

Двм.
Д-36

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии

им. Н.С.Курнакова

На правах рукописи

ДЕРУНОВ Владимир Владимирович

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАКАРБОНИЛБРОМИДА
РЕНИЯ С НЕКОТОРЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ σ -ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

(02.00.01 -- неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва -- 1981

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии

им. Н.С.Курнакова

На правах рукописи

ДЕРУНОВ Владимир Владимирович

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАКАРБОНИЛБРОМИДА
РЕНИЯ С НЕКОТОРЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ σ -ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1981

Работа выполнена на кафедре общей химии Московского Ордена
Трудового Красного Знамени физико-технического института

· Научные руководители:

кандидат химических наук, доцент П.А.Константинов

кандидат химических наук, старший научный сотрудник А.А.Иогансон

Официальные оппоненты:

доктор химических наук А.А.Пасынский

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Г.Е.-И. Магомедов

Ведущее учреждение: Институт неорганической химии СО АН СССР
(г.Новосибирск).

Защита диссертации состоится 16 сентября 1981 г. в 10
часов на заседании Специализированного совета по присуждению
ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в Институте общей и
неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР по адресу:
г.Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан 14 августа 1981 г.

Ученый секретарь Совета,

кандидат химических наук

Илиникова (И.Ф.АЛЕННИКОВА)

Актуальность темы. В последние годы значительно возрос интерес к комплексам переходных металлов с лигандами биологического происхождения. Этот интерес вызван проведенными в последнее время исследованиями, показавшими, что многие биокаталитические процессы, такие как окисление предельных углеводов, фиксация азота и углекислого газа и т.п., идут с участием сложных природных молекул содержащих один или группу атомов металла и длинную белковую цепь.

Несмотря на имеющиеся в настоящее время сотни работ, описывающих методы получения и свойства аминокислотных производных переходных металлов, свойства самих аминокислот как лигандов известны сравнительно мало. Это объясняется тем, что большинство исследований проводятся либо с ионами металлов, обладающими низкими координационными числами (Cu, Ni, Pt и др.), либо с комплексами, содержащими наряду с аминокислотными лигандами другие малоинформативные лиганды аццо - типа. Между тем, наиболее полную информацию об электронных и стерических особенностях аминокислот как лигандов можно получить, изучая комплексы переходных металлов в степени окисления, близкой к нулю, и содержащими наряду с координированными молекулами аминокислот такие Л - акцепторные лиганды, как CO, NO и т.п.

В частности, стерические особенности координированных аминокислот, а также стерические особенности и донорная способность замещающих нуклеофилов обуславливают, как оказалось, стереоселективность реакций нуклеофильного замещения аминокислот в некоторых типах аминокислотных комплексов пентакарбонилбромидов рения. Все сказанное может относиться к карбонилам многих переходных металлов, таких как Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, Fe, Co и т.д., а также к комплексам, содержащим другие лиганды Л - акцепторного типа, например, NO, CN, CNR и т.д. Таким образом, создается возможность направленного синтеза изомеров различных комплексных соединений.

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза аминокислотных производных пентакарбонилбромидов рения, в изучении воздействия стерических и электронных факторов на строение и координационную способность комплексов типа $(OC)_n Re L_{6-n}$, где L = аминокислоты, O - замещенные азобензолы, N - и P - доноры.

Научная новизна. Найден метод получения N- и O-координированных аминокислотных производных пентакарбонилбромид рения. Синтезирован ряд ранее неизвестных комплексов $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ с различными бидентатными и тридентатными n-донорными лигандами. Обнаружена зависимость строения продуктов замещения аминокислотных лигандов в аминокислотных производных пентакарбонилбромид рения на n-донорные лиганды от характера замещаемых аминокислот и природы n-донора.

Осуществлен синтез комплексов пентакарбонилбромид рения с O-замещенными азобензолами. Рентгеноструктурным анализом доказано бидентатное строение этих комплексов и наличие в них мостиковых связей металл - кислород и металл - сера.

Практическая ценность. Разработанные методы получения производных рения, содержащих кроме аминокислотных лигандов карбонильные и другие лиганды, а также изученные закономерности нуклеофильного замещения в аминокислотных комплексах пентакарбонилбромид рения позволят вести направленный синтез комплексов заданного строения. Растворимость полученных комплексов в воде делает их пригодными для биологических испытаний, что создает возможность использования этих соединений в медицине.

Методы исследования. Полученные в работе комплексы исследовались методами ИК спектроскопии (UR-20), потенциометрического титрования (рН - метр - милливольтметр рН-340) и рентгеноструктурного анализа (автоматический дифрактометр Синтекс Р₂, БВМ-Eclipse S/200).

Апробация работы. Результаты исследований представлены на XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Москва, ИОНХ, 1978 г.); докладывались на конференциях молодых ученых в Московском физико-техническом институте (1977, 1978 гг.)

Публикации. По результатам исследований опубликовано восемь печатных работ.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 128 названий. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста.

и содержит 16 рисунков и 13 таблиц.

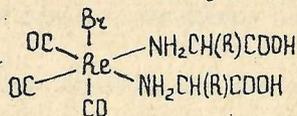
Основное содержание работы. I. Синтез N - аминокислотных комплексов пентакарбонилбромид рения.

Для синтеза N - аминокислотных производных пентакарбонилбромид рения впервые использован метод непосредственного взаимодействия аминокислотного лиганда с пентакарбонилбромидом рения:



Бис-аминокислотные производные пентакарбонилбромид рения типа $\text{BrRe}(\text{CO})_3(\text{AK})_2$, где АК - аминокислота, представляют собой жидкие или твердые аморфные бесцветные или светло-желтые вещества, разлагающиеся выше 150°C , хорошо растворимые в полярных органических растворителях, умеренно растворимые в воде и практически нерастворимые в алифатических углеводородах и диэтиловом эфире. Картина полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп в ИК-спектрах всех соединений соответствует локальной симметрии C_{3v} точечной группы $\text{M}(\text{CO})_3$ с фациальным расположением карбонильных групп у октаэдрически координированного атома металла. Как и следовало ожидать, частоты ν_{CO} в ИК-спектрах всех комплексов очень близки, поскольку аминогруппы не обладают сколько-нибудь заметной π - акцепторной способностью, а индуктивное влияние органических групп у α - или β -углеродного атома аминокислотного лиганда в значительной мере ослабляется при передаче влияния на атом рения по цепочке связей C-C-N (см. табл. I).

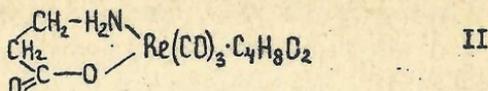
На основании ИК-спектров полученных соединений можно сделать вывод, что во всех комплексах, независимо от строения аминокислоты, координированные атомом Re аминокислотные лиганды находятся в цис-положении по отношению к атому Br и относительно друг друга:



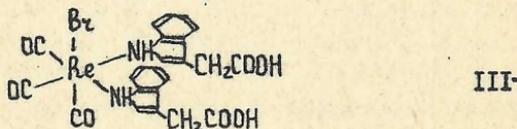
I, III - XIV

Реакция $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ с β -аланином идет в двух направлениях. Основным продуктом является желтое масло состава $\text{BrRe}(\text{CO})_3[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_2$, ИК-спектр которого свидетельствует о фациальной конфигурации карбонильных групп. Вторым продуктом является бесцветный кристаллический хелатный комплекс, выделенный в виде аддукта с одной

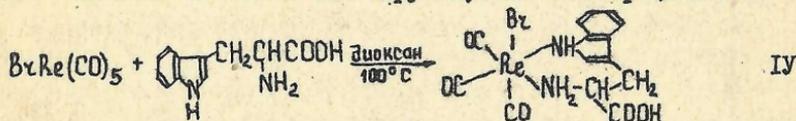
молекулой диоксана с 20% выходом:



Комплекс может быть получен с количественным выходом при реакции соли β -аланина с $\text{VrRe}(\text{CO})_5$ в диоксане. Т. пл. 300°C , ИК-спектр νCO cm^{-1} (в CH_3CN): 2036 с, 1915 с, 1895 с; νCOO 1585 ср, 1400 сл. Комплекс $\text{VrRe}(\text{CO})_3$ с β -индолилуксусной кислотой представляет собой октаэдр с фациальным расположением карбонильных групп и двумя молекулами β -индолилуксусной кислоты, координированными с атомом Re атомами азота индолильных групп:



Реакция $\text{VrRe}(\text{CO})_5$ с триптофаном в диоксане также идет с замещением двух CO-групп, но образующийся продукт содержит только одну молекулу аминокислоты. Вероятно, молекула триптофана координируется с Re атомами азота как аминогруппы, так и гетероцикла:



Комплексы $\text{VrRe}(\text{CO})_3(\text{AK})_2$, где АК = цистеин, треонин, удовлетворительно растворимы в воде, что позволило провести потенциметрическое титрование комплексов. Результаты титрования водно-метанольных растворов комплексов O, I н. раствором KOH однозначно показывает наличие в молекулах комплексов координационно-ненасыщенных кислотных групп двух аминокислотных лигандов.

Таблица I

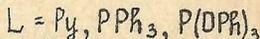
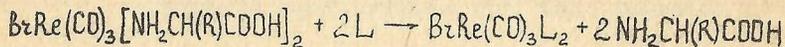
Физико-химические свойства соединений типа $\text{VrRe}(\text{CO})_3(\text{AK})_2$

№	Аминокислота (АК)	Выход, %	Цвет	ИК спектр νCO cm^{-1} (в CHCl_3)
---	-------------------	-------------	------	--

№	Аминокислота (АК)	Выход, %	Цвет	ИК-спектр ν_{CO} см ⁻¹ (в CHCl ₃)
I	глицин	73	бесцв.	2030 ср, 1910 оч. с. ш.
III	β -индолилуксусная кислота	61	фиолет.	2040 ср, 1923с, 1908 с.
IV	1/2 dl - триптофан	60	св. желт.	2022 ср, 1915 с, 1895 с.
У	dl - l - аланин	-	желтый	2021 ср, 1909 с, 1890 с.
VI	dl - валин	80	св. желт.	2030 ср, 1918 с, 1895 с.
VII	dl - лейцин	74	св. желт.	2025 ср, 1905 с, 1882 с.
VIII	β - аланин	-	желтый	2038 ср, 1910 оч. с. ш.
IX	dl - β -фенил-l-аланин	65	желтый	2029 ср, 1912 с, 1895 с.
X	dl - β -2-тиенил-l-аланин	68	св. корич.	2030 ср, 1913 с, 1895 с.
XI	dl - β -фенил- β -аланин	62	желтый	2030 ср, 1910 оч. с. ш.
XII	dl - β -2-тиенил- β -аланин	66	св. корич.	2030 ср, 1910 оч. с. ш.
XIII	dl - цистеин	70	св. желт.	2024 ср, 1921 с, 1905 с.
XIV	dl - треонин	68	бесцв.	2022 ср, 1910 с, 1887 с.

2. Реакции N-аминокислотных производных пентакарбонилброма рения с n-донорами.

Для изучения реакционной способности бис-аминокислотных производных пентакарбонилброма рения были проведены реакции этих соединений с рядом нуклеофильных реагентов (пирдин, трифенилфосфин и трифенилфосфит). Оказалось, что молекулы аминокислоты, координированные аминогруппой, являются относительно слабосвязанными лигандами, которые легко замещаются нуклеофильными реагентами. В результате реакции выделяется свободная аминокислота и образуются известные дизамещенные трикарбонилрений бромиды типа $BzRe(CO)_3L_2$:



Строение образующихся продуктов типа $BzRe(CO)_3L_2$ легко установить с помощью ИК-спектров в области поглощения валентных колебаний CO-групп: для комплексов с цис-конфигурацией лигандов (локальная симметрия группы $Re(CO)_3-C_{3v}$) на основании анализа с помощью теории групп следует ожидать появления трех полос ν_{CO} примерно одинаковой интенсивности, тогда как для транс-изомеров (симметрия C_{2v}) - двух интенсивных и одной слабой полосы (см. табл. 2).

Таблица 2.
Строение комплексов типа $VzRe(CO)_3L_2$

№	АМИНОКИСЛОТА (АК)	$VzRe(CO)_3L_2$		
		$L = Py$	$L = PPh_3$	$L = P(OPh)_3$
1	глицин	цис	цис	транс
2	<i>dl</i> - α -аланин	цис	цис + транс	транс
3	β -аланин	цис	цис	а)
4	<i>dl</i> -валин	цис	транс	транс
5	<i>dl</i> -лейцин	цис	транс	транс
6	<i>dl</i> - β -фенил- α -аланин	цис	цис	цис
7	<i>dl</i> - β -2-тиенил- α -аланин	цис	транс	транс
8	<i>dl</i> - β -фенил- β -аланин	цис	цис + транс	транс
9	<i>dl</i> - β -2-тиенил- β -аланин	цис	транс	транс
10	β -индолилуксусная кислота	цис	транс	транс
11	<i>dl</i> -триптофан	цис	цис	-
12	<i>dl</i> -цистеин	цис	транс	транс
13	<i>dl</i> -треонин	цис	цис + транс	транс

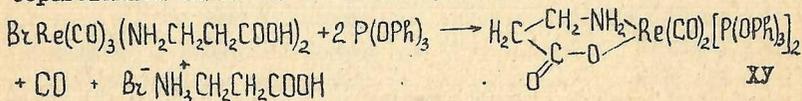
Примечание: а) При реакции $VzRe(CO)_3(\beta\text{-ald})_2$ с $P(OPh)_3$ происходит замещение только одной молекулы АК.

Пиридин легко замещает аминокислотные лиганды во всех соединениях типа $VzRe(CO)_3(АК)_2$. Реакция с комплексами, содержащими алифатические АК, идет в диоксане или ТГФ практически мгновенно, без нагревания; для замещения АК, содержащих фенильную группу или гетероцикл, требуется 2 - 4 ч нагревания при 50 - 70°. Во всех случаях конфигурация карбонильных групп в ходе реакции не изменяется и единственным продуктом является известный цис - $VzRe(CO)_3Py_2$.

Замещение АК на PPh_3 или $P(OPh)_3$ идет значительно труднее (кипячение в диоксане 4 - 12 ч). Получить смешанные комплексы типа $VzRe(CO)_3(АК)L$ не удастся: применение недостаточного количества реагента приводит к выделению смеси исходного комплекса и $VzRe(CO)_3L_2$. При реакциях с PPh_3 конфигурация образующегося дизамещенного продукта $VzRe(CO)_3(PPh_3)_2$ зависит от строения АК. При действии трифенилфосфина на соединения с такими аминокислотными лигандами, как глицин, β -фенил- α -аланин или β -аланин, образуется цис - $VzRe(CO)_3(PPh_3)_2$, тогда как реакция с комплексами, со-

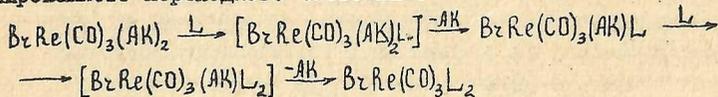
держащими лиганд с разветвленной алкильной группой или гетероциклом, приводит к транс- изомеру. Замещение на PPh_3 α - аланина, β - фенил - β - аланина и треонина вызывает образование смеси цис- и транс - $\text{BzRe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ примерно в равных количествах. Образование цис - $\text{BzRe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, в результате замещения молекулы АК в комплексе $\text{BzRe}(\text{CO})_3(\text{Tcy})$, связано, по-видимому, с наличием лишь одной относительно слабо координированной хелатной молекулой триптофана.

Реакции трифенилфосфита с комплексами $\text{BzRe}(\text{CO})_3(\text{AK})_2$ приводят, как правило, к образованию транс - $\text{BzRe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$. Однако, при АК = β - фенил - α - аланин в аналогичных условиях с количественным выходом образуется цис - изомер. Реакция оис - (β -аланин) трикарбонилрений бромида с $\text{P}(\text{OPh})_3$ приводит к замещению одной молекулы аминокислоты и одной из CO - групп на две молекулы $\text{P}(\text{OPh})_3$, а оставшаяся молекула АК превращается в лиганд хелатного типа, с образованием связи Re-D и замещением атома Bz :



Выход светло - сиреневого кристаллического продукта 60%, т.пл. 171 - 173°C, ИК-спектр ν_{CO} cm^{-1} (в CHCl_3) : 1987 с, 1903 с. При реакции $\text{BzRe}(\text{CO})_3(\text{Tcy})$ с $\text{P}(\text{OPh})_3$ на основании ИКС установлено, что образующийся продукт также имеет структуру с цис-расположением двух CO групп. Стереоселективность реакций нуклеофильного замещения в комплексах типа $\text{BzRe}(\text{CO})_3(\text{AK})_2$ при действии соответствующими нуклеофильными реагентами (L) создает возможность направленного получения цис - и транс - изомеров типа $\text{BzRe}(\text{CO})_3\text{L}_2$.

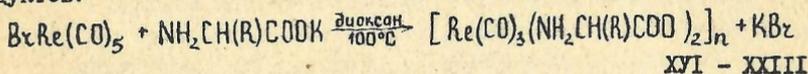
На основании явной зависимости скорости реакции замещения АК от природы координированных аминокислот и замещающего реагента (качественно, по изменению характера ИК спектров реакционных смесей), можно сделать предположение о преимущественно ассоциативном механизме реакции замещения, включающем образование, по крайней мере, на первой стадии, промежуточного гептакоординированного переходного состояния:



В этом случае становится понятной та роль, которую играют стерические факторы. Наличие объемистого радикала в координированной молекуле аминокислоты препятствует свободному подходу нуклеофильного заместителя в соседнее положение и тем самым способствует образованию транс-замещенного продукта. Напротив, в тех случаях, когда молекула аминокислоты, либо нуклеофильная молекула занимают небольшой объем, по пространственным соображениям становится возможным образование комплексов типа цис- $\text{VtRe}(\text{CO})_3\text{L}_2$.

3. Аминокарбоксилатные комплексы пентакарбонилбромид рения.

Обработка λ -аминокислотных комплексов рения типа $\text{VtRe}(\text{CO})_3 \cdot [\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}]_2$ метанольным раствором КОН, а также реакция между $\text{VtRe}(\text{CO})_5$ и калевой солью соответствующей аминокислоты в диоксане приводит к выделению KVt и образованию полимерных продуктов:



Аминокарбоксилатные производные пентакарбонилбромид рения типа $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{AK})_2]_n$ представляют собой твердые аморфные вещества, размягчающиеся при $70 - 120^\circ\text{C}$, хорошо растворимые в ТГФ, хлороформе, спиртах, ацетоне, умеренно растворимые в воде и практически нерастворимые в алифатических углеводородах и диэтиловом эфире.

Положение и интенсивность полос поглощения в области валентных колебаний терминальных карбонильных групп в ИК спектрах всех соединений соответствует локальной симметрии C_{3v} точечной группы $\text{M}(\text{CO})_3$ с фациальным расположением CO -групп у октаэдрически координированного атома металла. Полосы поглощения в области валентных колебаний CO -групп всех аминокарбоксилатных комплексов довольно близки по частотам. Характерно, что в ИК спектрах аминокарбоксилатных комплексов, так же как и в спектрах N -замещенных аминокислотных комплексов пентакарбонилбромид рения, частоты ν_{CO} комплексов, содержащих аминокислоты с тиенильными группами, несколько сдвинуты в сторону больших энергий по сравнению с частотами комплексов, содержащих аналогичные аминокислоты с фенильными группами. Это согласуется с результатами, полученными нами для комплексов карбониллов металлов $\text{U}(\text{O})$ группы с трис-(2-тиенил)-фосфином и свидетельствует о мень-

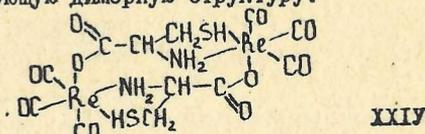
I	2	3	4	5
XVI	глицин	75	бесцв.	2028 с, 1906 оч. с, ш; 1655 с, ш, 1390 сл.
XVII	dl- α -аланин	85	св.желт.	2025 с, 1905 оч. с, ш; 1655 с, ш, 1390 сл.
XVIII	dl-валин	73	св.желт.	2026 с, 1906 оч. с, ш; 1654 с, ш, 1390 сл.
XIX	dl-лейцин	70	св.желт.	2024 с, 1904 оч. с, ш; 1653 с, ш, 1388 сл.
XX	dl- β -фенил- α -аланин	68	желтый	2026 с, 1905 оч. с, ш; 1652 с, ш, 1388 сл.
XXI	dl- β -2-тиенил- α -аланин	65	св.корич.	2028 с, 1906 оч. с, ш; 1654 с, ш, 1390 сл.
XXII	dl- β -фенил- β -аланин	66	желтый	2024 с, 1904 оч. с, ш; 1652 с, ш, 1387 сл.
XXIII	dl- β -2-тиенил- β -аланин	63	св.корич.	2026 с, 1905 оч. с, ш; 1653 с, ш, 1390 сл.

Реакция комплексов $VtRe(CO)_3[NH_2CH(R)COOH]_2$, где $R = CH_2SH$, $CH(CH_3)OH$, с KOH , а также реакция между $VtRe(CO)_5$ и калиевыми солями цистеина и треонина приводит к выделению осадка KVt и получению твердых аморфных продуктов состава: $[Re(CO)_3NH_2CH(R)COO]_n$, $R = CH_2SH$ (XIV), $CH(CH_3)OH$ (XV), хорошо растворимых в воде, спиртах, диоксане и ТГФ и нерастворимых в алифатических углеводородах и диэтиловом эфире.

ИК спектры обоих комплексов содержат по три полосы в области частот валентных колебаний CO - групп и по две полосы в области частот валентных колебаний COO - группы. Картина полос поглощения свидетельствует о *цис*-положении CO -групп относительно друг друга (локальная симметрия C_{3v}). Результаты потенциометрического титрования показывают, что комплекс XVII не титруется кислотами и щелочами. Он не реагирует с такими нуклеофильными реагентами, как Pu , PPH_3 и $P(OPh)_3$. Эти результаты свидетельствуют о том, что все функциональные группы в аминокислоте координированы атомами металла. Образование комплекса XVII из $VtRe(CO)_5$ и $NH_2CH(CH_2SH)COOK$ явно идет в две стадии. В нача-

ле реакции наблюдается выделение CO и образование аминокислотно-го комплекса, по-видимому, содержащего бром и свободную группу COOK. На второй стадии происходит выделение KBr и образование рений-карбоксилатных группировок. Димерная структура комплекса XXIV подтверждена криоскопическим определением молекулярного веса в диоксане (найдено: 816, вычислено: 778).

На основании полученных данных мы предположили для комплекса XXIV следующую димерную структуру:



Результаты потенциометрического титрования комплекса XXV свидетельствуют о том, что комплекс содержит координационно-ненасыщенные группы NH₂. Криоскопическое определение молекулярного веса комплекса XXV в диоксане дает величину близкую к тетрамеру (найдено: 1487, вычислено: 1550). Реакция комплекса XXV с пиридином приводит к образованию твердого аморфного вещества состава $Re(CO)_3[NH_2CH(CH(OH)CH_3)CO]_4$ (XXVI), хорошо растворимого в ТГФ, спиртах, умеренно растворимого в хлороформе и воде и нерастворимого в алифатических углеводородах и эфире. Его ИК спектр содержит три полюсы в области поглощения валентных колебаний CO- групп, свидетельствующих о фациальном расположении карбонильных групп. На основании этих данных мы предположили следующую возможную структуру:

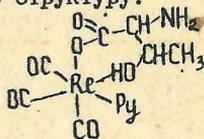


Таблица 4

Физико-химические свойства комплексов типа $[Re(CO)_3(AK)]_n$

№	Аминокислота (АК)	Выход, %	Цвет	ИК спектр
				ν_{CO} см ⁻¹ (в ТГФ); ν_{CO} (в CHCl ₃)
XXIV	цистеин	72	св.корич.	2008 с, 1890 с, 1887 с; 1653 с, 1390 сл.
XXV	треонин	68	бесцв.	2026 с, 1892 с, 1887 с;

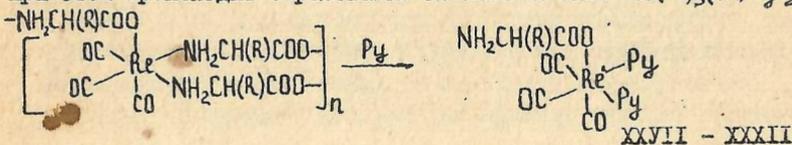
4. Реакции аминокарбоксилатных производных пентакарбонилбромид рения с π-донорами.

Аминокарбоксилатные производные пентакарбонилбромид рения реагируют с нуклеофильными реагентами, такими как Py , PRh_3 и $P(OPh)_3$, с замещением N-связанных с атомом металла аминокислотных лигандов.

Действие пиридина приводит к легкому замещению аминокислотных лигандов во всех соединениях типа $[Re(CO)_3(AR)_2]_n$. Замещение AR-лигандов на PRh_3 или $P(OPh)_3$ идет значительно труднее и требует кипячения в диоксане в течение 5 - 18 час. Природа координированных аминокислот также влияет на скорость реакции замещения. Замещение алифатических аминокислот протекает быстрее, чем аминокислот, содержащих фенильную группу или гетероцикл.

В случае замещения координированных молекул аминокислот пиридином происходит образование трикарбонильных комплексов состава: $NH_2CH(R)COORe(CO)_3Py_2$ или $NH_2CH(R)CH_2COORe(CO)_3Py_2$, которые представляют собой твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, диоксане, ТГФ, спиртах, умеренно растворимые в воде и нерастворимые в углеводородах и диэтиловом эфире. ИК спектры этих соединений в области валентных колебаний CO- групп содержат три полюсы и по характеру очень близки к спектрам комплексов типа $[Re(CO)_3(AR)_2]_n$, что служит доказательством сохранения фациального расположения карбонильных групп при замещении молекул аминокислот пиридином. Результаты потенциометрического титрования водно - метанольных растворов комплексов O, I в водном растворе HCl свидетельствуют о наличии в молекуле комплекса координационно - ненасыщенной аминогруппы.

Пиридин сравнительно быстро замещает молекулы аминокислоты. При этом происходит образование комплекса типа $Re(CO)_3(AR)Py_2$:



Комплексы типа $Re(CO)_3(AK)Py_2$ в условиях реакции (кипячение в диоксане) не превращаются в комплексы хелатного типа. Пиридин, вследствие отсутствия у атома азота свободных $d\pi$ -орбиталей, является "чистым" донором. Таким образом, между атомом Re и молекулой пиридина исключается возможность дативного взаимодействия. Это, в свою очередь, способствует увеличению электронной плотности на атоме металла и усилению дативного взаимодействия между заполненной $d\pi$ -орбиталью атома металла и свободной разрыхляющей $p\pi$ -орбиталью молекулы окиси углерода, находящейся в транс-положении к молекуле пиридина. Связь между металлом и окисью углерода упрочняется и, следовательно, координационно-ненасыщенная группа NH_2 координированной молекулы аминокислоты в этом комплексе не способна вступить в реакцию внутримолекулярного замещения CO -группы.

Таблица 5
Физико-химические свойства соединений типа $Re(CO)_3(AK)Py_2$

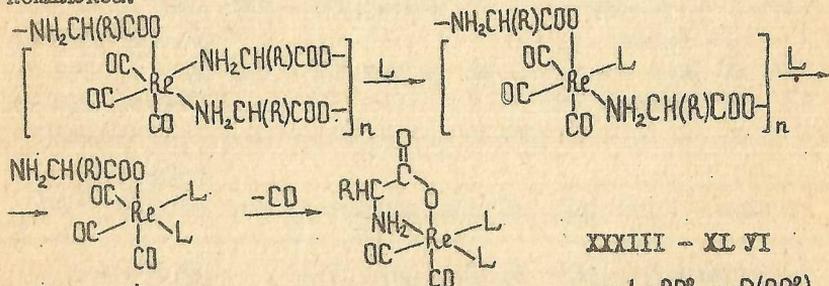
№	Аминокислота (AK)	Цвет	Выход, %	Т.пл., °C	ИК спектр $\nu_{CO}; \nu_{COO}$ см ⁻¹ (в $CHCl_3$)
XXVII	глицин	св. желт.	82	209-211	2038 с, 1934 с, 1904 с; 1643 с.ш, 1392 сл.
XXVIII	dl-лейцин	св. желт.	80	211-213	2033 с, 1920 с, 1900 с; 1642 с.ш, 1390 сл.
XXIX	dl-β-фенил- L-аланин	кремовый	76	210-212	2030 с, 1902 оч.с.ш; 1640 с.ш, 1388 сл.
XXX	dl-β-2-тиенил- L-аланин	желтый	73	209-211	2032 с, 1903 оч.с.ш; 1641 с.ш, 1390 сл.
XXXI	dl-β-фенил- β-аланин	кремовый	77	207-209	2031 с, 1902 оч.с.ш; 1640 с.ш, 1389 сл.
XXXII	dl-β-2-тиенил β-аланин	желтый	71	198-200	2032 с, 1904 оч.с.ш; 1642 с.ш, 1391 сл.

Действие трифенилфосфина или трифенилфосфита на $[Re(CO)_3(AK)_2]_n$ приводит к образованию дикарбонильных комплексов общей формулы: $NH_2CH(R)COORe(CO)_2L_2$ или $NH_2CH(R)CH_2COORe(CO)_2L_2$, где $L = PPh_3$, $P(OPh)_3$. Эти соединения представляют собой твердые кристаллические вещества, имеющие сравнительно высокую температуру плавления.

ния, хорошо растворима в хлороформе, диоксане, ТГФ и нерастворима в спиртах, ацетоне и воде.

ИК спектры полученных комплексов в области частот валентных колебаний CO- групп близки и содержат по две полосы приблизительно равной интенсивности. Как и комплексы типа $[Re(CO)_3(AK)_2]_n$, эти комплексы содержат по две полосы поглощения, отнесенные к симметричному и асимметричному колебаниям CO- группы. Комплексы типа $Re(CO)_2(AK)L_2$ не титруются кислотами и щелочами, что свидетельствует об отсутствии свободных функциональных групп в координированной молекуле аминокислоты.

Очевидно, действие молекул n- донорного лиганда приводит на первой стадии реакции к последовательному разрыву связей Re-N и образованию комплекса типа $Re(CO)_3(AK)L_2$. По-видимому, одновременно протекает внутримолекулярное замещение одной из CO- групп свободной NH_2 - группой и образование хелатного комплекса:



XXXIII - XLVI

где $L = PPh_3$ и $P(OPh)_3$

Причина различия в ходе реакции замещения аминокислотных лигандов в комплексах типа $[Re(CO)_3(AK)_2]_n$ на пиридин и фосфорсодержащие доноры заключается в том, что у атома фосфора имеются вакантные dπ- орбитали. За счет акцептирования электронов этими орбиталями становится возможным дативное взаимодействие между атомом металла и молекулой фосфорсодержащего донора. Вследствие этого происходит оттягивание электронов заполненных dπ- орбиталей металла от свободных разрыхляющих pπ- орбиталей молекул CO и ослабление дативных связей между металлом и CO- группами, находящимися в транс- положении к молекулам фосфорсодержащих n- доноров. Таким образом, внутримолекулярное замещение CO- группы на свободную NH_2 группу координированной молекулы аминокислоты в этом случае облегчается.

Физико - химические свойства соединений типа $Re(CO)_2(AK)(PPR_3)_2$ Таблица 6

№	Аминокислота (АК)	Выход, %	Цвет	Т.пл., °C	ИК спектр $\nu(CO), \nu(COO) \text{ см}^{-1}$ (в СНСл ₂)
XXXIII	глицин	72	бесцв.	271 - 272	1940 с, 1858 с; 1640 с, 1380 сл.
XXXIV	dl- <i>l</i> - аланин	42	бесцв.	274 - 276	1940 с, 1860 с; 1640 с, 1380 сл.
XXXV	dl- лейцин	68	бесцв.	274 - 276	1936 с, 1856 с; 1640 с, 1380 сл.
XXXVI	dl- β - фенил <i>l</i> - аланин	65	бесцв.	273 - 275	1934 с, 1853 с; 1638 с, 1378 сл.
XXXVII	dl- β -2- тиенил - <i>l</i> - аланин	62	желтый	269 - 271	1938 с, 1856 с; 1640 с, 1380 сл.
XXXVIII	dl- β - фенил - β - аланин	66	желтый	275 - 277	1934 с, 1856 с; 1639 с, 1379 сл.
XXXIX	dl- β -2- тиенил - β - аланин	64	желтый	270 - 272	1938 с, 1858 с; 1640 с, 1380 сл.

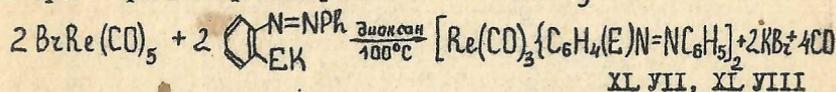
Физико - химические свойства соединений типа $Re(CO)_2(AK)[P(OPR)_3]_2$ Таблица 7

№	Аминокислота (АК)	Выход, %	Цвет	Т.пл., °C	ИК спектр $\nu(CO), \nu(COO) \text{ см}^{-1}$ (в СНСл ₂)
XI	глицин	48	св.желт.	169 - 171	1966 с, 1884 с; 1642 с, 1400 сл.
XII	dl- <i>l</i> - аланин	54	св.желт.	170 - 172	1980 с, 1900 с; 1640 с, 1400 сл.
XI II	dl- лейцин	32	св.желт.	170 - 172	1964 с, 1882 с; 1641 с, 1398 сл.
XI III	dl- β - фенил - <i>l</i> - аланин	28	св.желт.	170 - 172	1965 с, 1882 с; 1640 с, 1398 сл.
XI IV	dl- β -2- тиенил - <i>l</i> - аланин	27	желтый	169 - 171	1966 с, 1884 с; 1641 с, 1399 сл.

XL V dl-β-фенил -	29 желтый	I72 - I74	I963 с, I881 с;
β-аланин			I640 с, I398 сл.
XL VI dl-β-2-тенил -	26 желтый	I71 - I73	I970 с, I888 с;
β-аланин			I642 с, I400 сл.

5. Комплексы пентакарбонилбромида рения с о-замещенными азобензолами.

С целью уточнения способов координации бидентатных лигандов, содержащих донорные атомы азота и кислорода (или серы) нами были изучены реакции калиевых солей орто - фенилазофенола и орто - фенилазофенилмеркаптана с $\text{BrRe}(\text{CO})_5$:



Полученные димерные комплексы представляют собой твердые, кристаллические вещества, хорошо растворимые в таких полярных растворителях, как ТГФ, хлороформ, спирты и практически нерастворимые в алифатических углеводородах и диэтиловом эфире. ИК спектры комплексов в области поглощения валентных колебаний CO - групп свидетельствуют о cis - расположении CO - групп относительно друг друга (локальная симметрия C_{3v} точечной группы $\text{M}(\text{CO})_3$).

Таблица 8

Физико - химические свойства соединений типа $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{E})\text{N}=\text{NPr}\}]_2$

№	Соединение	Цвет	Выход, %	Т.пл., °C	ИК спектр ν_{CO} см ⁻¹ (в CHCl_3)
XL VII	$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})\text{N}=\text{NPr}\}]_2$	оранжево-красный	76	315-317	2035 с, 1938 с, 1920 с.
XL VIII	$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})\text{N}=\text{NPr}\}]_2$	красно-коричневый	71	308-309	2046 с, 1940 с, 1922 с.

Структура соединения (XL VII) подтверждена полным рентгеноструктурным анализом.

Бидерная молекула XL VII состоит из двух фрагментов $\text{Re}(\text{CO})_3\text{-o-C}_6\text{H}_4(\text{O})\text{N}=\text{NPr}$, связанных за счет мостиковой функции атомов O хелатных орто - фенилазофенольных лигандов, являющихся

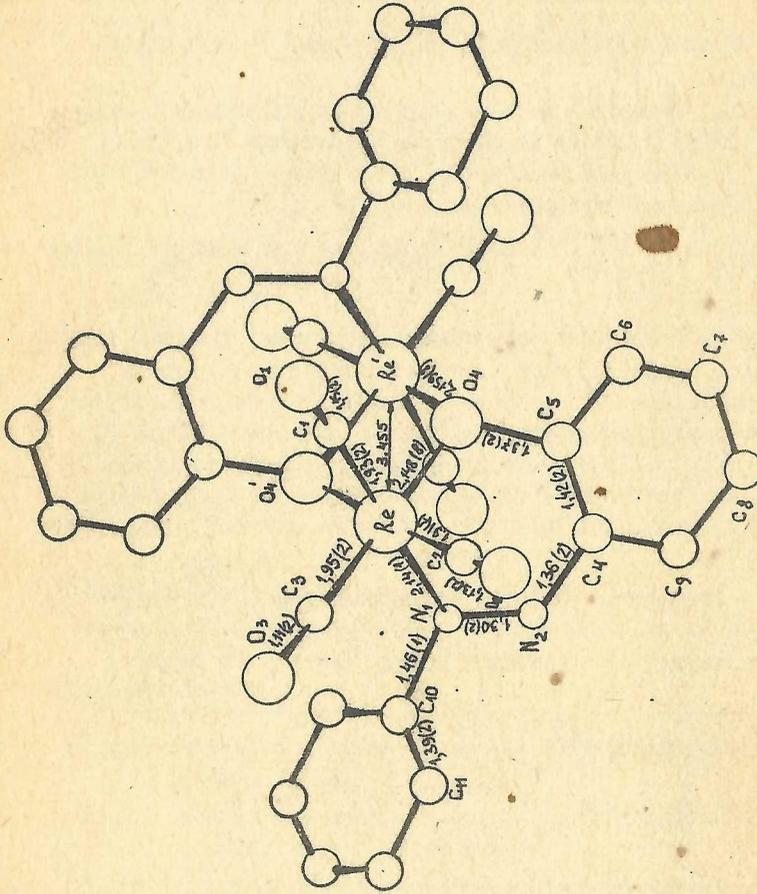


Рис. I. Структура комплекса

ся в молекуле тридентатными (рис. I). Каждый такой лиганд координирован с атомами Re атомами O (4) и N (I), образуя шестичленный металлоцикл и, кроме того, атом O (4) симметрично связан со вторым атомом Re димерной молекулы. Длины связей Re-O (4) и Re'-O (4), равные 2,148(8) и 2,159(8) Å соответственно, близки к длине связи Re-N (I) 2,14(1) Å. Расстояние Re-Re' равно 3,455 Å, что свидетельствует об отсутствии связи металл - металл (Сяков. Re = 3,05 Å). Координация атомов Re искаженная октаэдрическая (рис - углы в координационном октаэдре атома Re варьируют от 73,3 до 99,4°). Средние длины связей Re-CO и C-O равны 1,93 и 1,13 Å соответственно. Угол Re-CO равен 177°.

Шестичленный металлоцикл неплоский, атомы Re и N (I) отклоняются от плоскости O (4) O (5) O (4) N (2) на 1,274 и 0,325 Å соответственно и эта плоскость образует с плоскостью Re O (4) O (4) двугранный угол 40,6°.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза и синтезирован ряд новых производных пентакарбонилбромида рения с аминокислотами и некоторыми другими азотсодержащими лигандами, в которых лиганды координированы атомом Re как через N, так и через O. Определен состав и строение образующихся комплексов и в случае реакции $VxRe(CO)_5$ с солями аминокислот обнаружено образование полимерных соединений. Изучена реакционная способность N- и O-аминокислотных производных пентакарбонилбромида рения по отношению к действию нуклеофильных реагентов. В случае реакций аминокислотных производных пентакарбонилбромида рения с нуклеофилами впервые получены соединения типа $Re(CO)_5[NH_2CH(R)COO] \cdot Py_2$, $Re(CO)_2[NH_2CH(R)COO](PPh_3)_2$ и $Re(CO)_2[NH_2CH(R)COO][P(OPh)_3]_2$. Изучены реакции $VxRe(CO)_5$ с o-замещенными азобензолами и для $[Re(CO)_5 \cdot C_6H_4(O)N \cdot C_6H_5]_2$ проведен полный рентгеноструктурный анализ.

2. При исследовании реакций $VxRe(CO)_5$ с аминокислотами впервые выделены соединения типа $VxRe(CO)_5[NH_2CH(R)COOH]_2$. Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, ИК спектроскопии и потенциометрического титрования. Установлено, что аминокислотные лиганды в этих комплексах координированы атомом Re только через атомы азота.

3. Впервые обнаружено образование полимерных соединений при исследовании реакций $VtRe(CO)_5$ с калиевыми солями аминокислот. Методами ИК спектроскопии и потенциометрического титрования установлено, что аминокислотные лиганды в этих комплексах координированы атомом Re как через N, так и через O.

4. При изучении реакционной способности N-аминокислотных производных $VtRe(CO)_5$ по отношению к действию нуклеофильных реагентов установлена различная стереоселективность и различная скорость реакций нуклеофильного замещения аминокислотных лигандов в зависимости от характера координированных аминокислот и замещающих нуклеофильных реагентов, на основании чего сделано предположение о существенном вкладе механизма замещения типа SN_2 в реакциях нуклеофильного замещения N-связанных аминокислот в соединениях типа $VtRe(CO)_3[NH_2CH(R)COOH]_2$.

5. Изучены реакции аминокарбоксилатных производных пентакарбонилбромида рения с нуклеофильными реагентами. Выделены соединения состава $Re(CO)_3[NH_2CH(R)COO]Py_2$, $Re(CO)_2[NH_2CH(R)COO](PPPh_3)_2$ и $Re(CO)_2[NH_2CH(R)COO][P(OPh)_3]_2$. Методом ИК спектроскопии и потенциометрического титрования установлено, что в случае $Re(CO)_3 \cdot [NH_2CH(R)COO]Py_2$, аминокислотный лиганд координирован атомом Re только посредством атомов O, тогда как в $Re(CO)_2[NH_2CH(R)COO] \cdot (PPPh_3)_2$ и $Re(CO)_2[NH_2CH(R)COO][P(OPh)_3]_2$ аминокислотный лиганд является хелатным.

6. Изучены реакции $VtRe(CO)_5$ с o-замещенными азобензолами. Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. На основании полного рентгеноструктурного анализа $[Re(CO)_3o-C_6H_4(O) \cdot N=NPh]_2$ установлено, что полученные соединения являются димерами, в них отсутствует связь металл-металл и гетероатом в o-положении является мостиковым.

Основной материал диссертации изложен в следующих публикациях:

1. П.А.Константинов, В.В.Дерунов, Л.А.Латышева, А.А.Иогансон. Трис-(2-тиенил)фосфиновые комплексы карбониллов металлов VIIa группы. Координационная химия, 1976, 2, № 5, с. 627-631.
2. A.M. Sladkov, N.A. Vasneva, A.A. Johansson, V.V. Derunov. Reactions of Pentacarbonylrhenium Bromide with α - and β -alanines. Inorg. Chim. Acta, 1977, 25, N 12, p. L97 - L99.

3. В.В.Дерунов, П.А.Константинов, Н.А.Васнева, А.М.Сладков, А.А.Иогансон. Комплексы карбонила рения с некоторыми ароматическими *L*-аминокислотными лигандами. Доклады АН СССР, 1978, 239, № 5, с. 1107 - 1109.
4. А.А.Иогансон, В.В.Дерунов. Аминокислотные производные карбонила рения. Тезисы докладов XIII - го Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Москва, 1978, с. 171.
5. А.А.Иогансон, В.В.Дерунов, А.М.Сладков, Н.А.Васнева. Комплексы пентакарбонилбромид рения с цистеином и треонином. Журнал общей химии, 1979, 49, № 7, с. 1438 - 1443.
6. А.А.Иогансон, В.В.Дерунов, А.М.Сладков, Н.А.Васнева. Синтез *N*-аминокислотных производных карбонилбромид рения и их реакции с нуклеофильными реагентами. Известия АН СССР, серия хим., 1979, № II, с. 2580 - 2584.
7. G.G.Aleksandrov, V.V.Derunov, A.A.Johansson, Yu.T.Struchkov. Synthesis of derivatives of Pentacarbonylrhenium Bromide with *o*-substituted azobenzenes. The crystal and molecular structure of bis(*o*-Phenylazophenolato)rhenium (I) tricarbonyl). J.Organometal. Chem., 1980, 188, N 3, p. 367 - 371.
8. А.А.Иогансон, В.В.Дерунов. Синтез *O*-аминокислотных производных карбонилбромид рения и их реакции с нуклеофильными реагентами. Координационная химия, 1980, 6, № II, с. 1707 - 1714.