

---



---

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**


---



---

УДК 548.73+546.94

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ  
МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ  $d^2$ -РЕНИЯ(V) [ReO(L<sup>n</sup><sub>пента</sub>)]  
С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ,  
СОДЕРЖАЩИМИ КИСЛОРОД**
© 2021 г. В. С. Сергиенко<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Чураков<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>Всероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, 125190 Россия

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

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 08.02.2021 г.

Принята к публикации 27.02.2021 г.

Рассмотрены особенности строения 11 мономерных октаэдрических монооксокомплексов [ $d^2$ -Re(V)], [ReO(L<sup>n</sup><sub>пента</sub>)] с пентадентатно-хелатными лигандами (3O, 2N), (2O, 3N), (2O, 2N, P), (2O, 2N, S), (O, 2N, 2S). В *транс*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо) всегда располагаются атомы O(L<sup>n</sup><sub>пента</sub>). В девяти соединениях с отрицательно заряженными атомами кислорода лигандов L<sup>n</sup><sub>пента</sub> в *транс*-положениях к кратносвязанным лигандам O(оксо) связи Re–O(L)<sub>транс</sub> (1.960–2.065 Å) сопоставимы по длине, несколько длиннее или заметно короче, чем Re–O(L)<sub>цис</sub> (1.952–2.140 Å). Эти связи Re–O(L) в *транс*-позициях к оксолигандам можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они соизмеримы по длине (а не удлинены вследствие структурного проявления трансвлияния оксолиганда (СПТВ)) с расстояниями Re–O(L)<sub>цис</sub>. В данном случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда (O(оксо) и O(L<sub>транс</sub>)) со связями Re–O повышенной кратности (соответственно ~2.5 и ~1.5). В остальных двух комплексах связи Re–O(L<sub>пента</sub>)<sub>транс</sub> (2.200 и 2.252 Å) существенно удлинены. В этих двух случаях следует говорить о СПТВ кратносвязанного оксолиганда.

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, мономерные шестикоординатные монооксо-соединения, полидентатные лиганды

DOI: 10.31857/S0044457X21070114

**ВВЕДЕНИЕ**

Особенности строения мономерных октаэдрических комплексов (МОК)  $d^0$ -,  $d^2$ -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратными связями Re–O(оксо) рассмотрены в работах [1–7]. Для  $d^2$ -Re(V) методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура более пятисот соединений (Кембриджский банк структурных данных, версия 5.42, ноябрь 2020 г. [8]). Большое количество из них — МОК ReO<sub>оксо</sub>O(Lig)<sub>транс</sub> с атомами кислорода моно- и полидентатных лигандов в *транс*-положениях к лигандам O(оксо). Ранее мы опубликовали обзорные статьи 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]; 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], (O, O, O) [18], (O,

N, N) [19] и тетрадентатно-хелатными (O, O, O, O) [18], (O, O, N, P) [20].

Структурное проявление трансвлияния (СПТВ) кратносвязанного оксолиганда — удлинение противоположной связи Re–L<sub>транс</sub> — определяется параметром  $\Delta$  (разность длины одноименных связей {[Re–L<sub>транс</sub>] – [Re–L<sub>цис</sub>]}).

В данной статье обсуждаются типичные особенности кристаллической структуры мономерных октаэдрических монооксокомплексов [ReO(L<sup>n</sup><sub>пента</sub>)], содержащих пентадентатно-хелатные L<sup>n</sup><sub>пента</sub> лиганды пяти типов: (3O, 2N), (2O, 3N), (2O, 2N, P), (2O, 2N, S), (O, 2N, 2S). *Транс*-позиции к кратносвязанным оксолигандам всегда занимают атомы кислорода лигандов L<sup>n</sup><sub>пента</sub>. При координации с рением лиганды L<sup>n</sup><sub>пента</sub> замыкают (за одним исключением — см. далее) четыре

**Таблица 1.** Основные геометрические параметры (Å) в мономерных октаэдрических монооксокомплексах [ReO(L<sup>n</sup><sub>пента</sub>)] (после значков ± приведены разбросы расстояний)

Комплекс	Re=O	Re—L <sub>цис</sub>	Re—O(L <sup>n</sup> <sub>пента</sub> ) <sub>транс</sub>	Δ	Ссылка
[ReO(L <sup>1</sup> <sub>пента</sub> )] · 2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> · O <sub>2</sub> S(=O)Me <sub>2</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O (I)	1.693(8)	1.993(8) ± 0.011 O(L <sup>1</sup> <sub>пента</sub> ) 2.155(9) ± 0.009 N(L <sup>1</sup> <sub>пента</sub> )	1.975(7)	−0.018	[21]
[ReO(L <sup>2</sup> <sub>пента</sub> )] (II)	1.71(2)	2.015(20) ± 0.025 O(L <sup>2</sup> <sub>пента</sub> ) 2.135(20) ± 0.015 N(L <sup>2</sup> <sub>пента</sub> )	1.980(20)	−0.035	[21]
[ReO(L <sup>3</sup> <sub>пента</sub> )] · OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> · MeOH (III)	1.701(8)	1.998(13) ± 0.035 O(L <sup>3</sup> <sub>пента</sub> ) 2.164 ± 0.001 N(L <sup>3</sup> <sub>пента</sub> )	1.960(7)	−0.038	[22]
[ReO(L <sup>4</sup> <sub>пента</sub> )](PF <sub>6</sub> ) (IV)	1.678(4)	1.952(3) O(L <sup>4</sup> <sub>пента</sub> ) 2.173(4) N(L <sup>4</sup> <sub>пента</sub> ), амин 2.107(4) ± 0.018 N(L <sub>пента</sub> , имин)	1.999(3)	0.047	[23]
[ReO(L <sup>5</sup> <sub>пента</sub> )] (V)	1.72(1)	2.14(1) O(L <sup>5</sup> <sub>пента</sub> ) 2.05(1) ± 0.01 N(L <sup>5</sup> <sub>пента</sub> ), транс к O 1.91(1) N(L <sup>5</sup> <sub>пента</sub> ), транс к N	2.09(1)	−0.05	[24]
[ReO(L <sup>6</sup> <sub>пента</sub> )] · OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (VI)	1.687(6)	2.016(7) O(L <sup>6</sup> <sub>пента</sub> ) 2.035(6) NH(L <sup>6</sup> <sub>пента</sub> ) 1.943(8) N(L <sup>6</sup> <sub>пента</sub> ) 2.4000(3) P(L <sup>6</sup> <sub>пента</sub> )	2.035(6)	0.019	[26]
[ReO(L <sup>7</sup> <sub>пента</sub> )] (VII)	1.672(7)	2.055(7) O(L <sup>7</sup> <sub>пента</sub> ) 2.037(5) N(sp <sup>2</sup> )(L <sup>7</sup> <sub>пента</sub> ) 2.207(7) N(sp <sup>3</sup> )(L <sup>7</sup> <sub>пента</sub> ) 2.309(2) S(L <sup>7</sup> <sub>пента</sub> )	2.040(7)	−0.015	[27]
[ReO(L <sup>8</sup> <sub>пента</sub> )] (VIII)	1.662(6)	2.078(6) O(L <sup>8</sup> <sub>пента</sub> ) 2.022(7) N(sp <sup>2</sup> )(L <sup>8</sup> <sub>пента</sub> ) 2.253(6) N(sp <sup>3</sup> )(L <sup>8</sup> <sub>пента</sub> ) 2.290(2) S(L <sup>8</sup> <sub>пента</sub> )	2.030(7)	−0.048	[28]
[ReO(L <sup>9</sup> <sub>пента</sub> )] · 1.25MeOH (IX)	1.651(8)	2.059(6) O(L <sup>9</sup> <sub>пента</sub> ) 2.047(7) N(sp <sup>2</sup> )(L <sup>9</sup> <sub>пента</sub> ) 2.219(7) N(sp <sup>3</sup> )(L <sup>9</sup> <sub>пента</sub> ) 2.294(2) S(L <sup>9</sup> <sub>пента</sub> )	2.065(6)	0.006	[28]
[ReO(L <sup>10</sup> <sub>пента</sub> )] · H <sub>2</sub> O (X)	1.701(9)	2.159(9) ± 0.020 N(L <sup>10</sup> <sub>пента</sub> ) 2.267(3) ± 0.018 S(L <sup>10</sup> <sub>пента</sub> )	2.200(8)		[31]
[ReO(L <sup>11</sup> <sub>пента</sub> )] (XI)	1.688(10)	2.154(13) ± 0.001 N(L <sub>пента</sub> ) 2.304(4) ± 0.011 S(L <sup>11</sup> <sub>пента</sub> )	2.252(9)		[32]

Условные обозначения лигандов L<sup>n</sup><sub>пента</sub>: OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>RNHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O; R = NH<sub>2</sub> (n = 1) и NHC(=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO (n = 2); n = 3 – OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NHC{C(OH)C(NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)}C(O)CNHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O; n = 4 – {OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(Me)N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>NH; n = 5 – {OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}; n = 6 – OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(Ph)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O; n = 7 – OC(=C)CH<sub>2</sub>N{CH<sub>2</sub>C(=O)O} · CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(Ph)NC(ONC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)S; n = 8 – OC(=O)CH<sub>2</sub>N{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NC(Ph)NC(NEt)S}CH<sub>2</sub>C(=O)O; n = 9 – OC(=O)CH<sub>2</sub>N{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NC(Ph)NC(NMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOEt)S}CH<sub>2</sub>C(=O)O; n = 10 – OC(=O)C{C(Me<sub>2</sub>)S}NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHC(COOH)C(Me<sub>2</sub>)S; n = 11 – OC(=O)C(CH<sub>2</sub>S)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHC(HOOC)CH<sub>2</sub>S.

пяти- и шестичленных металлоцикла, попарно сочлененных двумя связями Re–N. Полициклические фрагменты  $\text{Re}(\text{L}_{\text{пента}}^n)$  либо асимметричные (а), либо симметричные (б). Последние различаются в зависимости от числа мостиковых атомов углерода, связывающих иминные атомы азота (один или два). Две половинки фрагмента  $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$  в варианте (б) связаны зеркальной плоскостью  $m$  (как правило, локальной), проходящей через атом Re и либо противоположащий атом N, либо центр противоположащей связи C–C. Основные длины связей в структурно исследованных комплексах приведены в табл. 1.

### СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ ( $n = 1-3$ ) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (3O, 2N)

Известна структура трех соединений указанного в заголовке состава:  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^1)] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{O}_2\text{S}(\text{=O})\text{Me}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (I) [21],  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^2)]$  (II) [21] и  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^3)] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{MeOH}$  (III) [22] (рис. 1). Во всех трех комплексных молекулах атомы азота расположены в *цис*-положениях друг к другу, три атома кислорода лигандов  $\text{L}_{\text{пента}}^n$  – в *mer*-геометрии. Две комплексные молекулы  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$  кристаллов I, II имеют сходное строение, различаясь лишь одним заместителем R в циклогексановом кольце:  $\text{L}_{\text{пента}}^n = 1,3,5$ -тридеокси-1,3-*бис*(2-R)-*цис*-инозитол]  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{OHR}$ , где R =  $\text{NH}_2$  (I),  $\text{NHC}(\text{=O})\text{CH}_2\text{COO}$  (II). Циклогексановые кольца имеют разную конформацию: уплощенного кресла в I и *твист*-ванны в II. В I связи N–N координированного амина ориентированы по направлению к неподеленной электронной паре некоординированного амина. В обоих комплексах есть две пары шести- и пятичленных металлоциклов:  $\text{ReOC}_3\text{N}$  (A) и  $\text{ReOC}_2\text{N}$  (B). Пары циклов A и B сочленены по связям Re–N. Кроме того, в каждой структуре I, II формируется еще шестичленный хелатный цикл  $\text{ReNC}_3\text{N}$ . В комплексной молекуле  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^3)]$  соединения III лиганд  $\text{L}_{\text{пента}}^3 = 1,3,5$ -тридеокси-1,3,5-*трис*(2-гидроксibenзил)амино-*цис*-инозитол  $[\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}\{\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\}\text{C}(\text{O})\text{CNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$  сопоставим с лигандами  $\text{L}_{\text{пента}}^n$  ( $n = 1, 2$ ) в соединениях I, II, формируя при координации с атомом металла сходную пентациклическую систему пяти- и шестичленных металлоциклов. В структуре III экваториальную плоскость октаэдра  $\text{ReO}_4\text{N}_2$  образуют амино- и феноксигруппы двух гидроксibenзоаминатных единиц. Третья аналогичная единица не координирует атом рения.

В аксиальной позиции (*транс* к O4(оксо)) расположен атом O1 гидроксогруппы циклогексантриазольного фрагмента. Связи Re–O<sub>транс</sub> в трех структурах (1.960–1.980 Å, средн. 1.972 Å) в среднем на 0.030 Å короче (а не длиннее), чем Re–O<sub>цис</sub> (1.993–2.015 Å, средн. 2.002 Å).

### СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ ( $n = 4, 5$ ) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (2O, 3N)

Два комплекса указанного в заголовке состава имеют разный заряд. В структуру  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^4)](\text{PF}_6)$  (IV) [23] входит однозарядный комплексный катион (рис. 1) ( $\text{L}_{\text{пента}}^{4 2-} = \text{бис}(\text{N}$ -метилсалицилидениминато)пропил)амин  $\{\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}\}$ , а структура  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^5)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (V) [24] содержит комплексную молекулу ( $\text{L}_{\text{пента}}^{5 3-} = \text{N}, \text{N}'$ -3-азапентен-1,5-диил-*бис*(салицилидениминато)  $\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}\}$ ). Оба комплекса близкого состава, симметричные; каждый состоит из двух равных половинок, связанных соответственно NH-группой и атомом N. В обеих структурах атомы кислорода находятся в *цис*-позиции друг к другу, три атома азота – в *mer*-координации. В структуре комплексов IV и V есть по две пары шестичленных металлоциклов  $\text{ReNC}_3\text{N}$  и  $\text{ReNC}_3\text{O}$ , попарно сочлененных тремя связями Re–N. Отклонения атомов рения от экваториальной плоскости (параметр  $\Delta'$ ) равны 0.103 и 0.280 Å соответственно в IV и V. Связь Re–O<sub>транс</sub> (1.999 Å) на 0.047 Å длиннее, чем Re–O<sub>цис</sub> вследствие СПТВ. Обе связи попадают в интервал значений Re–O(фенолят) 1.92–2.09 Å [25]. Авторы [23] отмечают как неожиданное различие “растворов” циклов: углы NReN равны 87.2(2)° и 97.6(2)°, NReO – 82.3(1)°, 90.3(1)°. Связь Re–N3 (амин), *транс* к Re–O1 (2.173 Å), в среднем на 0.066 Å длиннее, чем Re–N1,2 (имин), *транс* друг к другу (2.107 Å). Структура IV стабилизирована межионными водородными связями C–H...F (H...F 2.38–2.55, C...F 3.26–3.44 Å, углы CHF 137°–168°), N–H...F (H...F 2.26, N...F 3.14 Å, угол NHF 156°), а также внутримолекулярной водородной связью C–H...O3(оксо) (H...O 2.52, C...O 3.04 Å, угол CHO 112°). Кристаллы V изоструктурны кристаллам  $[\text{TcO}(\text{L}_{\text{пента}}^5)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  [25]. Сольватная молекула метанола в структуре V неупорядочена. В отличие от структуры IV, в структуре V связь Re–O<sub>транс</sub> (2.09 Å) не длиннее, а на 0.05 Å короче связи Re–O<sub>цис</sub> (2.14 Å), а связь Re–N, *транс* к Re–O<sub>цис</sub> 1.91 Å, в среднем на 0.14 Å короче (а не длиннее, как в IV) связей Re–N, *транс* друг к другу (2.05 Å).

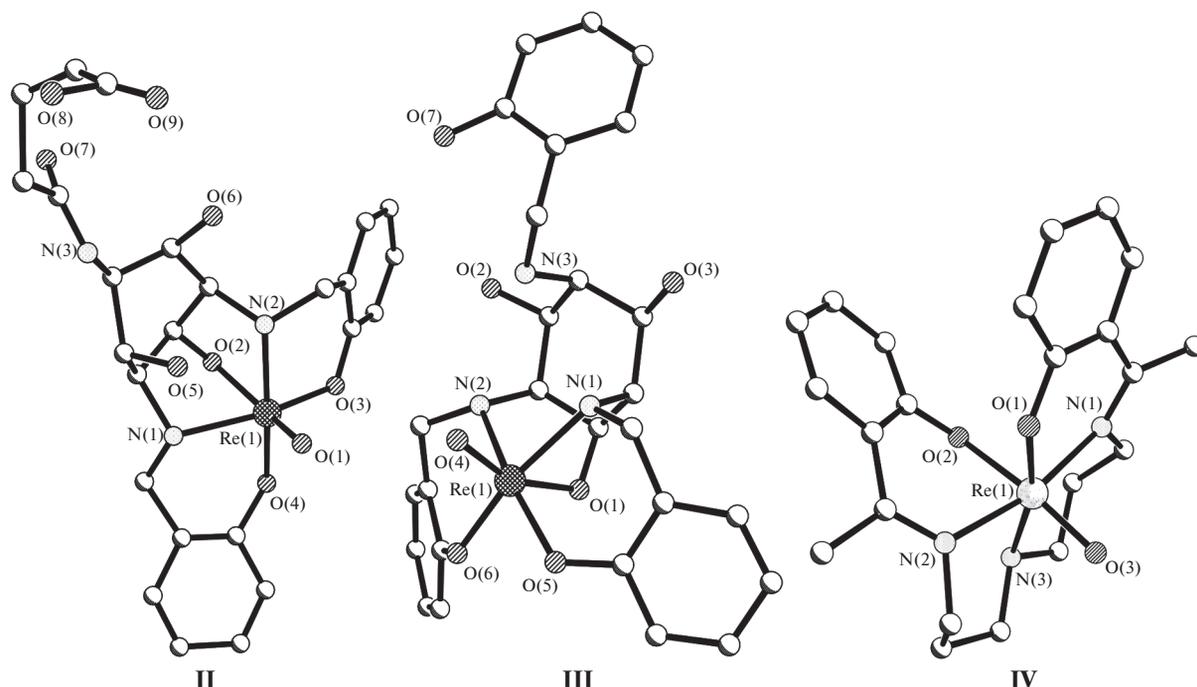


Рис. 1. Структура комплексов  $[\text{ReO}(\text{L}^2_{\text{пента}})]$  (II),  $[\text{ReO}(\text{L}^3_{\text{пента}})]$  (III) и  $[\text{ReO}(\text{L}^4_{\text{пента}})]$  (IV).

### СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА $[\text{ReO}(\text{HL}^6_{\text{пента}})]$ С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМ ЛИГАНДОМ (2O, 2N, P)

Известна одна кристаллическая структура указанного в заголовке комплекса (солюват 1 : 1 с тетрагидрофураном  $\text{OC}_4\text{H}_8$  (VI)) [26]. В комплексе  $[\text{ReO}(\text{HL}^6_{\text{пента}})]$  (рис. 2) в лиганде  $\text{HL}^{6-3-}_{\text{пента}}$  [(2,2'-фенилфосфиндиил)-бис(2,1-фениленметилен-имино)дифенолято]  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}$  один атом азота (N1H) депротонирован. При этом связи  $\text{Re}-\text{N}$  (в *транс*-позиции друг к другу) неравноценны по длине:  $\text{Re}-\text{N1H}$  (2.035 Å) заметно (на 0.092 Å) длиннее, чем  $\text{Re}-\text{N2}$  (1.943 Å). Связь  $\text{Re}-\text{O2}_{\text{транс}}$  (2.035 Å) на 0.019 Å длиннее, чем  $\text{Re}-\text{O3}_{\text{цис}}$  (2.016 Å). При координации лиганда атомом металла  $\text{HL}^6_{\text{пента}}$  замыкаются четыре металлоцикла: шестичленные  $\text{ReNC}_3\text{P}$  (А) и  $\text{ReN}(\text{H})\text{C}_3\text{P}$  (Б), сочлененные по связям  $\text{Re}-\text{P}$ , а также пятичленные  $\text{ReNC}_2\text{O}$  (В) и  $\text{ReN}(\text{H})\text{C}_2\text{O}$  (Г). Хелатные циклы А и В соединены по связям  $\text{Re}-\text{N}$ , циклы Б и Г – по связям  $\text{Re}-\text{N}(\text{H})$ .

### СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}^n_{\text{пента}})]$ ( $n = 7-9$ ) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (2O, 2N, S)

Известна кристаллическая структура трех комплексов указанного в заголовке состава. В со-

единении  $[\text{ReO}(\text{L}^7_{\text{пента}})]$  (VII) [27] (рис. 2)  $[\text{L}^7_{\text{пента}} = 2,2'-(2-(((\text{морфолин-4-ил}(\text{сульфанил})\text{метилен})\text{амино})\text{бензил})\text{имино})\text{диацетато} \text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}\{\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}\}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{NOC}_4\text{H}_4)\text{S}]$  попарно в *транс*-позициях находятся атомы N, O и N, S. Связи  $\text{Re}-\text{N2}(\text{sp}^2)$ , *транс* к  $\text{Re}-\text{O4}$  (2.037 Å), и  $\text{Re}-\text{N4}(\text{sp}^3)$ , *транс* к  $\text{Re}-\text{S1}$  (2.207 Å), сильно различаются по длине: первая на 0.170 Å короче второй. Связь  $\text{Re}-\text{N}-\text{C}$  фениламило-лиганда близка к линейной (соответствующий угол  $\text{ReNC}$  равен 167.3°). При координации лиганда  $\text{L}^7_{\text{пента}}$  с атомом рения замыкаются четыре металлоцикла: два шестичленных  $\text{ReNCNC}_3\text{S}$  (А),  $\text{ReNC}_3\text{N}$  (Б) и два пятичленных  $\text{ReNC}_2\text{O}$  (В, Г). Циклы А, Б, как и циклы Б–Г, сочленены по связям  $\text{Re}-\text{N}$ . Хелатный цикл А имеет конформацию, промежуточную между “ванной” и “креслом”. Два соединения –  $[\text{ReO}(\text{L}^8_{\text{пента}})]$  (VIII) [28] (рис. 2) и  $[\text{ReO}(\text{L}^9_{\text{пента}})] \cdot 1.25\text{MeOH}$  (IX) [28] – содержат комплексные молекулы близкого состава:  $\text{L}^8_{\text{пента}} = 2,2'-((2-(((4-\text{диэтиламино})(\text{сульфило})\text{метилен})\text{амино})\text{фенил})\text{метилен})\text{амино})\text{метилфенил})\text{имино})\text{диацетато}$   $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{R})\text{S}\}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}$  ( $\text{R} = \text{NEt}_2$ );  $\text{L}^9_{\text{пента}} = 2,2'-((2-(((4-(\text{этоксикарбонил})\text{фенил})(\text{метиламино})(\text{сульфило})\text{метилен})\text{амино})\text{фенил})\text{метилен})\text{амино})\text{метилфенил})\text{имино})\text{диацетато}$

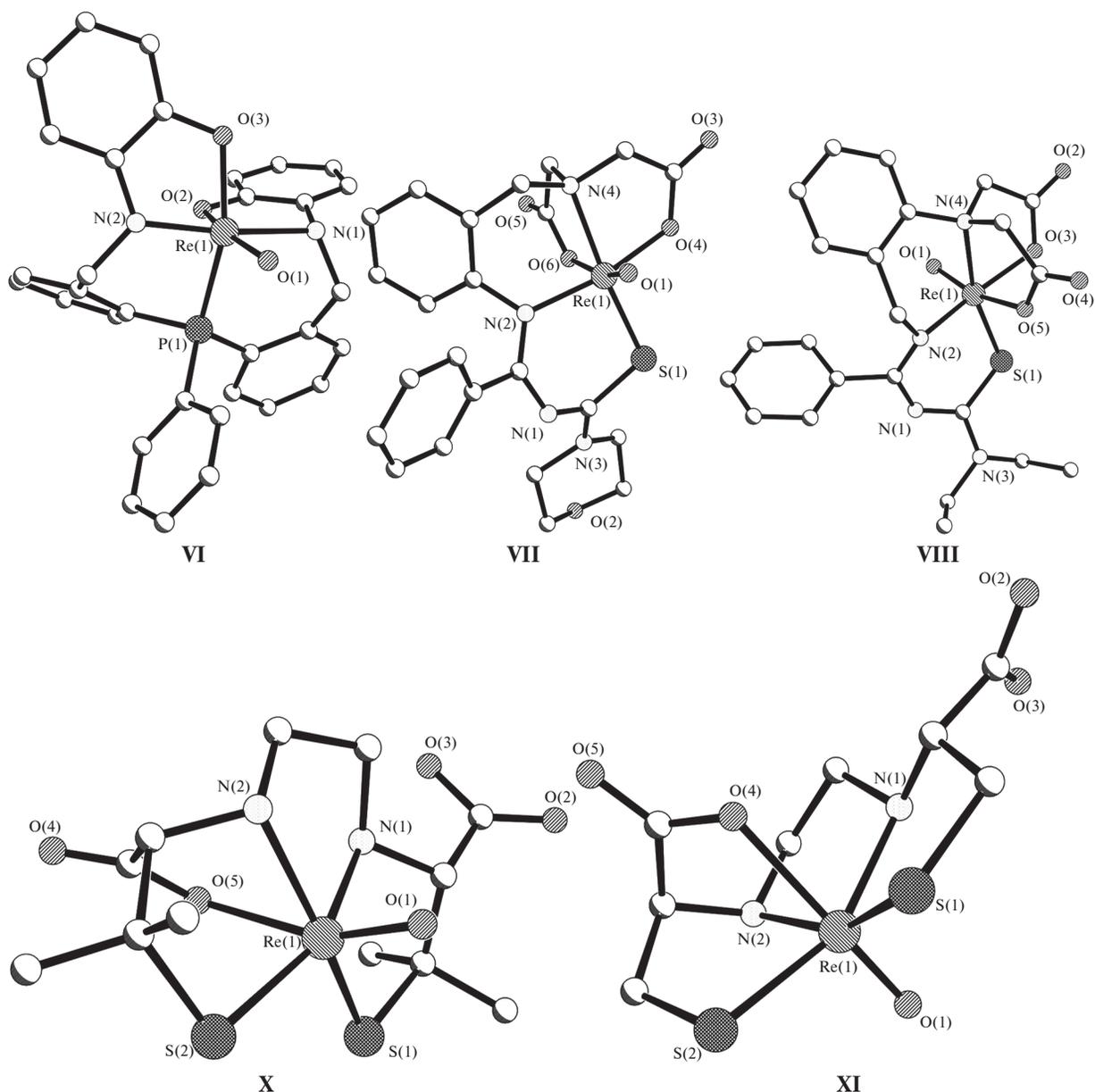


Рис. 2. Структура комплексов  $[\text{ReO}(\text{HL}_{\text{пента}}^6)]$  (VI),  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^7)]$  (VII),  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^8)]$  (VIII),  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^{10})]$  (X) и  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^{11})]$  (XI).

$\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{R})\text{S}\}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}$  ( $\text{R} = \text{NMeC}_6\text{H}_4\text{COOEt}$ ). Кристаллы VIII изоструктурны кристаллам Tc-аналога [29]. Как и в структуре VII, в комплексах VIII, IX попарно в *транс*-позициях находятся атомы N, O и N, S, а связи  $\text{Re}-\text{N}(sp^2)$ , *транс* к  $\text{Re}-\text{O}$  (2.022 и 2.047 Å соответственно в VIII и IX), намного короче, чем  $\text{Re}-\text{N}(sp^3)$ , *транс* к  $\text{Re}-\text{S}$  (2.253 и 2.219 Å). Авторы [28] отмечают, что связи  $\text{Re}-\text{N}(sp^2)$  в структуре VII–IX типичны для комплексов Re(V)-тиокарбамо-

илбензамидинато с аналогичными связями [30]. Так же как в комплексе VII, в соединениях VIII, IX при координации лиганда  $\text{L}_{\text{пента}}^n$  с атомом металла формируются четыре металлоцикла: два шестичленных  $\text{ReNCNCS}$  (А),  $\text{ReNC}_3\text{N}$  (Б) и два пятичленных  $\text{ReNC}_2\text{O}$  (В, Г). При этом циклы А, Б, как и циклы Б–Г, сочленены по связям  $\text{Re}-\text{N}$ . Во всех трех комплексах VII–IX связи  $\text{Re}-\text{O}_{\text{транс}}$  (2.030–2.065 Å, средн. 2.045 Å) несколько короче

**Таблица 2.** Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$  с пентадентатно-хелатными лигандами (после значков  $\pm$  приведены разбросы расстояний)

Параметр	Интервалы значений (Å), число примеров (в фигурных скобках) и средние значения с их разбросом (в круглых скобках)
Re—O(оксо)	1.651–1.720 {11} (1.688 $\pm$ 0.037)
Re—O(L <sub>пента</sub> <sup>n</sup> ) <sub>транс</sub>	1.960–2.065 {9} (2.032 $\pm$ 0.072) 2.200, 2.252 {2} (2.236 $\pm$ 0.072)
Re—O(L <sub>пента</sub> <sup>n</sup> ) <sub>цис</sub>	1.952–2.140 {9} (2.033 $\pm$ 0.107)
$\Delta\{\text{Re—O}(\text{L}_{\text{пента}}^n)\}$	–0.050...0.047 {9} (–0.015 $\pm$ 0.062)
Re—N(L <sub>пента</sub> <sup>n</sup> ) <sub>цис</sub>	1.910–2.253 {18} (2.107 $\pm$ 0.197)
Re—S(L <sub>пента</sub> <sup>n</sup> ) <sub>цис</sub>	2.267–2.309 {5} (2.293 $\pm$ 0.026)
Re—P(L <sub>пента</sub> <sup>n</sup> ) <sub>цис</sub>	2.400 {1}

(или сопоставимы по длине) связей Re—O<sub>цис</sub> (2.055–2.078 Å, средн. 2.064 Å).

### СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ ( $n = 10, 11$ ) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (O, 2N, 2S)

Определена кристаллическая структура двух комплексов указанного в заголовке состава и близкого строения:  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^{10})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (X) [31] (рис. 2);  $\text{L}^{10} = \text{анти-(DL-тетраметилэтилендицистеин)}$   
 $\text{OC(=O)C}\{\text{C}(\text{Me}_2\text{S})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{COOH})\text{C}(\text{Me}_2\text{S})\}$  и  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^{11})]$  (XI) [32] (рис. 2);  $\text{L}^{11} = (2\text{R}, 7\text{R})\text{-дикарбокси-3,6-диазо-1,8-октадитиолато}$   
 $\text{OC(=O)C}(\text{CH}_2\text{S})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{S}$ .  
 В обоих комплексах при координации лиганда  $\text{L}_{\text{пента}}^n$  ( $n = 10, 11$ ) с атомом рения замыкаются четыре пятичленных металлоцикла (по два  $\text{ReNC}_2\text{S}$  (А, Б) и  $\text{ReNC}_2\text{N}$  (В, Г)), сочлененные по двум связям Re—N (А, В, Г и Б, В) в X; два  $\text{ReNC}_2\text{S}$  (А, Б),  $\text{ReNC}_2\text{N}$  (В) и  $\text{ReNC}_2\text{O}$  (Г), также соединенные по двум связям Re—N (А, В и Б, В, Г) в XI. В обоих комплексах в *транс*-позициях к O(оксо) расположены атомы O( $\text{OCO}_2^-$ ) лиганда  $\text{L}_{\text{пента}}^n$ ; оба атома N занимают *транс*-положения к атомам S. Связи Re—O в *транс*-позициях к O(оксо) и в X, и в XI существенно удлинены (соответственно до 2.200 и 2.252 Å) вследствие СПТВ кратносвязанного оксолиганда. Обе группы NH в обоих струк-

турах расположены в *син*-положениях к оксолигандам. Параметры  $\Delta'_{\text{Re}}$  в X и XI составляют 0.38 и 0.45 Å соответственно.

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структуре I–XI. Во всех 11 комплексах в *транс*-положениях к кратносвязанным лигандам O(оксо) находятся ацидо-атомы кислорода пентадентатно-хелатных лигандов  $\text{L}_{\text{пента}}$ .

Только в двух комплексах – X и XI (табл. 1, 2) – связи  $\text{Re—O}(\text{L}_{\text{пента}})_{\text{транс}}$  (2.200 и 2.252 Å) существенно удлинены. В этих двух случаях резонно говорить о СПТВ кратносвязанного лиганда O(оксо).

В остальных девяти соединениях I–IX с отрицательно заряженными атомами кислорода лигандов  $\text{L}_{\text{пента}}^n$  в *транс*-позициях к кратносвязанным оксолигандам имеет место принципиально другой вариант. В этих соединениях связи  $\text{Re—O}(\text{L})_{\text{транс}}$  (1.960–2.065 Å, средн. 2.032 Å – здесь и далее см. табл. 2) сопоставимы по длине, несколько длиннее или заметно короче, чем  $\text{Re—O}(\text{L})_{\text{цис}}$  (1.952–2.140 Å, средн. 2.033 Å,  $\Delta = -0.050-0.047$  Å, средн.  $-0.015$  Å). Кажется бы, этот факт противоречит “принципу самосогласованности” [2]. Однако на самом деле вышеупомянутые связи  $\text{Re—O}(\text{L})$  в *транс*-положениях к лигандам O(оксо) можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они соизмеримы по длине (а не удлинены вследствие СПТВ) с величинами  $\text{Re—O}(\text{L})_{\text{цис}}$ , т.е. в данном случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда (O(оксо) и O(L)<sub>транс</sub>) со связями Re—O повышенной кратности (соответственно ~2.5 и ~1.5). 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. Этот случай формирования *транс*-диоксогруппы  $\text{MO}_2$  в  $d^2$ -переходных металлах V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) подробно рассмотрен в работе [7].

Следует отметить весьма широкий интервал средних значений (1.910–2.253 Å) длин связей  $\text{Re—N}_{\text{цис}}$ . При этом в ряде структур, например VI–IX, два индивидуальных расстояния Re—N существенно различаются в зависимости от степени гибридизации и природы *транс*-партнера (также и в *транс*-позициях друг к другу). Подробнее об этих фактах см. при описании конкретных структур.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной обзорной статье рассмотрены особенности строения мономерных октаэдрических монооксокомплексов  $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ , содержащих пентадентатно-хелатные лиганды  $\text{L}_{\text{пента}}^n$  пяти разных вариантов: (3O, 2N), (2O, 3N), (2O, 2N, P), (2O, 2N, S), (O, 2N, 2S). Транс-позиции к кратно-связанным оксолигандам всегда занимают атомы  $\text{O}(\text{L}_{\text{пента}}^n)$ . При координации с рением лиганды  $\text{L}_{\text{пента}}^n$  замыкают преимущественно четыре пяти- и шестичленных металлоцикла, попарно соединенных двумя связями  $\text{Re}-\text{N}$ . Полициклические фрагменты  $\text{Re}(\text{L}_{\text{пента}}^n)$  либо асимметричные (а), либо симметричные (б). Фрагменты б) различаются в зависимости от числа мостиковых атомов углерода, связывающих иминные атомы азота (один или два). Две половинки фрагмента  $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$  в варианте (б) связаны зеркальной плоскостью  $m$  (в основном некристаллографической), проходящей через атом рения и либо противоположащий атом азота, либо через центр противоположащей связи  $\text{C}-\text{S}$ .

## 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. 130.
2. *Porai-Koschits M.A., Atowmian L.O.* // Russ. J. Coord. Chem. 1975. V. 1. № 8. P. 1271. [*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. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot P., Ward S.C.* // Acta Crystallogr. 2016. V. 72B. № 1. P. 171.
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. неорган. 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. P. 1316. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорган. 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. неорган. 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. <https://doi.org/10.1134/S1070328419030072> [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 276.]
16. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 439. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 378.] <https://doi.org/10.1134/S107032841906007>
17. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. P. 651. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 553.] <https://doi.org/10.1134/S1070328419080074>
18. *Sergienko V.S., Strashnova S.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 882. <https://doi.org/10.1134/S10036023619070143> [*Сергиенко В.С., Страшнова С.Б.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 727.]
19. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1803. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140055>
20. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1127. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 945.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619090183>
21. *Kramer A., Alberto R., Egli A.* // Bioconjugate Chem. 1998. V. 9. № 6. P. 691.
22. *Hegetschweiler K., Egli A., Alberto R. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 20. P. 4027.
23. *Abrahams A., Gerber T.I.A., Luzipo D.R., Mayer P.* // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 20. P. 2215.
24. *Tisato F., Refosco F., Mazzi U. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 189. № 1. P. 97.

25. Gerber T.I.A., Luzipo D.R., Mayer P. // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. № 12. P. 1149.
26. Barandov A., Abram U. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 17. P. 8072.
27. Nguen H.H., Yhang P.C., Abram U. // Polyhedron. 2015. V. 99. № 2. P. 216.
28. Nguen H.H., Phan C.T., Abram U. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 5949.
29. Luo H., Liu S., Rettig S., Orvig C. // Can. J. Chem. 1995. V. 73. P. 2272.
30. Nguen H.H., Abram U. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3945.
31. Hansen L., Hirota S., Xu X. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 25. P. 5731.
32. Mazzilli L.G., Banaszczak M.G., Hansen L. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 22. P. 4850.