

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.73+546.94

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ(V) $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})]$
С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АТОМЫ КИСЛОРОДА
И АЗОТА (2O, 2N) ТЕТРАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. В. С. Сергиенко^{a, b, *}, А. В. Чураков^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119191 Россия

^bВсероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, 125190 Россия

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

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 22.07.2020 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Изучены особенности строения 30 мономерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V) $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})]$ с тетрадентатно-хелатными (2O, 2N) ($\text{L}_{\text{тетра}}^n$) и монодентатными ($\text{L}_{\text{моно}}$) лигандами. В *транс*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо) располагаются атомы O($\text{L}_{\text{тетра}}^n$) либо монодентатные лиганды $\text{L}_{\text{моно}}$ (H_2O , OR^- , Cl^-). Рассмотрены случаи геометрической (*транс*, *цис*) изомерии в двух тройках комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})]$, $\text{L}_{\text{моно}} = \text{OR}^-$ или Cl^- .

Ключевые слова: кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, мономерные октаэдрические монооксокомплексы, тетрадентатные *трис*(хелатные) (2O, 2N) лиганды, монодентатные лиганды

DOI: 10.31857/S0044457X21010062

Особенности строения мономерных октаэдрических комплексов (МОК) d^0 -, d^2 -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратносвязанными лигандами O(оксо) подробно изучены в работах [1–7]. Для d^2 -Re(V) методом РСА определена кристаллическая структура более пятисот соединений (см. Кембриджский банк структурных данных, версия 5.39, август 2018 г. [8]). Большинство этих комплексов – 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 обзорных статей по МОК d^2 -Re(V) с полидентатными лигандами – бидентатно-хелатными (O, O) [9], (O, S) и (O, C) [10], (O, P) [11], (O, N) [12, 13] и тридентатно-хелатными (O, N, O) [14], (O, S, O) и (S, O, S) [15], (O, P, O) и (O, P, N) [16], (O, N, S) [17]. Мы опубликовали также обзорные статьи по особенностям строения МОК с оксолигандами d^0 -Re(VII) [18] и d^0 -, d^2 -технеция(V, VII) [19].

Структурное проявление трансвлияния (СПТВ) кратносвязанного лиганда O(оксо) – удлинение противоположающей связи $\text{Re}-\text{L}_{\text{транс}}$ – ха-

рактеризуется параметром Δ (разность длин одноименных связей $[\text{Re}-\text{L}_{\text{транс}}]-[\text{Re}-\text{L}_{\text{цис}}]$) в том случае, если в структуре есть лиганды одного сорта и в *транс*-, и в *цис*-позициях к O(оксо).

В настоящей статье рассмотрены особенности строения мономерных октаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{моно}})(\text{L}_{\text{тетра}}^n)]$, содержащих тетрадентатные *трис*(хелатные) $\text{L}_{\text{тетра}}^n$, а также монодентатные ($\text{L}_{\text{моно}}$) лиганды. Ранее мы опубликовали обзорную статью, посвященную строению комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{моно}})(\text{L}_{\text{тетра}}^n)]$, содержащих тетрадентатные *трис*(хелатные) лиганды $\text{L}_{\text{тетра}}^n$ типа OX_3 , X = O, N, P [20]. *Транс*-позиции к кратносвязанным оксолигандам занимают монодентатные лиганды $\text{L}_{\text{моно}}$ (в 8 случаях) либо атомы кислорода лигандов $\text{L}_{\text{тетра}}^n$ (в 22 комплексах). Во всех 30 обсуждаемых соединениях атомы O и N лигандов $\text{L}_{\text{тетра}}^n$ попарно расположены в *цис*-позициях. Трициклические фрагменты $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ либо асимметричные (а), либо симметричные (б). По-

следние различаются числом мостиковых атомов углерода, связывающих иминные атомы азота (один или два). Две половинки единицы $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ в варианте (б) связаны зеркальной плоскостью m , проходящей через атом Re и либо через противоположный атом C, либо через центр противоположной связи C—C. В трициклических системах всех обсуждаемых комплексов три различных по составу и размерности металлоцикла сочленены по одной или двум связям Re—N. Основные длины связей в структурно исследованных комплексах приведены в табл. 1.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})$] ($n = 1-6$) С МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В *транс*-ПОЗИЦИЯХ К O(ОКСО)

В 8 структурах [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})$] монодентатные лиганды $\text{L}_{\text{моно}}$ — нейтральный H_2O и однозарядные OR^- ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, ReO_3 , Me), Cl^- — находятся в *транс*-позициях к оксолигандам.

Соединения, содержащие комплексы [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($n = 1, 2$) с лигандами H_2O в *транс*-позициях к оксолигандам

Известна структура двух соединений указанного в заголовке состава:
[$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^1)(\text{H}_2\text{O})\{\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\} \cdot \text{CNCH}_3 \cdot 0.55\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (I) [21] ($\text{L}_{\text{тетра}}^1 = \text{N}, \text{N}'$ -бис(салицилиден)этилендиамин $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHN}(\text{CH}_2)_2$) и [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}$ (II) [22] ($\text{L}_{\text{тетра}}^2 = \text{Acac}_2\text{En} = \text{N}, \text{N}'$ -этилен-бис(ацетилацетонимин) ($\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2)_2$). В однозарядных комплексных катионах [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{H}_2\text{O})]^+$, где $n = 1$ (рис. 1) и 2, связи Re—O(H_2O) в *транс*-позициях к O(оксо) сильно удлинены (соответственно до 2.276 и 2.247 Å) вследствие СПТВ кратносвязанного оксолиганда. Структура II сходна со структурой Tc-аналога [23]. В тетрадентатных *трис*(хелатных) лигандах фрагмента $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ обеих структур пятичленный металлоцикл ReNC_2N и два шестичленных металлоцикла ReNC_3O попарно сочленены по связям Re—N.

Соединение [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe})_2$]

Известна кристаллическая структура комплекса [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe})$] (III) [24] (рис. 1) с атомом кислорода однозарядного лиганда OPhOMe^- в *транс*-позиции к оксолиганду ($\text{L}_{\text{тетра}}^3 = \text{N}, \text{N}'$ -бис(салицилиден)пропан-1,3-диамин

($\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNCH}_2)_2\text{CH}_2$). Определена кристаллическая структура еще двух комплексов [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^4)(\text{OR})$] [24] сходного с III состава, отличающихся от него мостиковой единицей (C—C, а не C), связывающей атомы N(имин) лиганда ($\text{L}_{\text{тетра}}^4 = \text{N}, \text{N}'$ -бис(салицилиден)бутан-1,4-диамин ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNCH}_2\text{CH}_2)_2$), а также заместителем R лиганда OR^- ($\text{R} = \text{Pr}$ (IV), сольват 1 : 1 с CHCl_3 ; $\text{R} = \text{изо-Pr}$ (V), рис. 1). Принципиальным различием структур III и IV, V является конформационная и геометрическая изомерия. Во втором случае *транс*-положение к лиганду O(оксо) занимает не атом O(OR), как в структуре III, а атом кислорода лиганда $\text{L}_{\text{тетра}}^4$ (подробно об этом факте см. в следующей главе).

Комплекс [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^2)(\text{OReO}_3)$]

В структуре комплекса [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^2)(\text{OReO}_3)$] (VI) [22] *транс*-позицию к оксолиганду занимает атом кислорода перренат-иона Re^{7+}O_4 . Связь Re—O(OReO_3)_{транс} (2.271 Å), как и в структуре I, II, сильно удлинена. Мостиковая связь Re^{7+} —O_{мост} (1.747(6) Å) заметно длиннее (в среднем на 0.046 Å) концевых связей Re^{7+} —O_{конц} (1.687(9)—1.715 Å, средн. 1.701 ± 0.014 Å). Валентный угол $\text{Re}^{5+}\text{ORE}^{7+}$ равен 146.5(4)°. Атом Re^{7+} имеет тетраэдрическую координацию. Три сочлененных металлоцикла фрагмента $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^2)$ в структуре VI аналогичны таковым в структурах I, II.

Комплексы [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{OR})$], где $n = 5, 6$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$

Определена структура комплекса [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^5)(\text{OMe})$] (VII) [22] (рис. 1). Связь Re—O(OMe)_{транс} (1.911 Å) не удлинена, а существенно укорочена по сравнению со связями Re—O($\text{L}_{\text{тетра}}^n$)_{лиг} (средн. 2.036 Å). В тетрадентатном *трис*(хелатном) лиганде фрагмента $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ структуры VII шестичленный металлоцикл ReNC_3N и два шестичленных металлоцикла ReNC_3O попарно сочленены по связям Re—N. Лиганд $\text{L}_{\text{тетра}}^5 = \text{AcacPn} = \text{N}, \text{N}'$ -пропилен-бис(ацетилацетонимин) ($\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2)_2\text{CH}_2$ близок по строению к лиганду $\text{L}_{\text{тетра}}^2$, отличаясь от последнего лишней центральной CH_2 -группой в мостике CH_2 — CH_2 — CH_2 , соединяющей иминные атомы азота. Неожиданно в кристаллической структуре [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^6)(\text{OEt})$] (VIII) [25] (рис. 1)

Таблица 1. Основные геометрические параметры (Å) в мономерных октаэдрических монооксокомплексах $[\text{ReO}(\text{L}^n_{\text{тетра}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ с тетраэдратно-хелатными лигандами 2O, 2N

№	Комплекс	Re=O	Re–L _{цик}	Re–L _{трап}	Δ	Источник
I	$[\text{ReO}(\text{L}^1_{\text{тетра}})(\text{H}_2\text{O})]\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\} \cdot \text{CNCH}_3 \cdot 0.55\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1.664(3)	1.988(2) ± 0.012 O(L ¹ _{тетра}) 2.046(3) ± 0.005 N(L ¹ _{тетра})	2.276(3) O(H ₂ O)		[21]
II	$[\text{ReO}(\text{L}^2_{\text{тетра}})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	1.682(5)	2.025(5) ± 0.003 O(L ² _{тетра}) 2.007(6) ± 0.002 N(L ² _{тетра})	2.247(5) O(H ₂ O)		[22]
III	$[\text{ReO}(\text{L}^3_{\text{тетра}})(\text{OPhOMe})]$	1.703	1.997 ± 0.007 O(L ³ _{тетра}) 2.106 ± 0.003 N(L ³ _{тетра})	1.989 O(OPhOMe)		[24]
IV	$[\text{ReO}(\text{L}^4_{\text{тетра}})(\text{OPr}) \cdot \text{CHCl}_3]$	1.687	1.955 O(OPr) 2.012 O(L ⁴ _{тетра}) 2.115 ± 0.014 N(L ⁴ _{тетра})	2.013 O(L ⁴ _{тетра})	0.001	[24]
V	$[\text{ReO}(\text{L}^4_{\text{тетра}})(\text{O} \cdot \text{изо-Pr})]$	1.688	1.948 O(O · изо-Pr) 1.999 O(L ⁴ _{тетра}) 2.113 ± 0.014 N(L ⁴ _{тетра})	2.020 O(L ⁴ _{тетра})	0.021	[24]
VI	$[\text{ReO}(\text{L}^2_{\text{тетра}})(\text{ReO}_4)]$	1.682(7)	2.028(6) ± 0.009 O(L ² _{тетра}) 2.007(7) ± 0.011 N(L ² _{тетра})	2.271(7) O(OReO ₃)		[22]
VII	$[\text{ReO}(\text{L}^5_{\text{тетра}})(\text{OMe})]$	1.705(5)	2.036(5) ± 0.007 O(L ⁵ _{тетра}) 2.127(5) ± 0.005 N(L ⁵ _{тетра})	1.911(5) O(OMe)		[22]
VIII	$[\text{ReO}(\text{L}^6_{\text{тетра}})(\text{OEt})]$	1.684	1.946 O(OEt) 1.974 O(L ⁶ _{тетра}) 2.123 ± 0.022 N(L ⁶ _{тетра})	2.006 O(L ⁶ _{тетра})	0.032	[25]
IX	$[\text{ReO}(\text{L}^5_{\text{тетра}})\text{Cl}]$	1.689(5) ± 0.008	2.006(5) ± 0.015 O(L ⁵ _{тетра}) 2.108 ± 0.013 N(L ⁵ _{тетра})	2.466(2) ± 0.002 Cl		[22]

Таблица 1. Продолжение

№	Комплекс	Re=O	Re-L _{цис}	Re-L _{транс}	Δ	Источник
X	[ReO(L ⁷ _{тетра})Cl]	1.664(8)	1.988(4) ± 0.005 O(L ⁷ _{тетра}) 2.046(4) ± 0.032 N(L ⁷ _{тетра})	2.518(3) Cl		[26]
XI	[ReO(L ⁸ _{тетра})Cl]	1.721(9)	1.986(5) ± 0.013 O(L ⁸ _{тетра}) 2.051(7) ± 0.009 N(L ⁸ _{тетра})	2.494(3) Cl		[26]
XII	[ReO(L ⁹ _{тетра})Cl]	1.695(1)	2.008(1) O(L ⁹ _{тетра}) 2.077(1) ± 0.001 N(L ⁹ _{тетра}) 2.3814(4) Cl	1.994(1) O(L ⁹ _{тетра})	-0.014	[26]
XIII	[ReO(L ¹⁰ _{тетра})Cl]	1.679(5)	1.976(5) O(L ¹⁰ _{тетра}) 2.066(7) ± 0.011 N(L ¹⁰ _{тетра}) 2.393(2) Cl	1.994(5) O(L ¹⁰ _{тетра})	0.018	[27]
XIV	[ReO(L ¹¹ _{тетра})Cl]	1.680(3)	1.981(3) O(L ¹¹ _{тетра}) 2.094(4) ± 0.002 N(L ¹¹ _{тетра}) 2.390(1) Cl	1.995(3) O(L ¹¹ _{тетра})	0.014	[27]
XV	[ReO(L ¹² _{тетра})Cl]	1.688(6)	1.983(6) O(L ¹² _{тетра}) 2.133(7) ± 0.014 N(L ¹² _{тетра}) 2.387(2) Cl	1.977(5) O(L ¹² _{тетра})	-0.006	[28]
XVI	[ReO(L ¹³ _{тетра})Cl]	1.683(3)	2.003(3) O(L ¹³ _{тетра}) 2.093(4) ± 0.012 N(L ¹³ _{тетра}) 2.420(1) Cl	1.997(3) O(L ¹³ _{тетра})	-0.006	[29]
XVII	[ReO(L ¹⁴ _{тетра})Cl]	1.689(2) ± 0.001	1.986(2) ± 0.001 O(L ¹⁴ _{тетра}) 2.146(3) ± 0.015 N(L ¹⁴ _{тетра}) 2.3906(9) ± 0.066 Cl	1.964(2) ± 0.001 O(L ¹⁴ _{тетра})	-0.022	[30]

Таблица 1. Продолжение

№	Комплекс	Re=O	Re-L _{цис}	Re-L _{транс}	Δ	Источник
XVIII	[ReO(L ¹⁴ _{тетра})Cl] · CHCl ₃ · H ₂ O	1.693(5)	1.989(4) O(L ¹⁴ _{тетра}) 2.150(5) ± 0.012 N(L ¹⁴ _{тетра}) 2.382(2) Cl	1.957(4) O(L ¹⁴ _{тетра})	-0.032	[31]
XIX	[ReO(L ^{15a} _{тетра})Cl] · CHCl ₃	1.689(5)	1.983(4) O(L ^{15a} _{тетра}) 2.208(5) ± 0.030 N(L ^{15a} _{тетра}) 2.374(2) Cl	1.933(4) O(L ^{15a} _{тетра})	-0.050	[31]
XX	[ReO(L ¹⁵⁶ _{тетра})Cl]	1.687(3)	1.977(2) O(L ¹⁵⁶ _{тетра}) 2.229(3) ± 0.040 N(L ¹⁵⁶ _{тетра}) 2.369(1) Cl	1.958(2) O(L ¹⁵⁶ _{тетра})	-0.019	[31]
XXI	[ReO(L ¹⁶ _{тетра})Cl]	1.674(7)	1.993(7) O(L ¹⁶ _{тетра}) 2.153(10) ± 0.017 N(L ¹⁶ _{тетра}) 2.342(3) Cl	2.001(7) O(L ¹⁶ _{тетра})	0.008	[32]
XXII	[ReO(L ¹⁷ _{тетра})Cl] · 3CHCl ₃	1.693(2)	1.992(2) O(L ¹⁷ _{тетра}) 2.068(2) ± 0.006 N(L ¹⁷ _{тетра}) 2.4401(6) Cl	2.009(2) O(L ¹⁷ _{тетра})	0.017	[33]
XXIII	[ReO(L ¹⁷ _{тетра})(NCS)]	1.689(4)	2.014(3) O(L ¹⁷ _{тетра}) 2.069(4) ± 0.004 N(L ¹⁷ _{тетра}) 2.087(4) N(NCS)	1.992(3) O(L ¹⁷ _{тетра})	-0.022	[33]
XXIV	[ReO(L ¹⁸ _{тетра})(NCS)]	1.695(5) ± 0.001	2.046(5) ± 0.007 O(L ¹⁸ _{тетра}) 2.056(6) ± 0.019 N(L ¹⁸ _{тетра}) 2.086(6) ± 0.001 N(NCS)	2.006(5) ± 0.003 O(L ¹⁸ _{тетра})	-0.040	[34]

Таблица 1. Окончание

№	Комплекс	Re=O	Re-L _{цис}	Re-L _{транс}	Δ	Источник
XXV	[ReO(L ¹⁹ _{тетра})(NCS)]	1.691(2) ± 0.001	2.039(2) ± 0.004 O(L ¹⁹ _{тетра}) 2.029(3) ± 0.004 N(L ¹⁹ _{тетра}) 2.100(3) ± 0.002 N(NCS)	2.051(2) ± 0.002 O(L ¹⁹ _{тетра})	0.012	[34]
XXVI	[ReO(L ¹⁸ _{тетра})(CN)]	1.696(5)	2.039(4) O(L ¹⁸ _{тетра}) 2.081(6) ± 0.003 N(L ¹⁸ _{тетра}) 2.131(8) C(CN)	2.038(4) O(L ¹⁹ _{тетра})	-0.001	[34]
XXVII	[ReO(L ²⁰ _{тетра})(PPh ₃)](PF ₆)	1.714(5)	1.922(5) O(L ²⁰ _{тетра}) 2.177(6) N1(L ²⁰ _{тетра}) (транс к Р) 2.292(6) N2(L ²⁰ _{тетра}) (транс к О) 2.235(6) ± 0.058 N(L ²⁰ _{тетра}) 2.472(2) P(PPh ₃)	1.929(6) O(L ²⁰ _{тетра})	0.007	[36]
XXVIII	[ReO(L ¹⁹ _{тетра})(PEt ₃)](PF ₆)	1.690(5) ± 0.003	2.025(5) ± 0.004 O(L ¹⁹ _{тетра}) 2.047(6) ± 0.023 N(L ¹⁹ _{тетра}) 2.485(2) P(PEt ₃)	2.079(2) ± 0.001 O(L ¹⁹ _{тетра})	0.054	[38]
XXIX	[ReO(L ¹⁸ _{тетра})(PPh ₃)](PF ₆) · CH ₂ Cl ₂	1.688(3)	2.026(3) O(L ¹⁸ _{тетра}) 2.086(3) ± 0.007 N(L ¹⁸ _{тетра}) 2.5252(9) P(PPh ₃)	1.998(2) O(L ¹⁸ _{тетра})	-0.028	[38]
XXX	[ReO(L ¹⁸ _{тетра})(PPhEt ₂)](PF ₆) · 0.5CH ₃ OH	1.691(3) ± 0.001	2.028(3) ± 0.004 O(L ¹⁸ _{тетра}) 2.087(3) ± 0.004 N(L ¹⁸ _{тетра}) 2.485(1) ± 0.007 P(PPhEt ₂)	2.015(3) ± 0.005 O(L ¹⁸ _{тетра})	-0.013	[38]

Условные обозначения лигандов Lⁿ_{тетра}: n = 1 – (OC₆H₄CH NCH₂)₂; n = 2 – (OC(Me)CHC(Me)NCH₂)₂; n = 3 – (OC₆H₄CHNCH₂)₂CH₂; n = 4 – (OC₆H₄CHNCH₂CH₂)₂; n = 5 – (OC(Me)CHC(Me)NCH₂)₂CH₂; n = 6 – {OC₆H₄CHN(CH₂)₂S}; n = 7 – {O[C₆H₄H₂(*meta*,-Bu)₂][CHN]}₂C₆H₈; n = 8 – {O[C₆H₄H₂(*meta*,-Bu)₂][CHN]}₂C₆H₄; n = 9 – {O[C₆H₄H₂(*meta*,- Bu)₂][CHN]}₂CMe₂; n = 10 – (OC₆H₄Cl₂CHNCH₂)₂CMe₂; n = 11 – (OC₆H₄CHNCH₂)₂CMe₂; n = 12 – (OC₆H₄CHNCH₂CH₂OCH₂)₂; n = 13 – OC₆H₄CHNC₆H₄CH₂NCHC₆H₄O; n = 14 – (OC₆H₄CH)₂NCH₂(NC₅H₄); n = 15 – (OC₆H₄CH)₂NCH₂CH₂NR₂, R = Me (n = 15a), R = Et (n = 15b); n = 16 – OC(=O)C(CH₃)₂ · *iso*-PrⁿN[CH₂(NC₃H₇)]₂CH₂C₆H₃(NO₂)O; n = 17 – OC₆H₄CHNCH₂OC₆H₄CHNCMe₂; n = 18 – [OC(Me)CHC(Me)NCH₂]₂CH₂; n = 19 – [OC(Me)CHC(Me)NCH₂]₂; n = 20 – [OC(Me)CH₂N(CH₂C₂H₅)₂FeC₅H₅]/CH₂]₂.

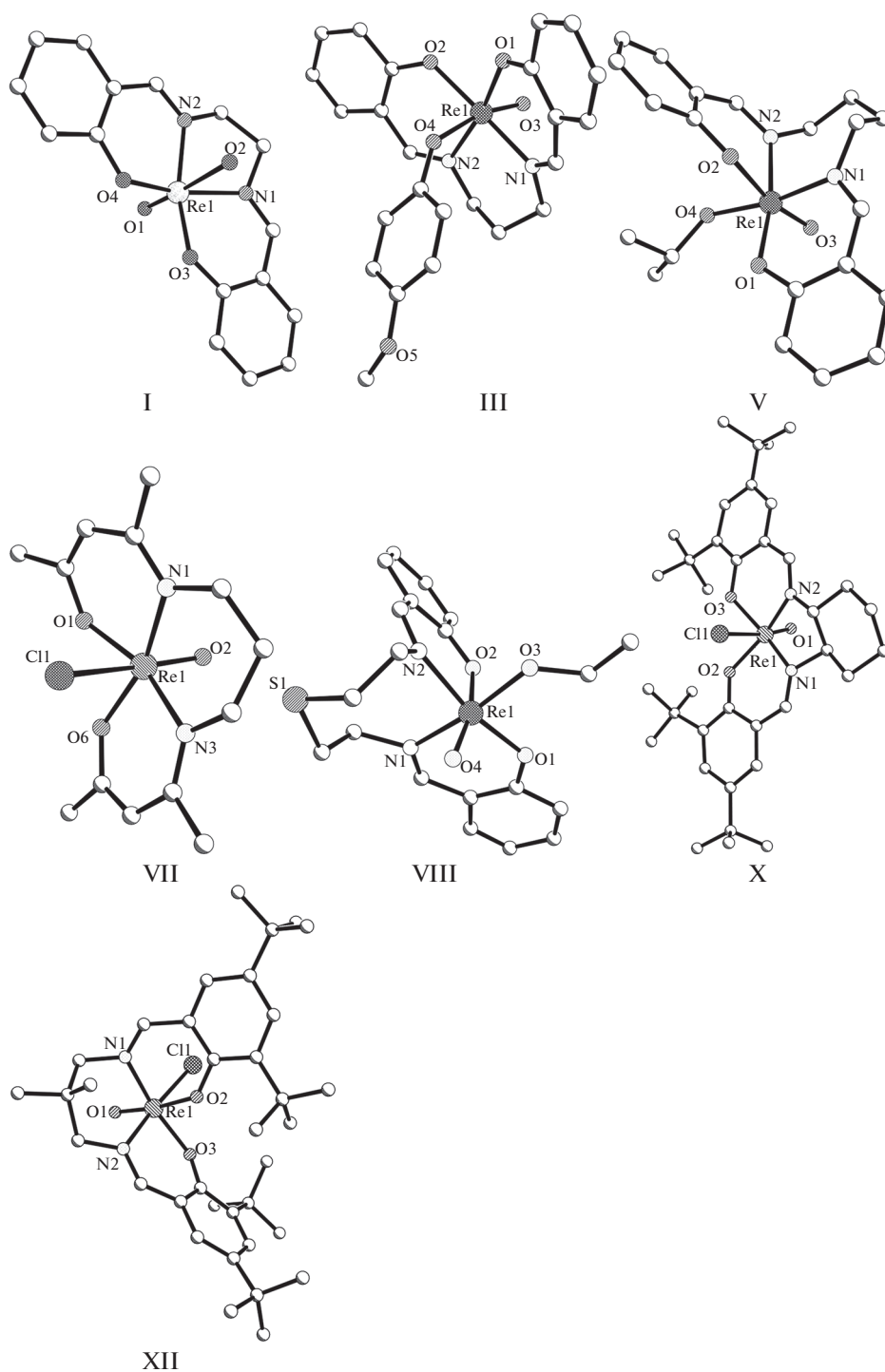


Рис. 1. Структура комплексов $[\text{ReO}(\text{L}^1_{\text{тетра}})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (I), $[\text{ReO}(\text{L}^2_{\text{тетра}})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (III), $[\text{ReO}(\text{L}^4_{\text{тетра}})(\text{OPr})]$ (V), $[\text{ReO}(\text{L}^5_{\text{тетра}})(\text{OMe})]$ (VII), $[\text{ReO}(\text{L}^6_{\text{тетра}})(\text{OEt})]$ (VIII), $\text{ReO}(\text{L}^7_{\text{тетра}})\text{Cl}$ (X), $\text{ReO}(\text{L}^9_{\text{тетра}})\text{Cl}$ (XII).

лиганд OEt занимает не *транс*-, а *цис*-позицию к оксолиганду, в *транс*-положении к которому расположен атом O($\text{L}^6_{\text{тетра}}$) (подробно об этом см. следующий раздел).

Комплексы $[\text{ReO}(\text{L}^n_{\text{тетра}})\text{Cl}]$, $n = 5, 7, 8$
В трех комплексах с общей формулой $[\text{ReO}(\text{L}^n_{\text{тетра}})\text{Cl}]$ ($n = 5, 7, 8$) *транс*-позиции к лигандам O(оксо) занимают хлоролиганды.

В соединении $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^5)\text{Cl}]$ (IX) [22] в обеих независимых молекулах сходного строения по линиям $\text{O}=\text{Re}-\text{Cl}$ имеет место статистическая неупорядоченность в двух позициях (92 : 8 и 94 : 6). Связи $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{транс}}$ (средн. $2.466 \pm 0.002 \text{ \AA}$) удлинены вследствие СПТВ кратносвязанных лигандов. Известна кристаллическая структура двух соединений $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)\text{Cl}]$ [26] с иминофенолятными лигандами $\{\text{O}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{трет}-\text{Bu})_2]\text{CHN}\}_2\text{R}$, различающихся мостиковыми связками — циклоалкильной C_6H_8 (X, $n = 7$, рис. 1) и фенильной C_6H_4 (XI, $n = 8$). Определена также кристаллическая структура комплекса, сходного с X, XI, состава $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^9)\text{Cl}]$ с алкильной связкой $\text{R} = \text{CMe}_2$ (XII, рис. 1). Для этих трех структур, как и для описанных выше структур II–IV, характерна конформационная и геометрическая изомерия — в соединении VII *транс*-положение к оксолиганду занимает не Cl^- , а атом кислорода лиганда $\text{L}_{\text{тетра}}^6$.

КОНФОРМАЦИОННАЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ В КОМПЛЕКСАХ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{OR})]$ И $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)\text{Cl}]$

Как было сказано выше, в двух тройках комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{OR})]$ (III–V) и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)\text{Cl}]$ (X–XII) имеет место конформационная и геометрическая изомерия. В симметричных комплексах III ($n = 3$, $\text{R} = \text{PhOMe}$), X ($n = 7$) и XI ($n = 8$) в *транс*-позициях к O(оксо) расположены лиганды $\text{L}_{\text{моно}}$ — соответственно O(PhOMe) в III и Cl в X, XI. В то же время в асимметричных комплексах IV ($n = 4$, $\text{R} = \text{Pr}$), V ($n = 4$, $\text{R} = \text{изо-Pr}$) и XII ($n = 9$) *транс*-положения к оксолигандам занимают атомы кислорода лигандов $\text{L}_{\text{тетра}}^n$, а лиганды $\text{L}_{\text{моно}}$ расположены в *транс*-позициях к атомам N($\text{L}_{\text{тетра}}^n$). Отметим, что хлоролиганды в *транс*-позициях к оксолигандам в структуре X и XI, как и в IX, расположены на увеличенных вследствие СПТВ кратносвязанных лигандов расстояниях $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{транс}}$ — 2.518 и 2.494 \AA соответственно. При этом связи $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{транс}}$ заметно длиннее (соответственно на 0.137 и 0.103 \AA), чем $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{цис}}$ (2.381 \AA) в структуре XII. Иначе обстоит дело с соотношением расстояний $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ и $\text{Re}-\text{O}(\text{OR})$ в *транс*- и *цис*-положениях в рассматриваемых структурах III–VIII. Связь $\text{Re}-\text{O}(\text{PhOMe})_{\text{транс}}$ (1.989 \AA) в структуре III ненамного длиннее связей $\text{Re}-\text{O}(\text{OR})_{\text{цис}}$ (на 0.034 и 0.041 \AA) в III (1.955 \AA , $\text{R} = \text{Pr}$) и IV (1.948 \AA , $\text{R} = \text{изо-Pr}$). Аналогичным образом связи $\text{Re}-$

$\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)_{\text{транс}}$ в структурах IV, V, VIII и XII (соответственно 2.013, 2.020, 2.006 и 1.994 \AA , средн. $2.008 \pm 0.014 \text{ \AA}$) сопоставимы по длине со связями $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ в структурах III–V, VIII, X–XII (1.974–2.012 \AA , средн. $1.995 \pm 0.021 \text{ \AA}$). Можно говорить о конформационной и геометрической изомерии и в двух комплексах $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{OR})]$, $n = 5$, $\text{R} = \text{Me}$ (VII) и $n = 6$, $\text{R} = \text{Et}$ (VIII). В первом из них (симметричном) лиганд OMe расположен в *транс*-позиции к оксолиганду, во втором (асимметричном) лиганд OEt занимает *цис*-положение к O(оксо). Связь $\text{Re}-\text{O}(\text{OMe})_{\text{транс}}$ (1.911 \AA) в структуре VII не длиннее, а короче, чем $\text{Re}-\text{O}(\text{OEt})_{\text{цис}}$ (1.946 \AA) в структуре VIII.

В структурах III, IV и V лиганды $\text{L}_{\text{тетра}}^3$ и $\text{L}_{\text{тетра}}^4$, координируя атомы металла, замыкают центральные металлоциклы — шестичленный ReNC_3N в III и семичленные ReNC_4O в IV, V — и сопряженные с ними по связям $\text{Re}-\text{N}$ два периферийных шестичленных хелатных цикла ReNC_3O . В структурах X, XI и XII лиганды $\text{L}_{\text{тетра}}^7$, $\text{L}_{\text{тетра}}^8$ и $\text{L}_{\text{тетра}}^9$, связываясь с атомами рения, формируют центральные металлоциклы — пятичленный ReNC_2N в X и шестичленный ReNC_3O в XI, XII, а также во всех трех структурах сопряженные с ними по связям $\text{Re}-\text{N}$ два периферийных шестичленных хелатных цикла ReNC_3O .

В тетрадентатном *трис*(хелатном) лиганде фрагмента $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ структуры VII шестичленный ReNC_3N и два шестичленных металлоцикла ReNC_3O попарно сочленены по связям $\text{Re}-\text{N}$. В структуре VIII во фрагменте $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^6)$ ($\text{L}_{\text{тетра}}^6 = \text{N}, \text{N}'-(3\text{-тиапентан-1,5-диил})\text{салицилальдиминат} \{\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHN}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{S}$) два аналогичных периферийных хелатных цикла ReNC_3O соединены с нетипичным центральным восьмичленным металлоциклом $\text{ReNC}_2\text{SC}_2\text{N}$.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

$[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})]$ С МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В *цис*-ПОЗИЦИЯХ К O(ОКСО)

Во всех соединениях указанного в заголовке состава *цис*-положения к оксолигандам занимают лиганды $\text{L}_{\text{моно}}$, а в *транс*-положениях к лигандам O(оксо) расположены атомы кислорода лигандов $\text{L}_{\text{тетра}}^n$.

Комплекс $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)\text{Cl}_{\text{цис}}]$, $n = 10-18$

Известна кристаллическая структура 11 комплексов (XII–XXII) указанного в заголовке настоящей главы состава с хлоролигандами $\text{L}_{\text{моно}}$ в *цис*-позициях к O(оксо).

В двух сходных структурах $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)\text{Cl}]$ [27], где $n = 10$ (XIII, рис. 2) и 11 (XIV), Salen-лиганды $\text{L}_{\text{тетра}}^{10} = 1,3\text{-}(\text{N},\text{N}'\text{-бис(хлорсалицилиден)диаминато})\text{-}2,2\text{-диметилпропил}$ $(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{CHNCH}_2)_2\text{CMe}_2$ и $\text{L}_{\text{тетра}}^{11} = 1,3\text{-}(\text{N},\text{N}'\text{-бис(салицилиден)диаминато})\text{-}2,2\text{-диметилпропил}$ $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNCH}_2)_2\text{CMe}_2$ различаются лишь наличием в XIII двух Cl-заместителей в позициях 3,5 обоих фенильных циклов. Транс-положения к оксолигандам занимают фенокси-атомы O3 лигандов $\text{L}_{\text{тетра}}^n$, связи $\text{Re}-\text{O}3(\text{L}_{\text{тетра}}^n)_{\text{транс}}$ с которыми (средн. $1.995 \pm 0.001 \text{ \AA}$) в среднем всего на 0.016 \AA длиннее, чем $\text{Re}-\text{O}2(\text{L}_{\text{тетра}}^n)_{\text{цис}}$ ($1.979 \pm 0.003 \text{ \AA}$). Две аналогичные половинки лигандов $\text{L}_{\text{тетра}}^n$ примерно взаимно перпендикулярны. Все три металлоцикла шестичленные – центральный ReNC_3N и два периферийных ReNC_3O .

В структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{12})\text{Cl}]$ (XV) [28] (рис. 2) лиганд – основание Шиффа $\text{L}_{\text{тетра}}^{12} = \text{N},\text{N}'\text{-}3,6\text{-диоксаоктан-}1,8\text{-диил-бис(салицилидениминато)}$ $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2$ – потенциально гексадентатный (2N + 4O). Однако два эфирных атома O2,3, находящиеся от атома рения на расстояниях $>4.2 \text{ \AA}$ и не входящие в типичный координационный октаэдр $\text{ReO}_{\text{оксо}}(2\text{O},2\text{N})$ $(\text{L}_{\text{тетра}})\text{Cl}(\text{L}_{\text{моно}})$, участвуют в формировании необычно большого 11-членного центрального металлоцикла $\text{Re}(\text{NC}_2\text{OC})_2$, связанного с двумя периферийными шестичленными хелатными циклами ReNC_3O . В кристаллической структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{13})\text{Cl}]$ (XVI) [29] (рис. 2) лиганд – основание Шиффа $\text{L}_{\text{тетра}}^{13} = 1\text{-салицилиденаминато-}2\text{-}(\text{салицилиденаминометил)бензол}$ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCHC}_6\text{H}_4\text{O}$ – асимметричен. При координации с атомом рения лиганд $\text{L}_{\text{тетра}}^{13}$ замыкает три шестичленных металлоцикла: центральный ReNC_3N и два периферийных ReNC_3O . В структуре XVI атом Re, как обычно, смещен из экваториальной плоскости ON_2Cl : $\Delta_{\text{Re}} = 0.15 \text{ \AA}$.

В структуре комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{14})\text{Cl}]$ (XVII) [30] (рис. 2), где $\text{L}_{\text{тетра}}^{14} = \text{N},\text{N}\text{-бис(}2\text{-оксибензил)-}2\text{-пиколиламин}$ $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH})_2\text{NCH}_2(\text{NC}_5\text{H}_4)$, есть две независимые молекулы сходного строения (здесь описана одна из них). Атом Cl находится в транс-позиции к sp^3 -гибризованному атому N1. Связи типа $\text{Re}-(sp^3\text{-N}1)$ (средн. $2.158 \pm 0.003 \text{ \AA}$) на 0.023 \AA длиннее, чем $\text{Re}-(sp^2\text{-N}2)$ (средн. 2.135 \AA). Связи типа $\text{Re}-\text{O}1(\text{L}_{\text{тетра}}^{14})_{\text{транс}}$ (обе 1.964 \AA) в среднем на 0.022 \AA короче, чем $\text{Re}-\text{O}2(\text{L}_{\text{тетра}}^{14})_{\text{цис}}$ ($1.986 \pm$

$\pm 0.001 \text{ \AA}$). Центральный металлоцикл ReNC_2N пятичленный, два периферийных металлоцикла ReN_3O (в конформации “твист-ванны”) шестичленные. Средний параметр $\Delta_{\text{Re}} = 0.124 \text{ \AA}$.

В структурах $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{14})\text{Cl}] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XVIII) [31], $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{15a})\text{Cl}] \cdot \text{CHCl}_3$ (XIX) [31] и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{15b})\text{Cl}]$ (XX) (рис. 2) [31] в комплексных молекулах $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)\text{Cl}]$ тетрадентатно-трис(хелатные) лиганды $\text{L}_{\text{тетра}}^{15} = \text{N},\text{N}\text{-бис(}2\text{-оксибензил)-N},\text{N}'\text{-R}_2\text{-этилендиамин}$ $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$, R = Me (15a) и Et (15b), имеют близкое строение, особенно $\text{L}_{\text{тетра}}^{15a}$ и $\text{L}_{\text{тетра}}^{15b}$, различающиеся только заместителями R₂ при атоме N2. Во всех трех структурах XVIII–XX, как и в описанной выше структуре XVII, связи $\text{Re}-\text{O}2(\text{L}_{\text{тетра}}^n)_{\text{транс}}$ (средн. $1.949 \pm 0.016 \text{ \AA}$) короче, а не длиннее (в среднем на 0.034 \AA), чем $\text{Re}-\text{O}3(\text{L}_{\text{тетра}}^n)_{\text{цис}}$ (средн. $1.983 \pm 0.006 \text{ \AA}$). В структуре XVIII связь $\text{Re}-\text{N}1(\text{L}_{\text{тетра}}^{14})_{\text{транс}}$ к $\text{Re}-\text{Cl}$ (2.162 \AA), на 0.024 \AA длиннее, чем $\text{Re}-\text{N}2(\text{L}_{\text{тетра}}^{14})_{\text{транс}}$ к $\text{Re}-\text{O}3(\text{L}_{\text{тетра}}^{14})$ (2.138 \AA), тогда как в структурах XIX, XX, наоборот, первая из этих связей (средн. $2.184 \pm 0.006 \text{ \AA}$) в среднем на 0.069 \AA короче, чем вторая (средн. $2.253 \pm 0.016 \text{ \AA}$). Этот факт, по мнению авторов [31], определяется более слабым связыванием группы NR_2 с атомом рения и более сильным трансвлиянием атома O⁻ (феноксид) по сравнению с хлоролигандом. Более длинную связь $\text{Re}-\text{N}1$, чем $\text{Re}-\text{N}2$, в структуре XVIII авторы [31] объясняют разной гибридизацией двух атомов азота (sp^3 для N1 и sp^2 для N2). Во всех трех структурах пятичленный металлоцикл ReNC_2N соединен одной связью $\text{Re}-\text{N}1$ с двумя шестичленными хелатными циклами ReNC_3O . Параметр Δ_{Re} в трех структурах близок к 0.1 \AA .

В кристаллической структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{16})\text{Cl}]$ (XXI) [32] (рис. 2), $\text{L}_{\text{тетра}}^{16} = \text{N}\text{-}(\text{пиридин-}2\text{-ил)-N}\text{-}(\text{2-окси-}5\text{-нитробензил)лейцинат}$ $\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{изо-Pr})\text{N}[\text{CH}_2(\text{NC}_5\text{H}_4)]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{O}$, три металлоцикла – два пятичленных (ReNC_2N , ReNC_2O) и шестичленный (ReNC_3O) – сочленены по одной связи $\text{Re}-\text{N}$. Связь $\text{Re}-\text{O}1(\text{L}_{\text{тетра}}^{16})_{\text{транс}}$ (2.001 \AA) всего на 0.008 \AA короче, чем $\text{Re}-\text{O}4(\text{L}_{\text{тетра}}^{16})_{\text{цис}}$ (1.993 \AA).

В структуре соединения $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})\text{Cl}] \cdot 3\text{CHCl}_3$ (XXII) [33] в комплексной молекуле (рис. 2) две половинки лиганда $\text{L}_{\text{тетра}}^{17} = 2,2'\text{-}(\text{2-метилпропан-}$

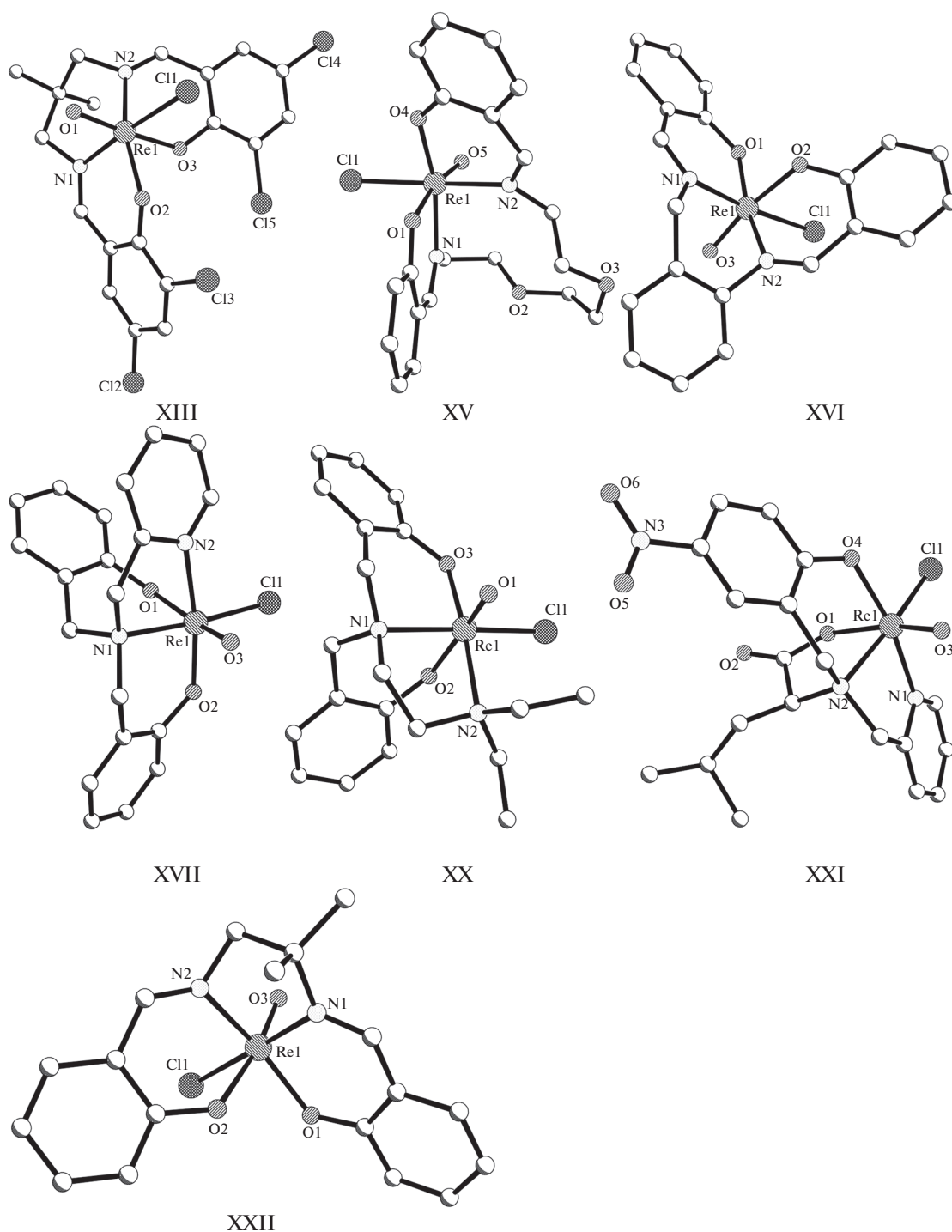


Рис. 2. Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{10})\text{Cl}]$ (XIII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{12})\text{Cl}]$ (XII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{13})\text{Cl}]$ (XVI), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{14})\text{Cl}]$ (XVII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{156})\text{Cl}]$ (XX), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{16})\text{Cl}]$ (XXI), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})\text{Cl}]$ (XXII).

1,2-диил)-бис(нитрило)метилидендифенолят $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNCH}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNCMe}_2$ различаются только наличием в одной из них двух Me-заместителей при атоме азота. Центральный пятичленный хелатный цикл ReNC_2N соединен с дву-

мя периферийными шестичленными металлоциклами ReNC_3O двумя связями $\text{Re}-\text{N}$. Связь $\text{Re}-\text{O}2(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})_{\text{транс}}$ (2.009 Å) на 0.016 Å длиннее, чем $\text{Re}-\text{O}4(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})_{\text{цис}}$ (1.993 Å).

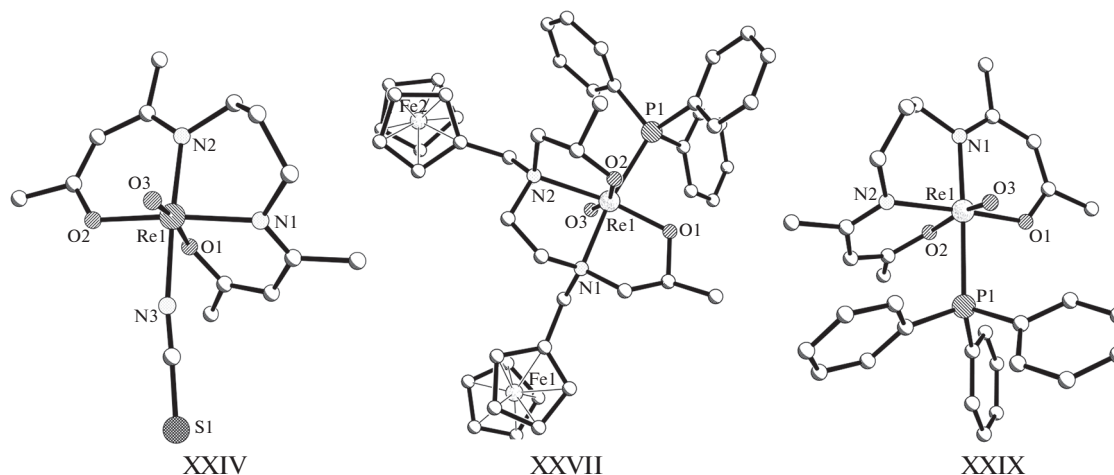


Рис. 3. Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{18})(\text{NCS})]$ (XXIV), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{20})(\text{PPh}_3)]$ (XXVII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{22})(\text{PPh}_3)]$ (XXIX).

*Комплексы $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})_{\text{цис}}]$,
 $n = 17-19$, $\text{L}_{\text{цис}} = \text{NCS}, \text{CN}$*

Известна кристаллическая структура четырех комплексов указанного в заголовке данной главы состава, содержащих тиоцианатные и цианатный лиганды в *цис*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо).

Строение комплексной молекулы $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})(\text{NCS})]$ (XXIII) [33] сходно со структурой вышеописанного комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})\text{Cl}]$ соединения XXII. Связь $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})_{\text{транс}}$ (1.992 Å) на 0.022 Å короче, чем $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})_{\text{цис}}$ (2.014 Å). Параметр Δ_{Re} в комплексах XXII, XXIII равен 0.2 Å. Два комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{NCS})]$ [34] имеют сходное строение и содержат близкие по составу лиганды $\text{L}_{\text{тетра}}^n = \text{N}, \text{N}'\text{-R-бис}(\text{ацетилацетонимин})[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2]_2\text{CH}_2$ (XXIV, R = пропилен, $n = 18$, рис. 3) и $[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2]_2$ (XXV, R = этилен, $n = 19$). Эти комплексы различаются лишь длиной мостика между двумя атомами N(имин) – соответственно C₂ и C₃. Связи $\text{Re}-\text{N}(\text{NCS})_{\text{цис}}$ (2.086–2.100 Å) в структуре XXIII–XXV несколько короче (или сопоставимы) с аналогичной связью в мономерном комплексе $[\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{NCS})(\text{PPh}_3)]$ [33] (2.100 Å) и короче, чем в димерном соединении $[\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^{17})(\text{NCS})](\mu\text{-O})$ [33] (2.130 Å). Лиганды NCS в структурах XXIII–XXV практически линейные. В двух структурах пары периферийных шестичленных металлоциклов ReNC_3O соединены двумя связями $\text{Re}-\text{N}$ с центральными шести- и пятичленными циклами ReNC_3N и ReNC_2N соответственно в $\text{L}_{\text{тетра}}^{18}$ и $\text{L}_{\text{тетра}}^{19}$.

В структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{18})(\text{CN})]$ (XXVI) [34] в *цис*-позиции к оксолиганду расположен атом углерода цианатного лиганда. Связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}}^{18})$ в *транс*- и *цис*-позициях к лиганду O(оксо) соизмеримы по длине (соответственно 2.038 и 2.039 Å). Связь $\text{Re}-\text{C}(\text{CN})$ в структуре XXVI (2.138 Å) попадает в интервал значений 2.102–2.140 Å комплексов $\text{Re}(\text{V})$ с цианатными лигандами ([35] и ссылки в ней).

*Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{PR}_3)]^+$,
 $n = 18-20$, R = Ph, Et*

Во всех четырех описанных в данной главе структурно исследованных соединениях, содержащих нейтральные фосфиновые лиганды PR_3 (R = Ph, Et), есть однозарядные комплексные катионы и противионы PF_6^- . Отметим, что ранее описанные комплексы, содержащие однозарядные лиганды $\text{L}_{\text{моно}}$ в *цис*-позициях к O(оксо) (Cl^- , NCS^- , CN^-), нейтральные.

В комплексном катионе структуры $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^{20})(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$ (XXVII) [36] (рис. 3) лиганд $\text{L}_{\text{тетра}}^{20} = (\text{N}, \text{N}'\text{-бис}(\text{ферроценилметил})\text{-}4,7\text{-дизадекан-}2,9\text{-диксо})[\text{OC}(\text{Me})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CpFeCp})\text{CH}_2]$ (Cp = C₅H₅) замыкает с атомом рения три пятичленных металлоцикла: центральный ReNC_2N (A) и сочлененные с ним по связям $\text{Re}-\text{N}$ два хелатных кольца ReNC_2O (Б1, Б2). Конформация цикла A – δ, колец Б1, Б2 – λ по номенклатуре [37]. Как обычно, связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{тетра}}^{20})$ в *транс*- и *цис*-положениях к O(оксо) соизмеримы по длине (соответственно 1.929 и 1.922 Å, $\Delta = 0.007$ Å). Следует отметить существенную разницу длин связей

рений–азот: $\text{Re-N1}(L_{\text{тетра}}^{20})$, *транс* к Re-P (2.177 Å), на 0.115 Å короче, чем $\text{Re-N2}(L_{\text{тетра}}^{20})$ (2.292 Å). По мнению авторов [36], это различие определяется разной величиной трансвлияния атомов кислорода и фосфора.

Определена кристаллическая структура трех соединений [38]: $[\text{ReO}(L_{\text{тетра}}^{19})(\text{PEt}_3)](\text{PF}_6)$ (XXVIII), $[\text{ReO}(L_{\text{тетра}}^{18})(\text{PR}_3)](\text{PF}_6) \cdot \text{Solv}$, $\text{R}_3 = \text{PPh}_3$, $\text{Solv} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (XXIX); $\text{R}_3 = \text{PhEt}_2$, $\text{Solv} = 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (XXX), содержащих близкие по составу комплексы $[\text{ReO}(L_{\text{тетра}}^n)(\text{PR}_3)]$ ($n = 19$, $\text{R} = \text{Et}$; $n = 18$, $\text{R} = \text{Ph}$ (рис. 3); $n = 18$, $\text{R}_3 = \text{Et}_2\text{Ph}$). В структурах XVIII и XXX есть по две независимые молекулы сходного состава. Параметр Δ_{Re} в трех структурах близок к 0.20 Å. В соединении XXVIII связь $\text{Re-O2}(L_{\text{тетра}}^{19})_{\text{транс}}$ (средн. 2.079 Å) на 0.054 Å длиннее, чем $\text{Re-O1}(L_{\text{тетра}}^{19})_{\text{цис}}$ (средн. 2.025 Å). В структурах XXIX, XXX, наоборот, связи $\text{Re-O1}(L_{\text{тетра}}^{18})_{\text{цис}}$ (2.026, средн. 2.028 Å) не короче, а несколько длиннее (соответственно на 0.028, в среднем на 0.013 Å), чем $\text{Re-O2}(L_{\text{тетра}}^{18})_{\text{транс}}$ (1.998, средн. 2.015 Å). В отличие от структуры XVII, в структурах XVIII–XXX два типа связей $\text{Re-N}(L_{\text{тетра}}^n)$ (в *транс*-позициях к $\text{Re-O}(L_{\text{тетра}}^n)$ и к Re-P) соизмеримы по длине: интервал средних значений составляет соответственно 2.030–2.081 и 2.065–2.095 Å, т.е. первые не длиннее вторых, как в структуре XVII, а наоборот, несколько короче. Расстояния Re-P в четырех описанных выше структурах (2.472–2.525 Å) попадают в интервал аналогичных расстояний рений–фосфор в оксокомплексах Re(V) : 2.39–2.55 Å [39, 40 и ссылки в них].

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) С ТЕТРАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (2O, 2N)

В табл. 1 приведены средние значения основных геометрических параметров в структурах I–XXX.

Следует отметить две особенности стереохимии октаэдрических монооксокомплексов металлов V–VII групп, в том числе рения.

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

2. Связи Re-L , *транс* к O(оксо), удлиняются из-за структурного проявления трансвлияния кратносвязанного оксолиганда.

В 22 соединениях в *транс*-положениях к кратносвязанным оксолигандам расположены ацидоатомы кислорода тетрадентатно-хелатных лигандов $L_{\text{тетра}}^n$. В двух комплексах *транс*-позиции к лигандам O(оксо) занимают нейтральные атомы O(H_2O), в трех соединениях – однозарядные атомы O(OR), еще в трех комплексах – лиганды Cl^- .

Второе из вышеупомянутых правил реализуется в трех соединениях: I, II, VI (табл. 2): связи $\text{Re-O}(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Re-O}(\text{OReO}_3)$ (2.247–2.276 Å) существенно удлинены, как и связи $\text{Re-Cl}_{\text{транс}}$ в комплексах IX–XI (2.466–2.518 Å). В этих двух случаях можно говорить о СПТВ кратносвязанного оксолиганда.

В остальных 24 соединениях с отрицательно заряженными атомами кислорода лигандов $L_{\text{тетра}}^n$ (22 структуры: IV, V, VIII, XII–XXX), OPhOMe (III) и OMe (VII) в *транс*-позициях к O(оксо) реализуется принципиально другой вариант. В этих комплексах связи $\text{Re-O}(L)_{\text{транс}}$, $\text{Re-O}(\text{OR})$ (1.911–2.079 Å) сопоставимы по длине, несколько длиннее или заметно короче, чем $\text{Re-O}(L)_{\text{цис}}$ (1.922–2.046 Å, $\Delta = -0.050\dots+0.054$ Å, средн. -0.04 Å). На первый взгляд, этот факт противоречит “правилу самосоогласованности” [2]. Однако на самом деле вышеупомянутые связи $\text{Re-O}(L)$ и $\text{Re-O}(\text{OR})^-$ в *транс*-позициях к оксолигандам можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они соизмеримы по длине (а не удлинены вследствие СПТВ) с величинами $\text{Re-O}(L, \text{OR})_{\text{цис}}$, т.е. в данном случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда (O(оксо) и $\text{O}(L, \text{OR})_{\text{транс}}$) повышенной кратности. Напомним, что в d^2 -комплексах металлов V–VII групп, в том числе рения, два кратносвязанных лиганда всегда располагаются в *транс*-позициях друг к другу.

Следует отметить весьма широкий интервал средних значений длин связей $\text{Re-N}_{\text{цис}}$ (2.007–2.235 Å). При этом в ряде структур, например в XVII–XX, XVII, два индивидуальных расстояния Re-N существенно различаются в зависимости от *транс*-партнера (хлор, фосфор, $\text{O}(L_{\text{тетра}})$), подробнее об этих фактах см. при описании конкретных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности строения трех десятков мономерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 - Re(V) , $[\text{ReO}(L_{\text{тетра}}^n)(L_{\text{моно}})]$ с тетрадентатно-хелатными (2O, 2N) ($L_{\text{тетра}}^n$) и моноден-

Таблица 2. Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})]$ с тетрадентатно-хелатными (2O, 2N) лигандами

Параметр	Интервалы значений (Å), число примеров (в фигурных скобках) и средние значения с их разбросом (в круглых скобках)
Re–O(оксо)	1.664–1.721 {30} (1.689 ± 0.032)
Re–O($\text{L}_{\text{тетра}}^n$) _{транс}	1.929–2.079 {22} (1.992 ± 0.087)
Re–O($\text{L}_{\text{тетра}}^n$) _{цис}	1.922–2.046 {30} (2.001 ± 0.079)
$\Delta\{\text{Re–O}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)\}$	–0.050...0.054 {22} (–0.004 ± 0.058)
Re–O(H_2O) _{транс}	2.247, 2.276 {2} (2.262 ± 0.015)
Re–O(OR) _{транс}	1.911, 1.989 {2} (1.950 ± 0.039)
Re–O(OR) _{цис}	1.946–1.955 {3} (1.951 ± 0.005)
$\Delta\{\text{Re–O}(\text{OR})\}$ _{средн.}	–0.001
Re–O(OReO ₃) _{транс}	2.271 {1}
Re–N($\text{L}_{\text{тетра}}^n$) _{цис}	2.007–2.235 {30} (2.097 ± 0.147)
Re–Cl _{транс}	2.466–2.518 {3} (2.493 ± 0.027)
Re–Cl _{цис}	2.342–2.440 {11} (2.388 ± 0.052)
$\Delta\{\text{Re–Cl}\}$ _{средн.}	0.101
Re–N(NCS) _{цис}	2.086–2.100 {3} (2.091 ± 0.009)
Re–P _{цис}	2.472–2.525 {4} (2.492 ± 0.033)
Re–C(CN) _{цис}	2.131 {1}

татными ($\text{L}_{\text{моно}}$) лигандами. Показано, что в *транс*-положениях к кратносвязанным оксолигандам располагаются преимущественно (в 22 из 30 случаев) атомы O($\text{L}_{\text{тетра}}^n$) и существенно реже монодентатные лиганды $\text{L}_{\text{моно}}$ (H_2O , OR^- , Cl^- – соответственно 2, 3 и 3 примера). Изучены случаи геометрической (*транс*, *цис*) изомерии в двух тройках комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)(\text{L}_{\text{моно}})]$, $\text{L}_{\text{моно}} = \text{OR}^-$ или Cl^- .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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. № 8. С. 1271.
3. *Griffith F., Wicing C.* // J. Chem. Soc. A. 1968. № 3. 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. № 1. P. 1.
7. *Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 1. С. 86.
8. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. 2002. V. 58B. № 2. P. 380.
9. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 14. P. 1708. <https://doi.org/10.1134/S0036023616140047>
10. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 751. [*Сергиенко В.С.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 766.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617060195>
11. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. С. 1326. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1337.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617100151>
12. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 5. P. 631. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 601.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618050121>
13. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 753. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.*

- // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 718.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618060219>
14. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1757.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618140048>
15. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 5. P. 332. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 276.]
<https://doi.org/10.1134/S1070328419030072>
16. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 439. <https://doi.org/10.1134/S1070328419060071> [*Сергиенко В.С.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 378.]
17. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. С. 651.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080074> [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Корд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 553.]
18. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallography Rep. 2014. V. 59. № 3. P. 300. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 341.]
<https://doi.org/10.7868/S0023476114030199>
19. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallography Rep. 2013. V. 58. № 1. P. 5. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 3.]
<https://doi.org/10.1134/S106377451301010112>
20. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. С. 1127. [*Сергиенко В.С.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 945.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619090183>
21. *Ison E.A., Cessarich J.E., Du G. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 6. P. 2385.
22. *Benny P.D., Barnes C.L., Piekarski P.M. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 20. P. 6516.
23. *Jurison S., Lindoy L.F., Dancey K.P. et al.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 1. P. 227.
24. *van Bommel K.J., Verboom W., Kooijman H. et al.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 17. P. 4197.
25. *Banbery H.J., McQuillan F., Hamor T.A. et al.* // Polyhedron. 1989. V. 8. № 4. P. 559.
26. *Zwettler N., Schachner J.A., Belay F., Möscher-Zanetti N.C.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 27. P. 5973.
27. *Hermann W.A., Rauch M.U., Artus G.R.J.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 7. P. 1988.
28. *Banbery H.J., McQuillan F., Hamor T.A. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. № 7. P. 1405.
29. *Gerber T.I.A., Luzipo D., Mayer P.* // J. Coord. Chem. 2005. V. 58. № 16. P. 1505.
30. *Mayer P., Yumata N.C., Gerber T.I.A., Abrahams A.* // S. Afr. Chem. 2010. V. 63. № 1. P. 40.
31. *Mondal A., Sarcar S., Chopra D. et al.* // Dalton Trans. 2004. № 17. P. 3244.
32. *Basak S., Rajak K.K.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 8813.
33. *Rotsch D.A., Reining K.M., Weis E.M. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 1164.
34. *Green J.L., Benny P.D., Engelbrecht H.P. et al.* // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2005. V. 35. № 1. P. 35.
35. *Battistuzzi R., Saladini M.* // Acta Crystallogr. 1991. V. 47C. № 3. P. 501.
36. *Knoesen O., Wessels P.L., Görls R., Lotz S.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 6. P. 1199.
37. *Cremer D., Pople J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1354.
38. *Benny P.D., Green J.L., Engelbrecht H.P. et al.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 7. P. 2381.
39. *Volkert W.A., Offman T.J.* // J. Chem. Rev. 1999. V. 93. P. 1137.
40. *Bolzati C., Porchia M., Bandoli G. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 315. P. 205.