частью научных изысканий, направленных на поиск радиофармацевтических лекарств, содержащих радионуклиды. Среди γ -излучающих радионуклидов, в последнее время становится важным диагностическим агентом технеций и терапевтический реагент, основанный на комплексах оксорения [4, 5]. В основном преобладают соединения рения с полидентатными азотсеросодержащими лигандами [6-8]. Поэтому тиосемикарбазоны являются подходящими лигандами.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию состава и строения комплексов рения (V) с ацетилдитиосемикарбазоном.

Экспериментальная часть

Исходные оксопентагалогенореннаты были получены по методикам, описанным в работах [9, 10]. Использованный тиосемикарбазид имел марку “х.ч”. Тиосемикарбазоны получали в соответствии с методикой, описанной в [11]. Определение массовой доли рения в полученных соединениях проводили гравиметрическим методом в виде перрената нитрона. Массовую долю хлора и брома определяли гравиметрическим методом в виде AgHal , а азота, углерода, серы и водорода по методике, описанной в [12]. Использованные в работе HCl и HBr имели марку “о.с.ч.” и “ч.д.а.” Процесс термолитиз полученных комплексов изучали на термогравиметрическом анализаторе 9900 фирмы Du-Pont. ИК спектры синтезированных комплексов в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ снимали на спектрофотометре “Magna-IR-750”. Длинноволновые ИК спектры в области $100\text{--}400\text{ см}^{-1}$, снимали с использованием приборов ИКС-31 и “Bruker”. Молярную электрическую проводимость растворов комплексов измеряли в закрытой ячейке с использованием моста переменного тока ЕС-08 при частоте $1\cdot 10^4$ Гц.

Синтез $[\text{ReOLCl}_2]\text{Cl}$ (1). К $0,080$ ммоль $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в среде 6 моль/л HCl при интенсивном перемешивании добавляли $0,040$ ммоль ацетилдитиосемикарбазона. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывали, промывали раствором HCl , высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH . Полученное соединение растворяется в ацетоне, этаноле, ацетонитриле, нитрометане, нитробензоле.

Синтез $[\text{ReOLBr}_2]\text{Br}$ (2). К $0,100$ ммоль $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ в среде 7 моль/л HBr при интенсивном перемешивании прибавляли $0,050$ ммоль ацетилдитиосемикарбазона. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровывали, промывали раствором 7 моль/л HBr , высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH до постоянной массы. Полученное соединение растворяется в ацетоне, этаноле, ацетонитриле, нитрометане, нитробензоле.

Синтез $[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$ (3). К $0,080$ ммоль $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в среде 4 моль/л HCl при интенсивном перемешивании добавляли $0,040$ ммоль ацетилдитиосемикарбазона. Выпавший осадок зеленого цвета отфильтровывали, промывали раствором 4 моль/л HCl , высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH . Полученное соединение растворяется в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, нитрометане, нитробензоле, ацетонитриле; не растворяется в ацетоне, этаноле.

Синтез $[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Br}]\text{Br}$ (4). К $0,100$ ммоль $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ в среде 4 моль/л HBr при интенсивном перемешивании прибавляли $0,050$ ммоль ацетилдитиосемикарбазона. Выпавший осадок зеленого цвета отфильтровывали, промывали раствором 4 моль/л HBr , высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH до постоянной массы. Полученное соединение растворяется в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, нитрометане, нитробензоле, ацетонитриле; не растворяется в ацетоне, этаноле.

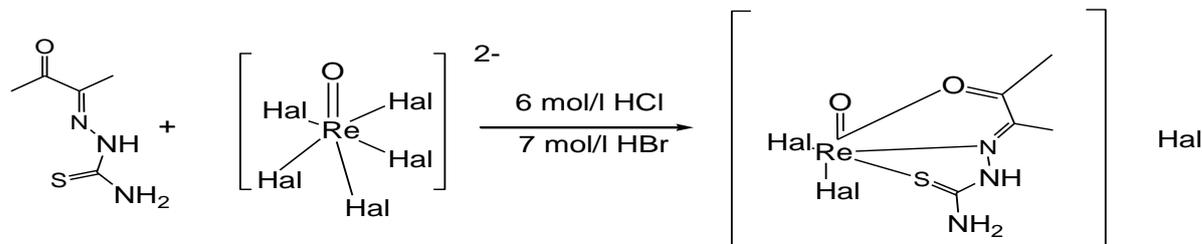
Таблица - Данные элементного анализа синтезированных соединений

N	Формула	Цвет	Найдено, %						Вычислено, %					
			C	H	Hal	N	Re	S	C	H	Hal	N	Re	S
1	$[\text{ReOLCl}_2]\text{Cl}$	желтый	12,67	1,73	22,61	8,82	39,38	6,35	12,83	1,92	22,77	8,98	39,81	6,8
2	$[\text{ReOLBr}_2]\text{Br}$	оранж.	9,86	1,43	39,86	6,85	30,68	5,30	9,98	1,50	39,92	6,99	30,97	5,32
3	$[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$	зеленый	13,29	2,08	15,42	9,26	41,31	7,09	13,36	2,23	15,81	9,41	41,45	7,12
4	$[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Br}]\text{Br}$	зеленый	11,06	1,81	27,60	7,73	34,49	5,76	11,15	1,86	27,73	7,80	34,60	5,95

Результаты и обсуждение

Изучение комплексообразования рения(V) с ацетилдитиосемикарбазоном в средах 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr , при соотношении $\text{H}_2[\text{ReO}_5]: \text{L} = 1:0,5$, привело к образованию координационных соединений с трехдентатной координацией молекулы лиганда (схема 1).

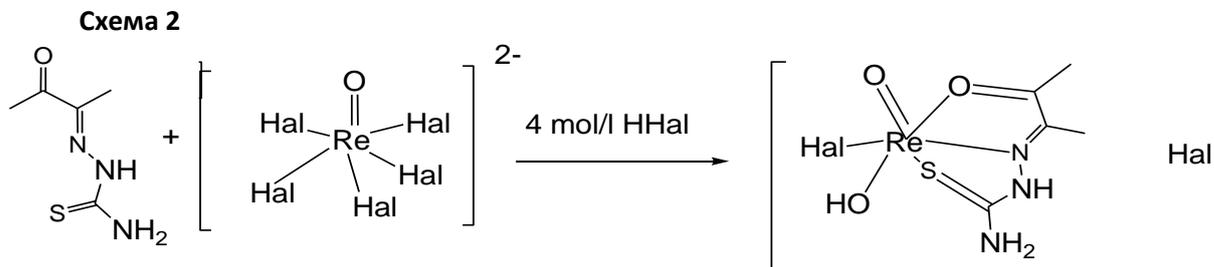
Схема 1



Как и в случае комплексообразования рения (V) с бензоилдитиосемикарбазоном [13] в данных условиях реакции образуется комплекс с трехдентатной координацией лиганда. Наряду с данными элементного анализа данные по измерению молярной электрической проводимости показывают образование соединений с типом электролита 1:1. Кроме того, потенциометрическое титрование галогенид-иона подтверждает его внешнесферное расположение.

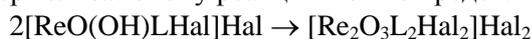
В ИК спектрах хлоридного (1) и аналогичного бромидного (2) соединений полосы поглощения при 1670 и 1620 см^{-1} относятся к $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной и $\nu(\text{C}=\text{N})$ азометиновой

связям, соответственно, а интенсивные полосы при ~ 1580 и ~ 1390 cm^{-1} относятся к $\nu(\text{N-C=S})$ α -тиоазинного остатка лиганда. Кроме того, при 350 и 318 cm^{-1} для хлоридного и 254 и 221 cm^{-1} для бромидного комплексов наблюдается появление полос поглощения, характерных для $\nu(\text{Re-Cl})$ и $\nu(\text{Re-Br})$, соответственно [14, 15]. При понижении концентрации галогеноводородных кислот до 4 моль/л происходит образование комплексов с оксогидроксо группой, по схеме 2. Исследование ИК спектров соединений 3, 4, показали, что ацетилдитиосемикарбазон координирован к атому рения(V) трехдентатно посредством атомов серы, кислорода и азота гидразинового фрагмента в соответствии со схемой:



В ИК спектрах оксогидроксокомплексов наблюдается появление полосы при 725 cm^{-1} , соответствующие $\nu(\text{Re-OH})$. В дальней ИК области появляется одна уширенная полоса, для хлоридного при 328 cm^{-1} , для бромидного при 240 cm^{-1} [14, 16]. Эти соединения являются электролитами типа 1:1.

Исследование термических свойств указанных комплексов показывает, что при 138°C на кривой TG наблюдается убыль массы, соответствующая отщеплению $0,5$ моль воды. Одновременно на кривой DTA наблюдается эндо- и экзоэффект, свидетельствующий об отщеплении воды, и одновременной перекоординации молекул, с образованием биядерного комплекса с мостиковым кислородом. Это подтверждено проведением термического синтеза и идентификацией продукта термолитиза. Схему реакции можно представить в следующем виде:



Изменение типа электролита, от 1:1 к 1:2, наряду с данными криоскопических исследований подтверждают образование соединений подобного состава.

Литература:

1. H.B. Petering, H.H. Buskirk, G.E. Underwood. *Cancer Res.* 24 (1964), 367.
2. G.H. Van Giessen, J.A. Crim, D.H. Petering, H.G. Petering. *J.Natl.Cancer Inst.* 51 (1973), 139.
3. X. Chen, F.J. Femia, J.W. Babich, J. Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, 307 (2000), 154.
4. X. Chen, F.J. Femia, J.W. Babich, J. Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, 308 (2000), 80.
5. B. Nock, H.-J. Pietzsch, F.Tisato, T. Maina. *Inorg. Chim. Acta*, 303 (2000), 26.
6. X. Chen, F.J. Femia, J.W. Babich, J. Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, 300-302 (2000), 517.
7. A.R. Middleton, A.F. Mesters, G. Wilkinson. *J. Chem.Soc. Dalton Trans*, (1979), 542.
8. G. Banboli, M. Nicolini, H. Mazzi, F. Refosco. *J. Chem.Soc. Dalton Trans*, (1984), 2505.
9. Котегов К.В., Амиджанов А.А., Кукушкин Ю.Н. // *Журн. неорганической химии*. 1977. Т. 22. №10. С. 27-42.
10. Ежовска-Тшебятовса Б., Вайда С., Балука М. // *Журн. структур. химии*. 1967. Т. 8, №3. С. 519.
11. Синтез органических препаратов: пер. с англ. / под ред. А.Ф. Платэ. М.: Мир, 1964. 145 с.
12. Климова В.А. Основные методы микроанализа неорганических реагентов. М.: МГУ, 1972. 120 с.
13. Гагиева С.Ч., Цалоев А.Т., Н.А. Гутнова, Хубулов А.Б. // *Журнал неорганической химии*. 2003. Т. 48, №5. 171 с.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганической и координационных соединений. М.: Мир, 1982. 411 с.
15. Spectrometric identification of organic compounds. Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassel, Terence C. Morrill: John Wiley, New York. 1980. 442 с.
16. Гагиева С.Ч., Цалоев А.Т., Гутнова Н.А., Хубулов А.Б. // *Журнал неорганической химии*. 2003. Т. 48, №5. 2034 с.

References:

1. H.B. Petering, H.H. Buskirk, G.E. Underwood. *Cancer Res.* 24 (1964), 367.
2. G.H. Van Giessen, J.A. Crim, D.H. Petering, H.G. Petering. *J.Natl.Cancer Inst.* 51 (1973), 139.
3. X. Chen, F.J. Femia, J.W. Babich, J. Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, 307 (2000), 154.

4. X. Chen, F.J. Femia, J.W. Babich, J. Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, 308 (2000), 80.
5. B. Nock, H.-J. Pietzsch, F. Tisato, T. Maina. *Inorg. Chim. Acta*, 303 (2000), 26.
6. X. Chen, F.J. Femia, J.W. Babich, J. Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, 300-302 (2000), 517.
7. A.R. Middleton, A.F. Mesters, G. Wilkinson. *J.Chem.Soc. Dalton Trans*, (1979), 542.
8. G. Banboli, M. Nicolini, H. Mazzi, F. Refosco. *J.Chem.Soc. Dalton Trans*, (1984), 2505.
9. Kotegov K.V., Amidzhanov A.A., Kukushkin Y.N. // *Journal of non-organic chemistry*. 1977. V.22. №10. P. 27-42.
10. Yezhovska-Tschebyatovska B., Vajda S., Baluka M. // *Journal of struct. chemistry*. 1967. V. 8. № 3. P.519.
11. *Synthesis of organic product: transl. from English / Ed. A.F. Plate . M.: Mir. 1964. 145 p.*
12. Klimova V.A. *Basic methods of micro-analysis of inorganic chemicals. M.: MSU. 1972. 120 p.*
13. Gagieva S. Ch., Tsaloev A.T., Gutnova N.A., Khubulov A. B. // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2003. 48. №5. 171 p.
14. Nakamoto K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. M.: Mir, 1982. 411 p.*
15. *Spectrometric identification of organic compounds. Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassel, Terence C. Morrill: John Willey, New York. 1980. 442 p.*
16. Gagieva S.Ch., Tsaloev A.T., Gutnova N.A., Hubulov A.B. // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2003. 48. № 5. 2034 p.