

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.73+546.94

СТРОЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ(V) $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{би}})]$,
 $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ С АТОМАМИ КИСЛОРОДА ТРИДЕНТАТНО (O, O, O)-
И ТЕТРАДЕНТАТНО (O, O, O, O)-ХЕЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ

© 2019 г. В. С. Сергиенко^{1, 2, *}, С. Б. Страшнова³

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

²Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Россия,
125190 Москва, ул. Усиевича, 20

³Российский университет дружбы народов, Россия, 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

*E-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.04.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

Рассмотрены особенности строения четырех (по два) моноядерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V) с тридентатно (O, O, O)- и тетрадентатно (O, O, O, O)-хелатными лигандами $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{би}})]$ и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{L}_{\text{моно}})]$. Показано, что связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}})_{\text{транс}}$ удлинены, а $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}})_{\text{транс}}$ укорочены по сравнению со связями $\text{Re}-\text{O}(\text{L})_{\text{цис}}$.

Ключевые слова: кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, шестикоординационные монооксо соединения d^2 -Re, n -дентатные ($n = 3, 4$) (O, O, O) и (O, O, O, O) лиганды

DOI: 10.1134/S0044457X19070146

ВВЕДЕНИЕ

Строение мономерных октаэдрических комплексов (МОК) d^0 -, d^2 -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратносвязанными лигандами O(оксо) подробно рассмотрено в работах [1–7]. Для d^2 -Re(V) методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура более пятисот соединений (см. Кембриджский банк структурных данных, версия 5.38, ноябрь 2017 г. [8]). Большинство из них – МОК $\text{ReO}_{\text{оксо}}\text{O}(\text{Lig})_{\text{транс}}$ с атомами кислорода моно- и полидентатных лигандов в *транс*-позициях к оксолигандам. Ранее мы опубликовали ряд обобщающих статей по МОК d^2 -Re(V) с лигандами: атомами галогенидов, азота, серы и водорода, кислорода монодентатных ацидолигандов (гидроксо-, алкокси- (метокси-, этокси-, пропокси-), OR^{n-} ($n = 1, 2$; R = Ph, Cy, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$, $\text{C}(\text{O})(\text{CF}_3)$, $\text{OSMe}(\text{CF}_3)_2$, BF_3), OER^{n-} ($n = 1, 2$; E = Si, B, S; R = Me_3 , F_3 , O_2CF_3)), бидентатно-хелатных (O, O) [9], (O, S) и (O, C), (O, P), (O, N) однозарядных лигандов, тридентатно-хелатных (O, N, O) одно- и двухзарядных лигандов [10], а также нейтральных кислородсодержащих лигандов (молекул воды, фосфин- и арсиноксидных OER_3

(E = P, As; $\text{R}_3 = \text{Ph}_3$, PhEt_2), молекул OR' (ДМФ), $\text{R}''\text{OH}$ ($\text{R}'' = \text{Me}$, Et, Pr), L ($\text{ON}_4\text{C}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$, O^- ($\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCH}_2\text{NH}^+\text{Et}_2$), O^- ($\text{NH}^+\text{C}_5\text{H}_4$))) в *транс*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо). Опубликованы обзорные статьи по особенностям строения МОК d^0 -Re(VII) [11] и d^0 -, d^2 -Tc(V, VII) [12].

Структурное проявление трансвлияния (СПТВ) кратносвязанного лиганда O(оксо) – удлинение противоположной связи $\text{Re}-\text{L}_{\text{транс}}$ – характеризуется параметром Δ – разностью длин одноименных связей $[\text{Re}-\text{L}_{\text{транс}}] - [\text{Re}-\text{L}_{\text{цис}}]$. Если в структуре нет лигандов одного сорта и в *транс*-, и в *цис*-позициях к O(оксо), мы используем параметр Δ , равный $[\text{Re}-\text{L}_{\text{транс}}] - [\text{Re}-\text{L}(\text{CT})]$, где CT – среднестатистическая стандартная длина связи Re(V) с атомом лиганда того же сорта, что и $\text{L}_{\text{транс}}$. В качестве параметра $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ приняли, как в [4], величину 2.04 Å.

В настоящей статье обсуждается строение мономерных октаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{би}})]$ и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{L}_{\text{моно}})]$, содержащих тридентатно (O, O, O)- и тетрадентатно (O, O, O, O)-хелатные, а также бидентатно-хелатные ($\text{L}_{\text{би}}$) или монодентатные ($\text{L}_{\text{моно}}$) лиганды. *Транс*-

Таблица 1. Основные геометрические параметры (в Å) в мономерных октаэдрических комплексах $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ с тридентатно (O, O, O)- и тетрадентатно (O, O, O, O)-хелатными лигандами

№	Комплекс	Re=O	Re–L _{цис}	Re–O(L) _{транс}	Δ	Литература
I	$[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{Tmen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.678(3)	1.948(3) ± 0.007 O(L _{три}) 2.227(4) ± 0.003 N(Tmen)	2.067(3)	0.119	[13]
II	$[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{Phen})] \cdot \text{MeOH}$	1.690(6)	1.937(6) ± 0.020 O(L _{три}) 2.144(7) ± 0.015 N(Phen)	2.102(6)	0.165	[13]
III	$\text{Na}(\text{NCMe}_2)[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{PPh}_3)] \cdot 4\text{MeCN}$	1.698(2)	2.059(2) ± 0.010 O(L _{тетра}) 2.4390(9) P(PPh ₃)	1.938(2)	–0.121	[15]
IV	$\text{K}(\text{NCMe}_2)[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}) \cdot (\text{PPh}_3)] \cdot 4\text{MeCN}$	1.699(2)	2.062(2) ± 0.008 O(L _{тетра}) 2.4432(10) P(PPh ₃)	1.925(2)	–0.137	[15]

Примечание. Лиганды $(\text{L}_{\text{три}})^{3-} = \text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}$; $(\text{L}_{\text{тетра}})^{4-} = (\text{OC}_6\text{H}_2(\text{трет-Bu})\text{CH}_2)_4$.

позиции к кратносвязанным оксолигандам занимают атомы кислорода O(L_{три}), O(L_{тетра}).

Основные длины связей в структурно исследованных комплексах приведены в табл. 1.

КОМПЛЕКСЫ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{би}})]$

Известна структура двух близких по составу комплексов [13], различающихся лишь типом бидентатно-хелатного (N, N) лиганда и сольватной молекулой: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{би}})] \cdot \text{Solv}$, где L_{би} – тетраметилэтан-1,2-диамин $(\text{NMe}_2\text{CH}_2)_2$ (Tmen), Solv = H₂O (I, рис. 1а); L_{би} – 1,10-фенантролин NC₅H₃(CH₂)₂NC₅H₃ (Phen) (II). Трехзарядные сахарофосфонатные лиганды $(\text{L}_{\text{три}})^{3-}$, 2,3-ди(гидрокси)пропилдигидрофосфато $\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}$, в обеих структурах замыкающие по два сочлененных по связям Re–O(2), O(2)–C металлоцикла (семичленный ReOC₂PO и пятичленный ReOC₂O), координируют атом рения тремя атомами кислорода на общей грани октаэдра ReO₄N₂. Интервал углов OReO_{цис} в I, II составляет 82.3°–88.5°. Связи Re–O(L_{три}) с нейтральными атомами кислорода фосфатогрупп в транс-позициях к O(оксо) (2.067 и 2.102 Å соответственно в I и II) заметно длиннее (в среднем на 0.119 и 0.165 Å) аналогичных связей Re–O(L_{три})_{цис} (1.948 ± 0.007 и 1.937 ± 0.020 Å) вследствие СПТВ. Авторы [13] отмечают, что в единственном структурно исследованном комплексе $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}_{\text{моно}})(1\text{-MeIm}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{толуол}$ [14] с лигандом L – диэфиром фосфорной кислоты OP(O)(OMe)₂ – связь Re–O_{транс} (1.988 Å) существенно короче, чем в I и II. В тетраэдре PO₄ обеих структур атомы фосфора координированы атомами кислорода в разной функции и на разных расстояниях P–O: 1.587 и 1.583 Å соответственно в I и II с атомом O(1) семичленного металлоцикла; 1.528 и 1.527 Å с O(4) (координирован с Re); 1.558 и 1.558 Å с O(5) (гидроксогруппа);

1.483 и 1.490 Å с O(6) (концевой). Фосфатогруппы депротонированы по атомам O(1). В структуре I есть прочная водородная связь (BC) O(5)–H...O(w) между концевой гидроксогруппой и сольватной молекулой воды (O...O 2.522 Å). В структуре II две короткие ВС типа O(5)–H...O(6) (O...O 2.495 Å) формируют centrosymmetric димер.

СОЕДИНЕНИЯ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{L}_{\text{моно}})]$

Определена кристаллическая структура двух соединений [15], содержащих комплексные молекулы с общей формулой $[\text{M}(\text{NCMe}_2)_2[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{L}_{\text{моно}})] \cdot 4\text{MeCN}$, где L_{моно} = PPh₃, M = Na (III, рис. 1б) и K (IV). Кристаллы III и IV изоструктурные. Четырехзарядный лиганд $(\text{L}_{\text{тетра}})^{4-}$ – μ₂-5,11,17,23-тетра-4-бутилкаликс(4)арен-25,26,27,28-тетраолат $(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{трет-Bu})\text{CH}_2)_4$ – имеет эллиптическую форму и содержит четыре эквивалентных фрагмента $\text{OC}_6\text{H}_2(\text{трет-Bu})\text{CH}_2$, координирующих атом рения ацидоатомами кислорода. При координации рения с лигандом L_{тетра} замыкаются четыре восьмичленных металлоцикла ReOC₅O, попарно сочлененных по связям Re–O, O–C. Кроме того, в структурах III, IV формируется биметаллический четырехчленный хелатный цикл ReOMO. Связи Re–O(L_{тетра})_{транс} (1.938 и 1.925 Å соответственно в III и IV) существенно короче, а не длиннее, как в I, II, чем Re–O(L_{тетра})_{цис} (средн. 2.059 и 2.062, Δ = –0.121 и –0.137 Å). Атомы щелочных металлов M имеют КЧ = 4: M–O_{мост} 2.309 и 2.591, M–N 2.386 ± 0.010 Å (III, M = Na); M–O 2.595 и 2.867, M–N 2.745 ± 0.040 Å (IV, M = K). Валентные углы NMN 92.54°, OMO 66.39° (III, M = Na); 92.90°, 59.45° (IV, M = K). Расстояния Re–Na 3.525, Re–K 3.834 Å, углы ReONa 101.64° и 107.55°, ReOK 104.52° и 110.19°.

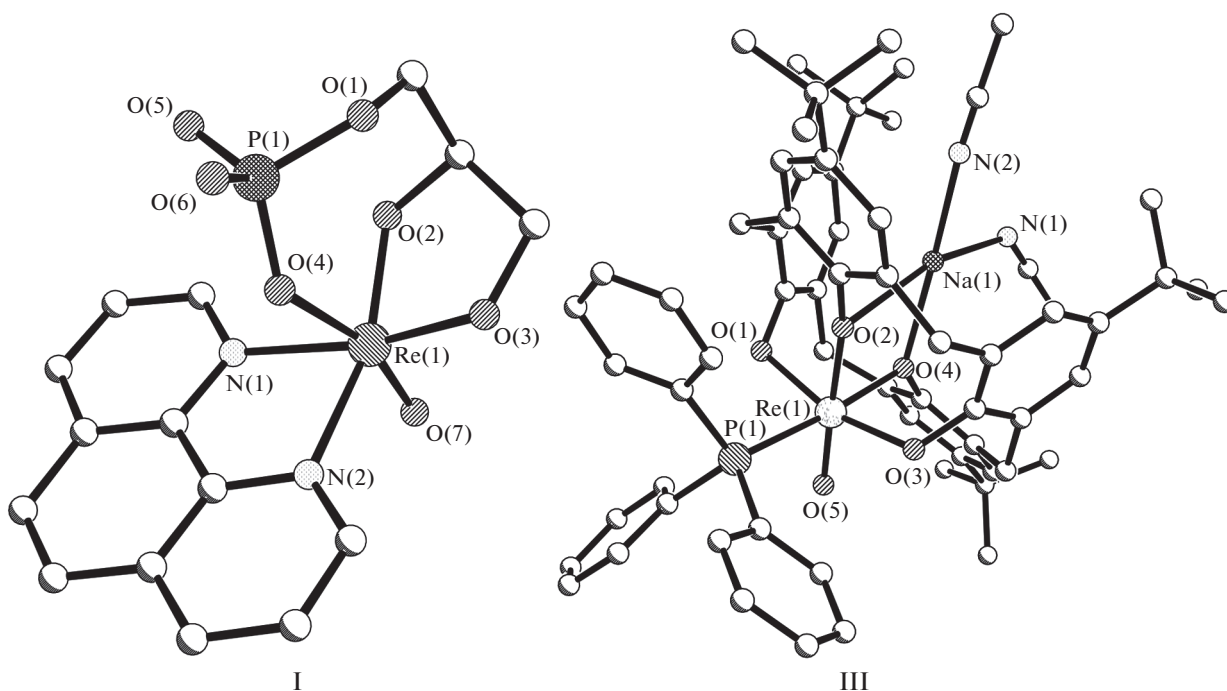


Рис. 1. Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{Tmen})]$ (I) и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{PPh}_3)]^-$ (III).

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V).

$[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{би}})]$ и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}})(\text{L}_{\text{моно}})]$
С ТРИДЕНТАТНО (O,O,O)-
И ТЕТРАДЕНТАТНО (O,O,O,O)-
ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 1 приведены средние значения основных геометрических параметров в структурах I–IV. Отметим две особенности стереохимии октаэдрических монооксокомплексов металлов V–VII групп (в том числе рения).

1. Выбор *транс*-партнера (при наличии конкурирующих лигандов) определяется правилом самосогласованности [2]: в *транс*-положении к кратносвязанному лиганду O(оксо), как правило, размещается наименее поляризуемый нейтральный σ -донорный лиганд (атом), связь с которым легче ослабить, а не отрицательно заряженный (ацидо) лиганд (атом).

2. Связи $\text{Re}-\text{L}$, *транс* к O(оксо), удлиняются из-за СПТВ кратносвязанного оксолиганда.

Оба правила реализуются в комплексах I и II. В этих соединениях *транс*-положение к оксолигандам занимают нейтральные атомы кислорода лиганда $\text{L}_{\text{три}}$, связи $\text{Re}-\text{O}_{\text{транс}}$ с которыми (2.067 и 2.102 Å соответственно в I и II) существенно длиннее (на 0.119 и 0.165 Å), чем $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}})_{\text{цис}}$ (средн. 1.948 и 1.937 Å).

В комплексах III и IV в *транс*-позициях к O(оксо) расположены ацидоатомы кислорода лиганда $\text{L}_{\text{тетра}}$.

При этом в соединениях III, IV имеет место принципиально иной вариант, чем в вышеописанных комплексах I, II. В комплексах III, IV связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}})_{\text{транс}}$ (1.938, 1.925 Å), как сказано выше, существенно (в среднем на 0.121 и 0.137 Å) короче, чем $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}})_{\text{цис}}$, а не длиннее вследствие СПТВ, как в I, II и в большинстве монооксооктаэдрических комплексов $d^2\text{-Re(V)}$. Этот факт, казалось бы, противоречит правилу самосогласованности [2]. Однако на самом деле связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L})$ в *транс*-позициях к оксолигандам в соединениях III, IV можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они меньше не только одноименных расстояний $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}})$ (отрицательная величина параметра Δ), но и величины $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ 2.04 Å [4], т.е. в этом случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда O(оксо) и O(L)_{транс} повышенной кратности. Напомним, что в диоксокомплексах d^2 -металлов V–VII групп два кратносвязанных лиганда всегда располагаются в *транс*-позициях друг к другу.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор признателен А.В. Чуракову за помощь в выборке данных из Кембриджского банка структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А.* Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, Итоги науки и техники. 1966. С. 126.
2. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* // Коорд. химия. 1975. Т. 1. С. 1271.
3. *Griffith F., Wicing C.* // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 379.
4. *Порай-Кошиц М.А.* // Изв. Югосл. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. *Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A.* // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 17. P. 1.
7. *Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 86.
8. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. 2002. V. 58B. P. 380.
9. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 13. P. 1708.
10. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 14. P. 1723.
11. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. № 3. P. 300. doi 10.1134/S106377451140301711 [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 341.]
12. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 1. P. 5. doi 10.1134/S1063774513010112 [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 3.]
13. *Steinborn M., Suhanji M., Klüfter P.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 5749.
14. *Bèlanger S., Beauchamp A.L.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 3640.
15. *Redshaw C., Liu X., Zhan S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 2698.