ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2023, том 93, № 9, с. 1445–1459

УДК 548.73;546.94

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ d^2-РЕНИЯ С МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ $ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$, $[ReO_2(L_{би})_2]$ (ОБЗОР)

© 2023 г. В. С. Сергиенко[1,*], А. В. Чураков[1]

[1] *Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр. 31, Москва, 119991 Россия*
**e-mail: sergienko@igic.ras.ru*

Поступило в редакцию 5 июня 2023 г.
После доработки 24 июля 2023 г.
Принято к печати 26 июля 2023 г.

Рассмотрены особенности строения моноядерных октаэдрических диоксокомплексов d^2-Re^{5+}, $[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$, $[ReO_2(L_{би})_2]$ с моно- и бидентатными лигандами. Кратносвязанные лиганды $O_{оксо}$ расположены преимущественно в *транс*-позициях друг к другу, за двумя исключениями – с *цис*-строением фрагмента ReO_2. Атомы рения в большинстве комплексов имеют *транс*-октаэдрическую координацию $ReO_{оксо2}X_4$ (X = N, P, As, O), в двух случаях – *цис*-октаэдрическое строение $ReO_{оксо2}N_4$. Связи $Re{=}O_{оксо}$ в мономерных октаэдрических диоксосоединениях d^2-Re(V) ($d_{ср}$ 1.772 Å) существенно длиннее, чем в монооксокомплексах d^2-Re(V) ($d_{ср}$ 1.676–1.699 Å).

Ключевые слова: октаэдрические комплексы диоксорения(V), кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X23090135, **EDN:** WXPNRC

1. Введение 1445
2. Строение комплексов $[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$ с одним бидентатным и двумя одинаковыми монодентатными лигандами 1446
3. Строение комплексов $[ReO_2(L_{би})_2]$ с двумя бидентатно-хелатными лигандами 1449
4. Особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов рения(V) с монодентатными лигандами 1456
5. Заключение 1457

1. ВВЕДЕНИЕ

Особенности кристаллической структуры мономерных октаэдрических комплексов d^0-, d^2-металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратносвязанными оксолигандами детально обсуждаются в работах [1–7]. Для монооксокомплексов d^2-ReO^{3+} методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение более 500 соединений, для диоксокомплексов d^2-ReO_2^+ – порядка 100 соединений (Кембриджский банк структурных данных, версия 5.43, сентябрь 2022 г. [8]). Ранее мы опубликовали ряд обзорных статей по мономерным октаэдриче-

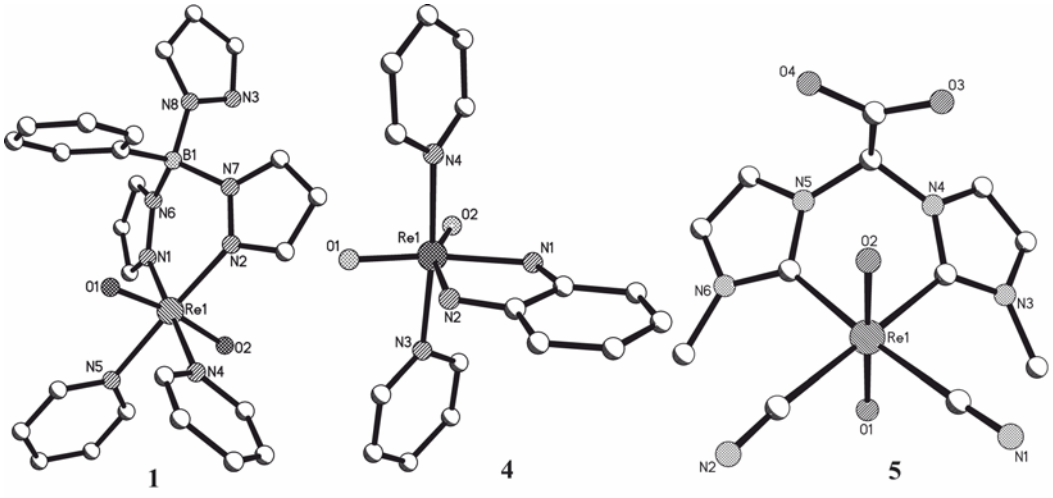

Рис. 1. Строение комплексов $[ReO_2(PhBPz_3)(Py)_2]$ (**1**), $[ReO_2(HDab)(Py)_2]$ (**4**), $[ReO_2(BMImAc)(CN)_2]^{2+}$ (**5**).

ским монооксокомплексам 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) [15], (O, P, O) и (O, P, N) [16], (O, N, S) [17], тетрадентатно-хелатными [18] и пентадентатно-хелатными [19].

Взаимное расположение кратносвязанных лигандов $O_{оксо}$ в октаэдрических диоксокомплексах переходных d^m-металлов (m = 0–2) V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) определяется электронной конфигурацией металла: для d^0 реализуется *цис*-, а в случае d^2 – *транс*-строение [7] (за двумя исключениями – см. далее). Комплексы d^1-металлов по преимуществу имеют димерное строение с *цис*-размещением концевых и мостиковых лигандов $O_{оксо}$.

В настоящей работе рассмотрены особенности строения мономерных октаэдрических нейтральных, монокатионных или моноанионных диоксокомплексов $[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$, $[ReO_2(L_{би})_2]$, содержащих моно- и бидентатные или только бидентатные лиганды с донорными атомами азота, фосфора, мышяка, углерода и кислорода. Ранее мы рассмотрели особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов d^2-рения(V) $[ReO_2(L_{моно})_4]$ с монодентатными лигандами [20]. В табл. 1 приведены основные геометрические параметры рассматриваемых комплексов $[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$, $[ReO_2(L_{би})_2]$.

2. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$ С ОДНИМ БИДЕНТАТНЫМ И ДВУМЯ ОДИНАКОВЫМИ МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В данном разделе рассмотрена кристаллическая структура пяти соединений состава $[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$, каждый с четырьмя одинаковыми донорными атомами азота в четырех комплексах и углерода в пятом соединении. При этом два комплекса имеют не традиционное для d^2-Re^{5+} *транс*-расположение двух оксолигандов, а нестандартное *цис*-строение фрагмента ReO_2.

Строение соединений *транс*-$[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$, содержащих четыре донорных атома азота. Описана структура двух соединений с комплексными молекулами близкого состава: $[ReO_2(PhBPz_3)(Py)_2]$ **1** [21] (рис. 1) и $[ReO_2(BPz_4)(PyNMe_2)_2]\cdot 3CH_2Cl_2$ **2** [22]. Оба комплекса имеют *транс*,*цис*,*цис*-конфигурацию с *транс*-расположением диоксогруппы, *цис*-расположением двух мондентатных пиридиновых лигандов и *цис*-положением двух донорных атомов азота бидентатно-хелатного поли(пиразолил)боратного лиганда. В обеих структурах при координации атома рения с поли(пиразолил)боратным лигандом замыкается шестичленный метал-

Таблица 1. Основные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексных катионов $[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]^+$, $[ReO_2(L_{би})_2]^+$ [a]

Соединение	Re=$O_{оксо}$, Å	Re–L, Å	$O_{оксо}ReO_{оксо}$, град	Ссылка
$[ReO_2\{PhB(Pz)_3\}(Py)_2]$ (**1**)	1.757(7)±0.007	2.172(8)±0.012 N(Py) 2.109(8)±0.009 N(Pz)	170.1(3)	[21]
$[ReO_2(BPz_4)(PyNMe_2)_2]\cdot 3CH_2Cl$ (**2**)	1.759(3)±0.003	2.174(4)±0.001 N(Py) 2.111(4)±0.007 N(Pz)	176.3(2)	[22]
$[ReO_2(Bipy)(Py)_2]ClO_4\cdot 0.33(HPy)ClO_4\cdot 0.33Me_2CO$ (**3**)	1.759(3)±0.002	2.140(4)±0.001 N(Py) (*цис* к $O_{оксо}$) 2.205(4)±0.003 N(Bipy) (*транс* к $O_{оксо}$)	121.4(4)	[23]
$[ReO_2(HDab)(Py)_2]$ (**4**)	1.720(7)±0.004	2.159(9)±0.004 N(Py) (*цис* к $O_{оксо}$) 2.048(9)±0.006 N(HDab) (*транс* к $O_{оксо}$)	118.2(3)	[24, 25]
$K_2[ReO_2(BMImAc)(CN)_2]$ (**5**)	1.786(2)±0.003	2.155(3)±0.003 C(BMImAc)] 2.155(3)±0.003 C(CN)	178.65(9)	[30]
$[ReO_2(En)_2]Cl$ (**6а**)	1.73(4)±0.04	2.18(5)±0.07 N(En)	178(2)	[31]
$[ReO_2(En)_2]Cl$ (**6б**)	1.765(7)± 0.004	2. 162(8)±0.029 N(En)	179.3(3)	[32]
$[Li(CF_3SO_3)][ReO_2(EnEt)_2]CF_3SO_3$ (**7**)	1.765(3)± 0.001	2.176(4)±0.020 N(En)	180	[33]
$[ReO_2(EnEt_2)_2]Cl\cdot 3H_2O$ (**8**)	1.769(2)	2.207(3)±0.035 N(En)	180	[34]
$[ReO_2(EnEt_2)_2]I\cdot 2H_2O$ (**9**)	1.766(3)	2.190(7)±0.003 N(En)	180	[35]
$[ReO_2(Dfed)_2](BPh_4)\cdot H_2O$ (**10**)	1.774(8)	2.20(1)±0.01 N(En)	179.8(1)	[36]
$[ReO_2(DACH)_2](BPh_4)\cdot MeOH\cdot 2H_2O$ (**11**)	1.761(3)±0.001	2.165(4)±0.008 N(DACH)	180	[37]
$[ReO_2(Dpa)_2]Cl\cdot 3H_2O$ (**12**)	1.762(3)±0.002	2. 141(4)±0.009 N(Dpa)	179.2(1)	[38, 39]
$[ReO_2(Bdmpzm)_2)]Br\cdot HBr\cdot 2H_2O$ (**13**)	1.779(2)	2.122(2) N(Bdmpzm)	180	[41]
$[ReO_2(Py)_4)][ReO_2\{H_2B(Pz)_2\}_2]$ (**14**)	1.763(5)	2.145(5)±0.008 N(Pz) 2.146(6)±0.002 N(Py)	180	[42]
$[ReO_2\{HB(Pz)_3\}(Dmpe)]\cdot HPz$ (**15**)	1.763(5)±0.011	2.191(4) N(Pz) 2.401(1) P(Dmpe)	176.3(2)	[22]
$[ReO_2\{HB(Pz)_3\}(Dmpe)]\cdot CH_2Cl_2$ (**16**)	1.748±0.007	2.184±0.003 N(Pz) 2.400 ±0.003 P(Dmpe)	174.5	[22]
$[ReO_2(H_2Apmdp)_2]Cl\cdot 0.75MeOH$ (**17**)	1.761(5)±0.019	2.249(6)±0.010 N(H_2Apmdp) 2.413(3)±0.011 P(H_2Apmdp)	175.3(2)±0.1	[43]
$[ReO_2(H_2Apmdp)_2][ReO_2(H_2Apmdp)\cdot(H_2Apdp)]Cl_2\cdot 2.5CH_2Cl_2$ (**18**)	1.769(6)±0.007	2.204(6) N(H_2Apmdp) 2.245(6) N(Apdp) 2.420(2) P(Apmdp) 2.454(2) P(Apdp)	176.3(3)	[43]
$[ReO_2(Dmpe)_2]PF_6\cdot 2H_2O$ (**19**)	1.789(5)±0.001	2.462(2)±0.006 P(Dmpe)	178.8(2)	[44]
$[ReO_2(Dhmpe)_2]Cl$ (**20**)	1.774(5)	2.477(2)±0.003 P(Dhmpe)	180	[45]
$[ReO_2(Dhmpp)_2]I$ (**21**)	1.779(2)	2.459(1)±0.001 P(Dhmpp)	180	[45]
$[ReO_2(Dppe)_2]I$ (**22**)	1.772(4)	2.485(3)±0.002 P(Dppe)	180	[46]
$[ReO_2(Dppe)_2]ReO_4$ (**23**)	1.781(6)	2.491(3)±0.006 P(Dppe)	180	[47]
$[ReO_2(Dppe)_2]PF_6\cdot 2CH_3OH$ (**24**)	1.780(4)	2.500(2)±0.013 P(Dppe)	180	[46]
$[ReO_2(Dppe)_2]Cl\cdot 3CH_2Cl_2$ (**25**)	1.777	2.481±0.007 P(Dppe)	180	[48]
$[ReO_2(Dmppe)_2]PF_6$ (**26**)	1.790(4)	2.509(2)±0.001 P(Dmppe)	180	[50]
$[ReO_2(Dppp)_2]I\cdot H_2O\cdot CH_3OH$ (**27**)	1.778(8)±0.030	2.531(3)±0.020 P(Dppp)	178.0(3)	[51]
$[ReO_2(Dppp)_2]I_{0.17}(ReO_4)_{0.83}\cdot 0.17H_2O\cdot CH_3OH$ (**28**)	1.770(6)±0.011	2.547(3)±0.082 P(Dppp)	177.0(3)	[51]
$[ReO_2(Dppp)_2]I_{0.36}(ReO_4)_{0.64}\cdot 0.36H_2O\cdot CH_3OH$ (**29**)	1.775(6)±0.019	2.531(3)±0.032 P(Dppp)	177.3(3)	[51]

Таблица 1. (*Продолжение*)

Соединение	Re=$O_{оксо}$, Å	Re–L, Å	$O_{оксо}ReO_{оксо}$, град	Ссылка
$[ReO_2(Dppmap)_2]I\cdot 4.5(CH_2Et)_2$ (**30**)	1.785±0.019	2.503±0.006 P(Dppmap)	180	[52]
$[ReO_2(Dppmapa)_2]I\cdot 1.75CH_2Cl_2$ (**31**)	1.779	2.515±0.009 P(Dppmapa)	180	[52]
$[ReO_2(Dppmapo)_2]Cl\cdot 2CH_2Et_2$ (**32**)	1.780±0.001	2.512±0.014 P(Dppmapo)	180	[52]
$[ReO_2(Dadpe)_2]ClO_4$ (**33**)	1.776(8)±0.010	2.520(3)±0.057 P(Dadpe) 2.549(2)±0.008 As(Dadpe)	176.0(4)	[53]
$(AsPh_4)$ $[ReO_2(Opdpp)_2]\cdot 0.5Me_2CO\cdot 0.5EtOH$ (**34**)	1.74(1)±0.01	2.402(6)±0.008 P(Opdpp) 2.125(10)±0.005 O(Opdpp)	175.3(6)	[54]

[a] В круглых скобках приведена погрешности в определении геометрических параметров, после знака «±» дан разброс одноименных величин. Условные обозначения лигандов: Pz – пиразол, H_2Dab – 1,2-диаминобензол, BMImAc – 2,2-бис(3-метил-1*H*-имидазол-1-илацетат, Dfed – бис(N,N′-ферроценилметил)этилендиамин, DACH – 1,2-диаминоциклогексан, Dpa – 2,2′-дипиридиламин, Bdmpzm – бис(2,5-диметилпиразол-1-ил)метан, Dmpe – бис(диметилфосфино)этан, Apmdp – (аминофенилметил)дифенилфосфин, Apdp – (аминофенил)дифенилфосфин, Dhmpe – бис(дигидроксиметилфосфино)этан, Dppe – бис(дифенилфосфино)этан, Dmppe – бис(диметилфенилфосфино)этан, Dppp – бис(дифенилфосфино)пропан, Dpppmap – бис(дифенилфосфинометил)аминофенол, Dpppmapa – бис(дифенилфосфинометил)аминоуксусная кислота, Dpppmapo – бис(дифенилфосфинометил)аминофосфоновая кислота, Dadpe – 1-дифениларсино-2-дифенилфосфиноэтан, Opdpp – окифенилдифенилфофин.

лоцикл ReN_2BN_2. Связи Re–N(Pz) в комплексах **1**, **2** ($d_{ср}$ 2.109, 2.111 Å) заметно короче, в среднем в обеих структурах на 0.063 Å, чем связи Re–N(Py) (2.172, 2.174 Å). Углы $O_{оксо}ReO_{оксо}$ (170.1°, 176.3°) в большей или меньшей степени близки к 180°. В структуре **2** двугранные углы между координированными и некоординированными пиразольными циклами существенно различны: 36.8° и 79.3° соответственно.

Строение комплексов *цис*-$[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$ с четырьмя донорными атомами азота. Две кристаллические структуры соединений $[ReO_2(Bipy)(Py)_2]ClO_4\cdot 0.33(HPy)ClO_4\cdot 0.33Me_2CO$ **3** [23] и $[ReO_2(HDab)(Py)_2]$ **4** [24, 25] (рис. 1) содержат однозарядный комплексный катион $[ReO_2(Bipy)(Py)_2]^+$ и комплексную молекулу $[ReO_2(HDab)(Py)_2]$ соответственно. Эти два комплекса имеют *цис*-строение группы ReO_2 и представляют исключения из общего правила о *транс*-расположении диоксогруппы d^2-металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) [7]. Комплексы **3**, **4** имеют отличную от соединений **1**, **2** *цис*,*цис*,*транс*-конфигурацию с вынужденным (в соответствии с попарным *цис*-размещением диоксолигандов и атомов азота бидентатных лигандов Bipy и $HDab^-$, где H_2Dab = 1,2-диаминобензол) *транс*-расположением атомов N монодентатных пиридиновых лигандов. Комплекс **3** получен на основе $[Re^VO_2(Py)_4]^+$. При этом происходит замещение 2Py на bipy, сопровождающееся *транс*,*цис*-изомерией. Комплекс **4** получен реакцией $[Re^{IV}O_2(Py)_4]$ с H_2Dab в этаноле, сопровождаемой замещением 2Py на $HDab^-$ и, так же как и в случае комплекса **3**, *транс*,*цис*-изомерией. Моно- и дианионные лиганды $HDab^-$, Dab^{2-} при координации с d^2-переходными металлами принимают разную форму: например, имидную в $[Re(Dab)Cl_3(PPh_3)_2]$ [26] и диимидную в $[Re(Dab)_2Cl(PPh_3)]$ [27]. Следует отметить существенную разницу в некоторых геометрических параметрах комплексов **3** в то время как связи Re–N(Py) в *цис*-позициях к кратным связям Re=$O_{оксо}$ сопоставимы по длине (в среднем 2.140 и 2.159 Å соответственно), расстояния Re–N($L_{би}$) в *транс*-положении к Re=$O_{оксо}$ в двух комплексах принципиально различны. Если в структуре **3** связи Re–N(Bipy)$_{транс}$, как обычно, заметно удлинены по сравнению с Re–N(Py)$_{цис}$ (в среднем на 0.065–2.205 Å) вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов,

то в структуре **4** связи Re–N(HDab)$_{транс}$ не удлинены, как обычно, по сравнению с Re–N(Py)$_{цис}$, а наоборот, заметно укорочены (в среднем на 0.111–2.048 Å). Причину этой явной аномалии авторы [24, 25] не обсуждают. В ИК спектре комплекса **3** есть два сильных пика 905 и 876 см$^{-1}$ – симметричная и асимметричная полосы группы *цис*-ReO_2. Углы $O_{оксо}ReO_{оксо}$ в октаэдрических соединениях **3**, **4** (121.4°, 118.2°) существенно больше, чем в шестикоординационных *цис*-диоксокомплексах семивалентного рения d^0-Re(VII) (100.2–108.3°) [28]. Еще больше угол $O_{оксо}ReO_{оксо}$ с двумя экваториальными оксолигандами (138.7°) в тригонально-бипирамидальном комплексе $[Re^{5+}O_2I(PPh_3)_2]$ [29]. Связи $Re^V{=}O_{оксо}$ в комплексах **3**, **4** (в среднем 1.735, 1.729 Å) заметно длиннее, чем $Re^{VII}{=}O_{оксо}$ (1.655–1.716 Å [26]). При координации с атомами рения в обеих структурах **3**, **4** замыкаются неплоские пятичленные металлоциклы $ReNC_2N$. В структуре **4** плоский лиганд $HDab^-$ лежит в экваториальной плоскости ReN(1,2)O(1,2) и ортогонален двум Py-лигандам. Двугранный угол между плоскостями двух пиридиновых циклов равен 12.5°.

Строение соединения *транс*-[$ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2$], содержащего четыре донорных атома углерода. В соединении $K_2[ReO_2(BMImAc)(CN)_2]$ **5** [30] в двухзарядном комплексном анионе *транс*-$[ReO_2(BMImAc)(CN)_2]^{2-}$ (рис. 1) атом рения координирован четырьмя атомами углерода бидентатно-хелатного скорпионатного лиганда 2,2-бис(3-метил-1*H*-имидазол-2-илиден-1-илацетата (BMImAc) и двух монодентатных цианолигандов. Связь $O_{оксо}{=}Re{=}O_{оксо}$ практически линейная (угол OReO 178.65°). Средние значения длины связей Re–C(CN) и Re–C(BMImAc) в точности идентичны: 2.155(3)±0.003 Å. Лиганд BMImAc трициклический, включающий центральный шестичленный металлоцикл ReCNCNC и сочлененные с ним с двух сторон по связям N–C два пятичленных имидазольных (Im) кольца NC_2NC. В ИК спектре соединения **5** отмечены частоты 837 (O=Re=O), 1633 (C=O), 2099 см$^{-1}$ (CN).

3. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ [$ReO_2(L_{би})_2$] С ДВУМЯ БИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В данном разделе рассмотрено строение комплексов [$ReO_2(L_{би})_2$], в которых $L_{би}$ – два одинаковых (или разных) бидентатно-хелатных лиганда с одинаковыми (или разными) донорными атомами (N, P, As, O).

Строение соединений [$ReO_2(L_{би})_2$], $L_{би}$ – бидентатно-хелатный лиганд с двумя координирующими атом рения атомами азота. В литературе описана кристаллическая структура девяти комплексов [$ReO_2(L_{би})_2$] с двумя бидентатно-хелатными лигандами $L_{би}$, каждый из которых включает два координирующих атом рения атома азота.

Строение соединений [$ReO_2(L_{би})_2$], $L_{би}$ – незамещенный и замещенные этилендиаминовые лиганды. В данном разделе обсуждаются комплексные молекулы и катионы, содержащие пятичленные металлоциклы ReN_2C_2 этилендиаминовых лигандов, незамещенных либо замещенных по атомам азота или углерода.

Кристаллическая структура $[ReO_2(En)_2]Cl$ с незамещенными этилендиаминовыми лигандами представлена двумя примерами: **6а** [31] и **6б** [32]. Структурные единицы кристалла объединены межионными водородными связями N–H···$O_{оксо}$, N–H···Cl (по данным работы [32], N···O 2.86–3.02 Å, N···Cl 3.25–3.41 Å). Изучена кристаллическая структура трех соединений, содержащих однозарядные комплексные катионы с одним или двумя этильными заместителями в этилендиаминовых лигандах: $[Li(CF_3SO_3)][ReO_2(EnEt)_2]\cdot(CF_3SO_3)$ (**7**) [33], $[ReO_2(EnEt_2)_2]X\cdot mH_2O$ {X = Cl, *m* = 3 (**8**) [34]; X = I, *m* = 2 (**9**) [35]}. В структуре **8** две этильные группы замещают два атома водорода при одном атоме азота, в структуре **9** – при двух разных атомах N. В комплексах **7**, **8** связи Re–N(Et_n) (*n* = 1, 2) (2.191, 2.242 Å соответственно) на 0.030, 0.070 Å длиннее связей Re–N(H) (2.161, 2.172 Å). Средняя длина связей Re–N(Et_2) в структуре **9** составляет 2.190 Å. Во всех трех соединениях комплексные катионы (в комплексе **7** – два независимых) центросимметричные.

В структуре **7** атом лития имеет тетраэдрическую координацию двумя атомами кислорода анионов $CF_3SO_3^-$ (Li–O 1.965, 2.006 Å) и двумя оксолигандами двух комплексных катионов (Li–O 1.887, 1.940 Å). Комплексные катионы $[ReO_2(EnEt)_2]^+$ и молекулы $[Li(CF_3SO_3)]$ объединяются в 1D-цепочки с альтернирующими атомами Re и Li. В комплексах **7**, **8** замещенные (как и незамещенные)

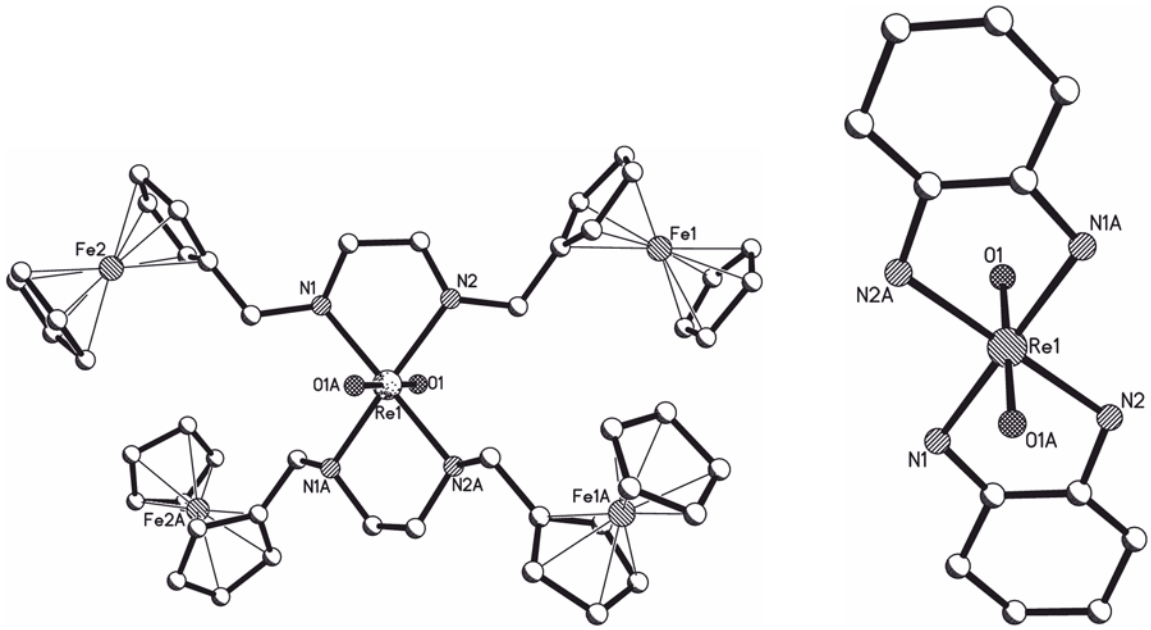

Рис. 2. Строение комплексов $[ReO_2(Dfed)_2]^+$ (**10**), $[ReO_2(1,2\text{-}DACH)_2]^+$ (**11**).

два атома азота двух лигандах $EnEt_n$ имеют *транс*-расположение, хотя в работе [34] отмечается необычность *транс*-конфигурации замещенных атомов азота в структуре **8**. По данным ЯМР ^1H, в растворе соединение **8** имеет *цис*-расположение незамещенных и замещенных атомов азота. Три атома кислорода всех трех кристаллизационных молекул воды и анион хлора расположены статистически равновероятно с факторами заселенности 0.5.

Реакцией $[ReO(PPh_3)_2Cl_3]$ с бис(N,N′-ферроценил)этилендиамином (Dfed) получен комплексный катион $[ReO_2(Dfed)_2]^+$ (Kat) (рис. 2), строение которого в соединении $Kat^+(BPh_4)^-\cdot 2H_2O$ (**10**) [36] определено методом РСА. В смешанно-валентном комплексе Re^{5+}– Fe^{2+}, лежащем на кристаллографической плоскости *m*, ферроценильные лиганды замещают оба атома азота в каждом из двух лигандов. Экваториальный фрагмент ReN_4 плоский. Средняя длина связи Re–N(Dfed) (2.204 Å) сопоставима с расстояниями Re–N(Et) (2.190–2.242 Å) в комплексных катионах соединений **7**–**9**. В заместителе $Fe(Cp)_2$ (Cp – циклопентадиенил) комплекса **10**, имеющем заслоненную конфигурацию, интервал расстояний Fe–C(Cp) составляет 2.02–2.04 Å.

Взаимодействием рацемической смеси (+)-*транс*-1,2-DACH (DACH – диаминоциклогексан) с $ReIO_2(PPh_3)_2$ после конверсии с BPh_4^- получен $[ReO_2(транс\text{-}1,2\text{-}DACH)_2]BF_4\cdot MeOH\cdot 2H_2O$ (**11**) [37]. В комплексном катионе в лиганде DACH (рис. 2) в результате замещения атомов водорода оба атома углерода этилендиаминового фрагмента по связи C–C соединены с циклогексановым циклом. В двух независимых центросимметричных комплексах лиганды DACH (в конформации *кресло*) имеют разную конфигурацию – *R,R* и *S,S*. Торсионные углы в двух циклогексильных циклах несколько различны: 21–26° и 38–51°. Средняя длина связи Re–N(H) с незамещенными атомами азота в комплексе **11** (2.163 Å) сопоставима с аналогичными длинами связей в соединениях **7** (2.161 Å) и **8** (2.172 Å).

Строение соединений $[ReO_2(L_{би})_2]$, $L_{би}$ – лиганд, содержащий шестичленный N,N′-металлоцикл. Соединение $ReO_2(Dpa)_2Cl\cdot 3H_2O$ (**12**) [38, 39] по-

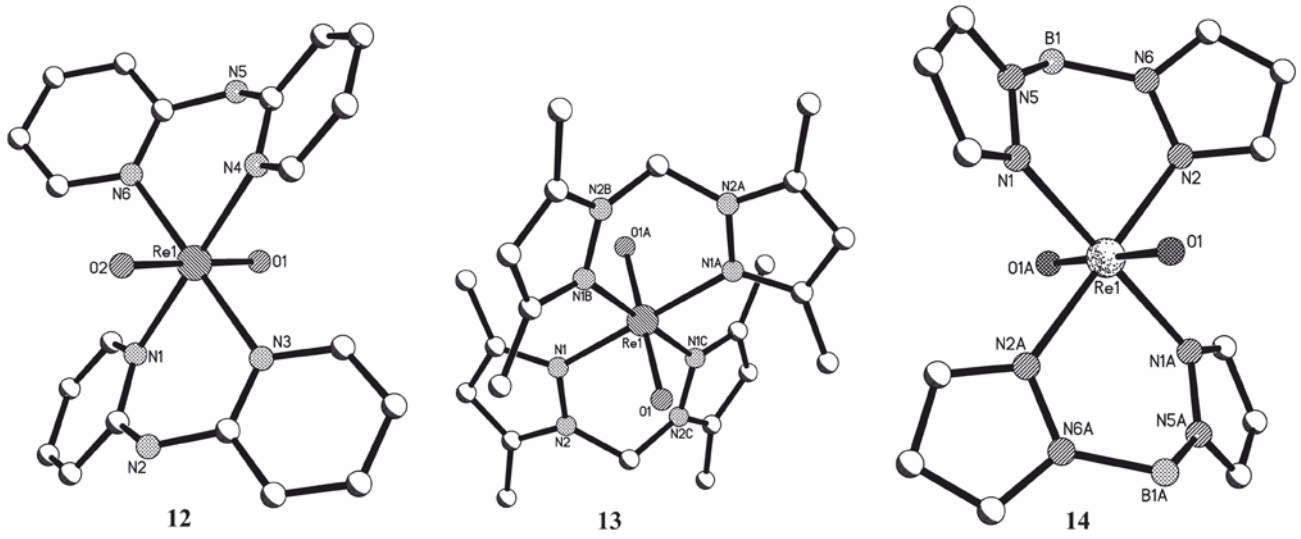

Рис. 3. Строение комплексов $[ReO_2(Dpa)_2]^+$ (**12**), $[ReO_2(Bdmpzm)_2]^+$ (**13**), $[ReO_2\{H_2B(Pz)_2\}_2]^-$ (**14**).

лучено реакцией $[ReOCl_2(PPh_3)_2]$ с 10-кратным молярным избытком 2,2′-дипиридиламина (Dpa). В комплексном катионе в октаэдре ReO_2N_4 оксолиганды, как обычно, занимают аксиальные позиции, а в копланарной (±0.009 Å) экваториальной плоскости ReN_4 находятся четыре атома азота каждого из двух шестичленных металлоциклов ReNCNCN трициклических систем с двумя периферийными пятичленными пиридиновыми кольцами, сочлененными с центральным триаминовым циклом по связи N–C (рис. 3). Py-Циклы образуют двугранные углы 35.16–36.15° с плоскостью ReN_4. Плоские Py-циклы каждого из двух лигандов Dpa практически копланарны, двугранные углы между их плоскостями составляют 1.13° и 1.60°. Сольватные молекулы воды участвуют в образовании водородных связей O–H···N, O–H···O(H_2O), O–H···$O_{оксо}$: N···O 2.818 Å, O···O 2.776–2.788 Å. В ИК спектре комплекса **12** полоса при 814 см$^{-1}$, относящаяся к диоксогруппе ReO_2, попадает в интервал 810–820 см$^{-1}$ для *транс*-диоксокомплексов с ароматичными лигандами, содержащими донорные атомы азота [40]. Следует отметить, что данные о кристаллической структуре **12**, как и о строении кристалла **4**, изложены в работах [38, 39] и [24, 25] соответственно. В каждой паре статей содержатся абсолютно идентичные кристаллографические данные и геометрические параметры. При этом ссылки в более поздних статьях на более ранние публикации не приводятся.

Два соединения содержат в ReO_2-комплексах трициклические лиганды, включающие по два периферийных пятичленных пиразольных кольца N_2C_3, сочлененных с центральными посредством шестичленных металлоциклов разного состава по связям N–N. Первое из них, $[ReO_2(Bdmpzm)_2]Br\cdot HBr\cdot 2H_2O$ (**13**) [41], содержащее катионный комплекс $[ReO_2(Bdmpzm)_2]^+$ (рис. 3), получено реакцией $[ReOBr_3(PPh_3)_2]$ с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метанолом (Bdmpzm). Атом рения координирован бидентатно-хелатным способом (N,N) с лигандом Bdmpzm, образуя шестичленный металлоцикл ReN_2CN_2 в конформации *ванна* с отклонением атомов Re, C в одну сторону от плоского фрагмента N_4 на 0.809 и 0.632 Å соответственно. Октаэдр ReO_2N_4 имеет кристаллографическую симметрию 2/*m*. Двугранные углы ReN_2/N_4, CN_2/N_4, N_4/N_2C_3 равны соответственно 30.9°, 49.9°, 63.1°. Структура стабилизирована межионными и межмолекулярными водородными связями O–H···Br (O···Br 3.276 Å), C–H···Br (C···Br 3.785 Å), образующими двойные 2D-цепочки, а также слабыми внутримолекулярными водородными связями C–H···$O_{оксо}$ (C···O 2.956 Å, угол CHO 124°). Полоса поглощения при 845 см$^{-1}$ в структуре **13** типична для

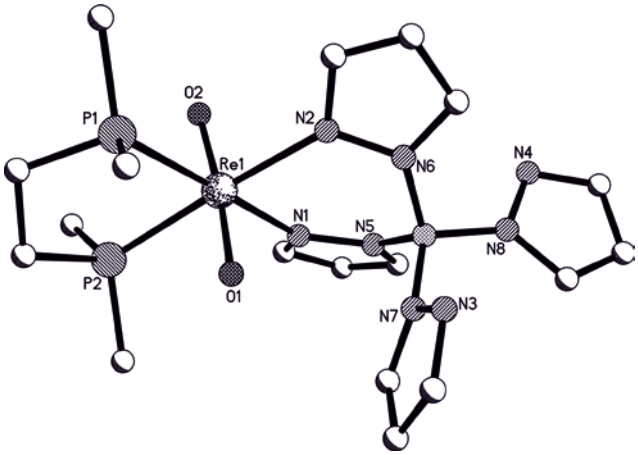

Рис. 4. Строение комплекса $[ReO_2\{HB(Pz)_3\}(Dmpe)]$ (**15**).

аналогичных фрагментов ReO_2 в соединениях с лигандами типа пиридила.

Соединение $[ReO_2(Py)_4][ReO_2\{H_2B(Pz)_2\}_2]\cdot CH_2Cl_2$ (**14**) [42] содержит два однозарядных комплекса: катионный $[ReO_2(Py)_4]^+$ и анионный $[ReO_2\{H_2B(Pz)_2\}_2]^-$ (рис. 3). В последнем атом металла координирован бидентатно-хелатным способом дигидробис(пиразолил)боратными лигандами. Оба октаэдрических комплекса ReO_2N_4 центосимметричные. Связи Re–N(Py) и Re–N(Pz) практически одинаковые по длине: средние значения равны 2.146 и 2.145 Å соответственно. В ИК спектре соединения **13** есть типичные частоты 819 и 799 см$^{-1}$ для групп ReO_2 соответственно в катионном и анионном комплексах, а также полосы с частотами 2289 и 2416 см$^{-1}$, относящиеся к группе HB.

Строение соединений $[ReO_2(L^1_{би})(L^2_{би})]$, $L^1_{би}$ и $L^2_{би}$ – бидентатно-хелатные лиганды с двумя парами донорных атомов азота и фосфора соответственно. Известна кристаллическая структура двух соединений, содержащих комплексную молекулу $[ReO_2\{HB(Pz)_3\}(Dmpe)]\cdot Solv$ [22] (рис. 4) с разными сольватными молекулами: Solv = HPz (**15**) и CH_2Cl_2 (**16**). Лиганды $HB(Pz)_3$ [три(пиразолил)борат] и Dpme (диметилфосфиноэтан) координируют атом рения бидентатно-хелатным способом двумя парами донорных атомов –азота и фосфора соответственно, замыкая два металлоцикла: шестичленный ReN_2BN_2 и пятичленный $RePC_2P$. В структуре **15** комплексная молекула лежит на кристаллографической плоскости *m*. Две связи Re–$O_{оксо}$ в структуре **15** неравноценны по длине: связь Re–O(2) до участвующего в образовании водородной связи N–H···O^2 (N···O 2.846 Å) оксолиганда несколько длиннее другой связи Re–O^1 (соответственно 1.773 и 1.752 Å). Длины координационных связей в комплексах **15** и **16** соответственно (средние значения): Re–N 2.191 и 2.184 Å, Re–P 2.401 и 2.400 Å. Углы $O_{оксо}ReO_{оксо}$ в обеих структурах не строго линейны:176.3° (**15**) и 174.5° (**16**).

Строение соединений $[ReO_2(L_{би})_2]$, $L_{би}$ – бидентатно-хелатный лиганд с координирующими атом рения атомами азота и фосфора. В кристаллической структуре двух соединений комплексные катионы содержат бидентатно-хелатные лиганды с координирующими рений донорными атомами азота и фосфора [43]. В одном из них, $[ReO_2(H_2Apmdp)_2]Cl\cdot 0.75MeOH$ (**17**), атом металла координирован двумя одинаковыми (аминофенил)дифенилфосфинометильными нейтральными лигандами (H_2Apmdp). В структуре есть две кристаллографически независимые молекулы сходного состава и строения. Средние длины связей: Re=$O_{оксо}$ 1.761 Å, Re–N 2.249 Å, Re–P 2.413 Å, угол $O_{оксо}ReO_{оксо}$ 175.3°. Структура стабилизирована межионными водородными связями N – H···Cl (H···Cl 2.34–2.46 Å, N···Cl 3.227–3.358 Å , углы NHCl 154–177°) и N–H···$O_{оксо}$ (H···O 1.94 и 1.95 Å, N···O 2.818 и 2.826 Å , углы NHO 164° и 166°).

В кристаллической структуре соединения $\{[ReO_2(H_2Apmdp)_2][ReO_2(H_2Apmdp)(H_2Apdp)]\}Cl_2\cdot 2.5CH_2Cl_2$ (**18**) два комплексных катиона имеют неодинаковый состав, различаясь бидентатно-хелатными лигандами. В одном из них есть два одинаковых лиганда H_2Apmdp, в другом – разные лиганды H_2Apmdp и (аминофенил)дифенилфосфин (H_2Apdp). Первый лиганд замыкает шестичленный металлоцикл $RePC_3N$, второй формирует пятичленное хелатное кольцо $RePC_2N$. В этом лиганде, в отличие от первого, отсутствует связанная с фосфором метильная группа. В двух бидентатно-хелатных лигандах координационные связи несколько различаются по длине. В шестичленном хелатном кольце лиганда H_2Apmdp эти связи несколько короче, чем в пятичленном металлоцикле, построенном лигандом H_2Apdp (Re–N 2.204

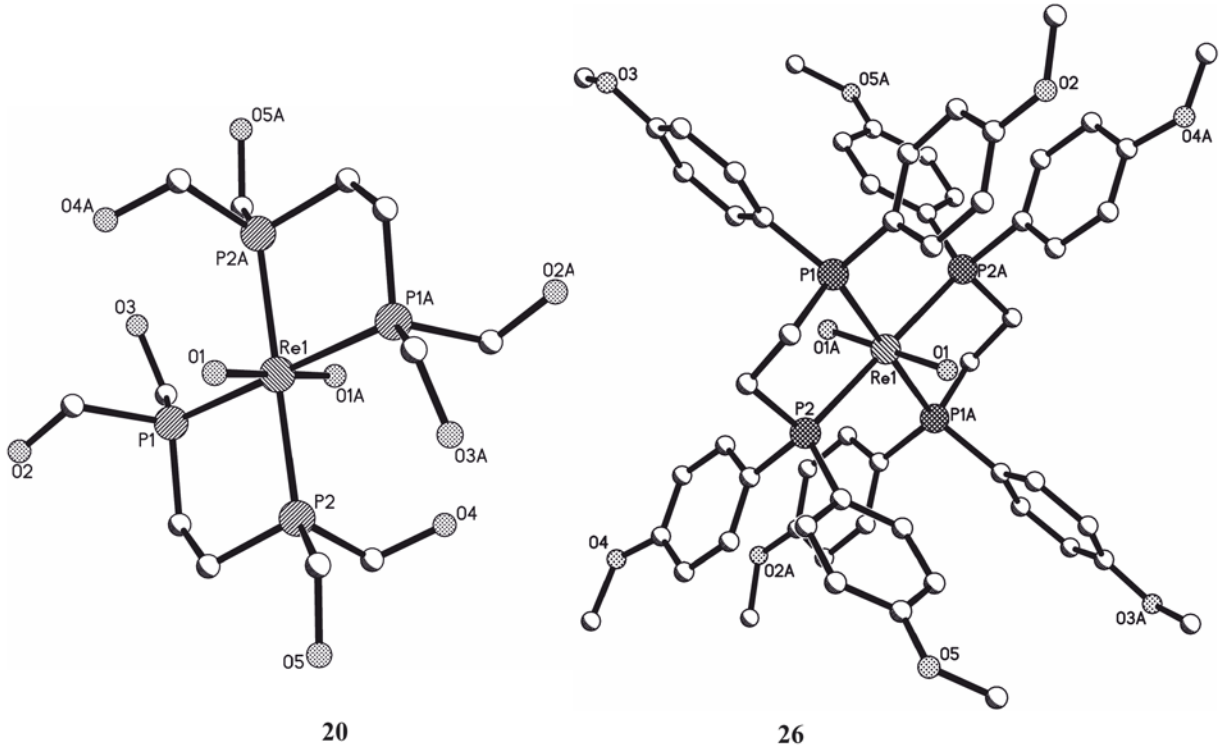

Рис. 5. Строение комплексов $[ReO_2(Dhmpe)_2]^+$ (**20**) и $[ReO_2(Dmppe)_2]^+$ (**26**).

и 2.245 Å, Re–P 2.420 и 2.454 Å соответственно). Структура **18**, как и комплекс **17**, стабилизирована межионными водородными связями N–H···Cl (H···Cl 2.37 и 2.46 Å, N···Cl 3.268 и 3.282 Å , углы NHCl 162° и 175°) и N–H···$O_{оксо}$ (H···O 1.87 и 2.03 Å, N···O 2.763 и 3.376 Å , углы NHO 173° и 141°).

Строение соединений $[ReO_2(L_{би})_2]$, $L_{би}$ – бидентатно-хелатный лиганд с двумя координирующими атом рения атомами фосфора. Известна кристаллическая структура ряда соединений, содержащих комплексы $[ReO_2(L_{би})_2]$, в которых каждый атом рения координирован четырьмя донорными атомами фосфора двух бидентатно-хелатных лигандов $L_{би}$. Эти комплексы содержат девять разных лигандов с общей формулой $(X_2P)_2Y$ (X – четыре одинаковых заместителя, по два у каждого атома фосфора; Y – центральный фрагмент металлоцикла лиганда $L_{би}$): Y = CH_2CH_2, X = Me (Dmpe), Ph (Dppe), CH_2OH (Dhmpe), C_6H_4OMe (Dmppe); Y = Ph, X = CH_2OH (Dhmpp); Y = $CH_2CH_2CH_2$, X = Ph (Dppp); Y = $(CH_2)_2NC_6H_4OH$, X = Ph (Dppmap); Y = $(CH_2)_2NC_6H_4CH_2COOH$, X = Ph (Dppmapa); Y = $(CH_2)_2NC_6H(OH)_3$, X = Ph (Dppmapo).

В комплексном катионе $[ReO_2(Dmpe)_2]^+$ соединения $[ReO_{2)}Dmpe)_2]PF_6 \cdot 2H_2O$ (**19**) [44], содержащем два пятичленных металлоцикла $RePC_2P$, два бис(дифетилфосфино)этановых лиганда, как и в соединениях $[Re^{5+}O(OH)(Dmpe)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (**19а**) [43], $[Re^{5+}N(Cl)Dmpe)_2]CF_3SO_3$ (**19б**) [43], $[Re^{3+}(Cl)_2(Dmpe)_2]CF_3SO_3$ (**19в**) [43], имеют заслоненную конформацию. Средняя длина связей Re–P в четырех соединениях уменьшается в ряду **19а** (2.475 Å) > **19** (2.462 Å) > **19б** (2.445 Å) > **19в** (2.430 Å) с возрастанием электронной плотности на атоме металла. Структура **19** стабилизирована водородными связями H···F между атомом фтора аниона и атомами водорода комплексного катиона и кристаллизационной молекулы воды.

Комплексный катион $[ReO_2(Dhmpe)_2]^+$ (рис. 5) структуры $[ReO_2(Dhmpe)_2]Cl$ (**20**) [45] отличается от катиона $[ReO_2(Dmpe)_2]^+$ комплекса **19** заменой в каждом из четырех метильных заместителей при двух атомах фосфора лиганда Dmpe одного атома водорода на гидроксогруппу. Комплексный катион центросимметричен.

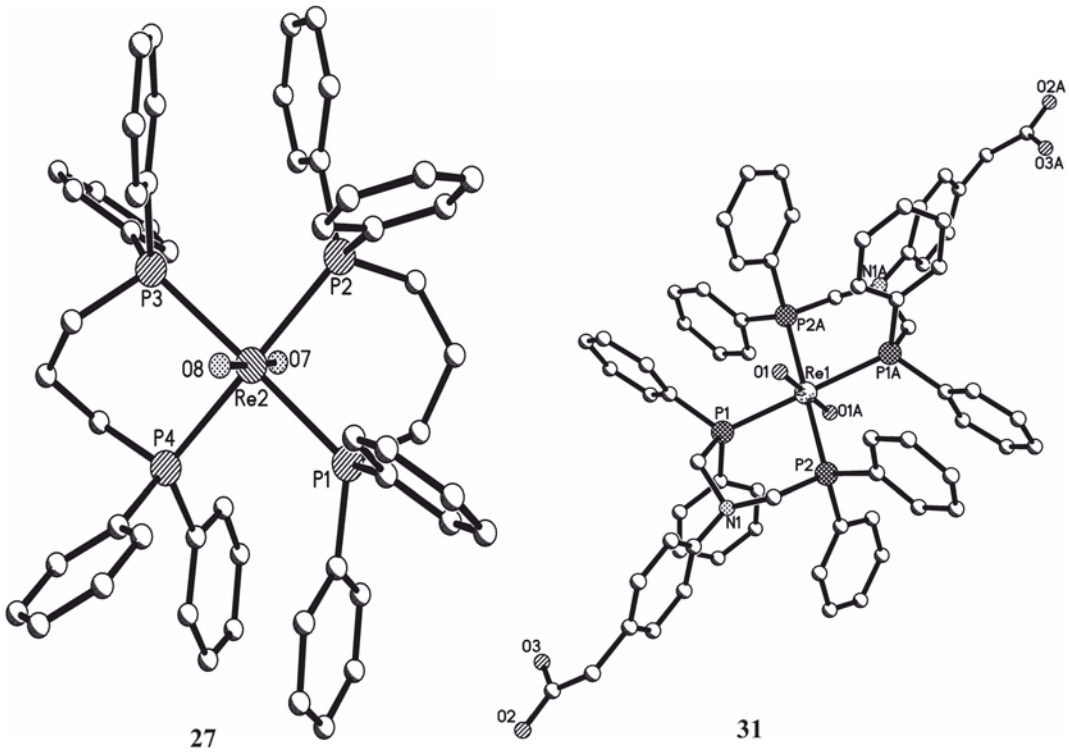

Рис. 6. Строение комплексов $[ReO_2(Dppp)_2]^+$ (**27**), $[ReO_2(Dppmapa)_2]^+$ (**31**).

В центросимметричном комплексном катионе $[ReO_2(Dhmpp)_2]^+$ структуры $[ReO_2(Dhmpp)_2]I$ (**21**) [45] по сравнению с комплексом $[ReO_2(Dhmpe)_2]^+$ соединения **20** центральный этановый фрагмент бидентатно-хелатного (P,P)-лиганда заменен на фенильную группу.

Строение трех вышеописанных комплексных катионов сходно, средние значения межатомных расстояний в соединениях **19**–**21** близки: $Re{=}O_{оксо}$ 1.789, 1.774 и 1.779 Å, Re–P 2.462, 2.477 и 2.459 Å соответственно.

Иэвестна кристаллическая структура четырех соединений, содержащих комплексные катионы $[ReO_2(Dppe)_2]^+$ [Dppe – бис(дифенилфосфино)-этан] и различающиеся противоионами (X), а также сольватными молекулами (Solv) или отсутствием последних: $[ReO_2(Dppe)_2]X$, X = I (**22** [46]) и ReO_4 (**23** [47]); $[ReO_2(Dppe)_2]X{\cdot}n$Solv, X = PF_6, Solv = CH_3OH, n = 2 (**24** [46]) и X = Cl, Solv = CH_2Cl_2, n = 3 (**25** [48]). Все четыре комплексных катиона в структурах **22**–**25** центосимметричные. В комплексе **25** есть два статистически равновероятно неупорядоченных в двух позициях каждый независимых комплексных катиона. Два пятичленных металлоцикла $RePC_2P$ в структуре **22** имеют энергетически предпочтительную заслоненную конформацию. В структуре **23** противоион ReO_4^- частично неупорядочен. Структура **24** стабилизирована посредством водородной связи $(MeOH)O{-}H{\cdots}O_{оксо}$ (O···O 2.77 Å). В ИК спектре комплекса **22** полоса валентных колебаний 786.3 см$^{-1}$ попадает в интервал значений 775–835 см$^{-1}$ [49], характерный для асимметричных колебаний линейных связей $O{=}Re{=}O^+$.

В кристаллической структуре $[ReO_2(Dmppe)_2]{\cdot}PF_6$ (**26** [50]) бидентатно-хелатный лиганд бис-[ди(метоксофенил)фосфино]этан (Dmppe) центросимметричного комплексного катиона $[ReO_2(Dmppe)_2]^+$ (рис. 5) отличается от лиганда Dppe комплекса $[ReO_2(Dppe)_2]^+$ в комплексах **22**–**25** заменой атома водорода в положении 4 каждого фенильного заместителя лиганда на метоксигруппу. Строение пяти соединений **22**–**26** сходно, как

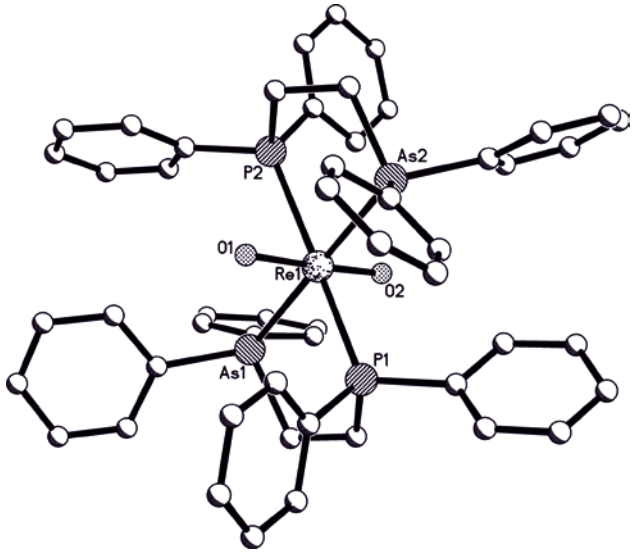

Рис. 7. Строение комплекса $[ReO_2(Dadpe)_2]^+$ (**33**).

и одноименные межатомные расстояния: $Re{=}O_{оксо}$ 1.772–1.790 Å, Re–P 2.481–2.509 Å.

Известна кристаллическая структура трех соединений, содержащих два комплексных катиона бис(дифенилфосфин)пропана (Dppp) (рис. 6) и различающихся составом противоионов, а также числом кристаллизационных молекул воды: $[ReO_2(Dppp_2]I_x(ReO_4)_{1-x}\cdot xH_2O\cdot CH_3OH$ [51], x = 1 (**27**), 0.17 (**28**), 0.36 (**29**). Кристаллы комплексов **27**–**29** изоструктурны. С уменьшением количества анионов иода и молекул кристаллизационной воды (и с увеличением числа перренат-ионов) увеличивается объем кристаллической решетки: V 5095, 5173 и 5217 Å^3 ссоответственно в соединениях **27**–**29**. Анионы I^-, ReO_4^- и молекулы H_2O статистически неупорядоченны. Экваториальные атомы ReP_4 примерно копланарны (в пределах 0.127–0.129 Å), атомы рения отклоняются от плоскости P_4 всего на 0.018–0.021 Å. В каждой из трех структур два шестичленных металлоцикла $RePC_3P$ имеют разную конформацию: *кресло* и *твист*. Двугранные углы между плоскостями фенильных циклов при одном атоме фосфора больше 60°, двугранные углы между Ph-кольцами двух соседних атомов P лежат в широком интервале 7.9–74.1°. Межмолекулярные расстояния $I\cdots O(H_2O)$ в структуре **27** (3.64 Å) существенно больше, чем $I\cdots O(ReO_4)$ в комплексах **28** (3.34 Å) и **29** (3.28 Å). Интервалы основных средних расстояний и валентных углов в трех структурах: $Re{=}O_{оксо}$ 1.770–1.778 Å, Re–P 2.531–2.547 Å, $O_{оксо}ReO_{оксо}$ 177.0– 78.0°.

В работе [52] определена кристаллическая структура трех соединений: $[ReO_2(Dppmap)_2]I\cdot 4.5(CH_2Et)_2$ (**30**), $[ReO_2(Dppmapa)_2]I\cdot 1.75CH_2Cl_2$ (**31**), $[ReO_2(Dppmapo)_2]Cl\cdot 2(CH_2Et)_2$ (**32**). Молекулы близкого состава содержат комплексные катионы с бидентатно-хелатными лигандами бис(дифенилфлосфинометил)амино-R, различающимися заместителями при атомах азота: R = C_6H_4OH (Dppmap), $C_6H_4CH_2COOH$ (Dppmapa), $CH_2P(OH)_2O$ (Dppmapo). Три соединения также различаются сольватными молекулами и соотношением противоионов иода и перрената (отсутствием последнего в структуре **30**). Строение комплексного катиона $[ReO_2(Dppmapa)_2]^+$ структуры **31** показано на рис. 6. Во всех трех однозарядных комплексных катионах при координации дифосфорных лигандов с атомами рения замыкаются шестичленные металлоциклы RePCNCP. Все три молекулы **30**–**32** (и комплексные катионы в них) центросимметричные; в структуре **32** есть две независимые молекулы сходного строения. Интервалы основных средних межатомных расстояний в трех структурах: $Re{=}O_{оксо}$ 1.779–1.785 Å, Re–P 2.503–2.515 Å.

Строение соединения $[ReO_2(Dadpe)_2]ClO_4$, Dadpe – бидентатно-хелатный лиганд с координирующими атом рения атомами фосфора и мышьяка. В кристаллической структуре комплексного катиона $[ReO_2(Dadpe)_2]^+$ (рис. 7) соединения $[ReO_2(Dadpe)_2]ClO_4$ (**33**) [53] бидентатно-хелатный (As,P)-1-дифениларсино-2-дифенилфосфиноэтановый лиганд Dadpe замыкает пятичленный металлоцикл $ReAsC_2P$. Две пары одноименных атомов As, P в двух лигандах занимают *транс*-позиции. Связи Re–As близки по длине (2.541 и 2.557 Å), тогда как длина двух связей Re–P существенно различна (2.463 и 2.576 Å). Разницу в 0.113 Å длины связей Re–P авторы не объясняют [53]. Значение валентного угла составляет $O_{оксо}ReO_{оксо}$ 176.0°.

Строение соединения $(AsPh_4)[ReO_2(Opdpp)_2]\cdot 0.5Me_2CO\cdot 0.5EtOH$, Opdpp – бидентатно-хелатный лиганд с координирующими атом рения атомами фосфора и кислорода. В кристаллической структуре соединения $(AsPh_4)[ReO_2(Opdpp)_2]\cdot 0.5Me_2CO\cdot 0.5EtOH$ (**34**)

Таблица 2. Основные усредненные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексов $[ReO_2(L_{би})(L_{моно})_2]$, $[ReO_2(L_{би})_2]$[a]

Параметр	Значение [б]
Re–$O_{оксо}$	1.720–1.790 Å {34} (1.772±0.052 Å)
Угол OReO(*транс*)	170.1–179.8° {16} (177.6±7.5°), 180° {16}
Угол OReO(*цис*)	118.2°, 121.4° {2} (119.8±1.6°)
Re–N(L) *транс*-OReO	2.109–2.249 Å {15} (2.171± 0.078 Å)
Re–N(L), *цис*-OReO	2.048 Å (HDab), 2.205 Å (Bipy) {2} (2.127± 0.079 Å)
Re–P	2.459–2.547 Å {15} (2.501±0.046 Å) (*транс* к Re–P) 2.400–2.437 Å {4} (2.413±0.024 Å) (*транс* к Re–N) 2.402 Å {1} (*транс* к Re–O)
Re–C	2.155, 2.155 Å {2} (2.155±0.000 Å)
Re–As	2.549 Å {1}
Re–O(Opdpp)	2.125 Å {1}

[a] L = Py, Pz, En, Dpa, DACH, Bdmpz, Apmdp, Apdm. [б] В фигурных скобках приведено число примеров, в круглых скобках – средние значения с их разбросом.

[54] имеет место нечастый случай наличия не катионного или нейтрального, а анионного комплекса $[ReO_2(Opdpp)_2]^-$. Два пятичленных металлоцикла $ReOC_2P$, образованных бидентатно-хелатными (O,P) однозарядными оксифенилдифенилфосфиновыми лигандами $Opdpp^-$, имеют конформацию *конверт* с отклонениями атома рения от плоскостей OC_2P двух лигандов на 0.26 и 0.40 Å. Атомы кислорода, как и атомы фосфора, попарно располагаются в *цис*-положениях. Сольватные молекулы этанола и ацетона неупорядоченны. Экваториальные атомы O_2P_2 копланарны с точностью 0.02 Å. Двугранные углы между плоскостями металлоциклов и экваториальной плоскости PC_2O/P_2O_2 равны 5.5° и 7.2°. Связи Re=$O_{оксо}$ в диоксокомплексе **34** (1.73, 1.75 Å), как обычно, существенно длиннее аналогичных связей в монооксокомплексах пятивалентного рения $(HBu_4)[ReOCl_3(Opdpp)]$ [54], $[ReOCl(Opdpp)_2]$ [54], [ReOCl(Opdpp)(L)] [54], HL – аминофенилдифенилфосфин (Re=$O_{оксо}$ 1.669, 1.69, 1.70 Å соответственно). Средние длины связей в структуре **34**: Re–O(Opdpp) 2.125 Å, Re–P 2.402 Å.

4. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) С МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структуре соединений **1**–**34**. Интервал длин связей Re–$O_{оксо}$ составляет 1.730–1.790 Å (среднее значение 1.772 Å) в 32 *транс*-диоксокомплексах d^2-Re(V). Эти связи заметно короче аналогичных связей в мономерных октаэдрических монооксокомплексах d^2-Re(V) с полидентатными лигандами – би-, три-, тетра- и пентадентатно-хелатными лигандами [9–19] (средние значения 1.689–1.699 Å). Как видно, среднее расстояние Re–$O_{оксо}$ в диоксокомплексах d^2-Re(V)O_2 на 0.07–0.08 Å больше аналогичных средних величин в монооксосоединениях d^2-Re(V)O. Этот факт вполне закономерен, учитывая более высокую кратность связей Re–$O_{оксо}$ во втором случае.

Длина связей Re–$O_{оксо}$ в двух случаях – комплексах $[ReO_2(Bipy)(Py)_2]^+$ (**3**) и $[ReO_2(HDab)(Py)_2]$ (**4**) – с нетипичным для d^2-соединений пятивалентного рения *цис*-расположением оксолигандов лишь немногим короче (1.735, 1.720 Å) связей в комплексах с *транс*-размещением двух оксолигандов (см. выше)

Длина связей Re–N с атомами азота моно- (Py) и бидентатными лигандами (Pz, En, Dpa), DACH, Bdmpz, Apmpz, Apdm) в 15 комплексах с *транс*-диоксогруппой лежит в широком интервале значений 2.109–2.249 Å и не зависит от индивидуальности *транс*-партнера данного атома азота. Отдельно остановимся на двух комплексах **3**, **4** с *цис*-расположением оксолигандов. В этих двух соединениях расстояния Re–N(Py) в *цис*-по-

зициях к кратным связям $Re{=}O_{оксо}$ сопоставимы по величине (в среднем 2.140 и 2.159 Å соответственно), а длины связей $Re–N(L_{би})$ в *транс*-положении к $Re{=}O_{оксо}$ существенно (и принципиально) различаются. Если в структуре **3** расстояния $Re–N(Bipy)_{транс}$, как обычно, существенно увеличены по сравнению с $Re–N(Py)_{цис}$ (в среднем на 0.065–2.205 Å) вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов, то в структуре **4** связи $Re–N(HDab)_{транс}$ не удлинены, как обычно, по сравнению с $Re–N(Py)_{цис}$, а наоборот, заметно укорочены (в среднем на 0.111–2.048 Å). Причину этой явной аномалии авторы [24, 25] оставляют без объяснений.

В отличие от связей Re–N, расстояния Re–P непосредственно зависят от природы противолежащего донорного атома. Связи Re–P в *транс*-позициях к Re–P в 15 соединениях **19**–**33** (2.459–2.547 Å, в среднем 2.502 Å) в среднем на 0.088 Å длиннее связей Re–P, *транс*-расположенных к Re – N в четырех структурах **15**–**18** (2.400–2.437 Å, в среднем 2.413 Å) и на 0.099 Å больше расстояния Re–P в *транс*-положении к связи Re–O в соединении **34** (2.402 Å) (табл. 1).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности кристаллической структуры тридцати четырех моноядерных октаэдрических диоксокомплексов d^2-Re(V) $[ReO_2(L_{моно})_2(L_{би})]$ и $[ReO_2(L_{би})_2]$ с одинаковыми или разными моно- и бидентатными лигандами L, координирующими атомы металла одним или двумя вариантами донорных атомов (N, C, P, As, O, C). Лиганды $O_{оксо}$ находятся в 32 структурах в типичных для соединений d^2-Re(V) *транс*-положениях друг к другу, за исключением двух нетипичных случаев: в комплексах $[ReO_2(Bipy)(Py)_2]^+$ и $[ReO_2(HDab)(Py)_2]$ оксолиганды расположены в *цис*-позициях друг к другу. Атомы рения во всех соединениях имеют *транс*-октаэдрическую координацию $ReO_{оксо2}X_4$ (X = N, C, P, As, O, C). Связи $Re{=}O_{оксо}$ в мономерных октаэдрических диоксосоединениях d^2-Re(V) (в среднем 1.772 Å) существенно длиннее, чем в монооксокомплексах d^2-Re(V) (в среднем 1.689–1.699 Å) вследствие повышенной кратности данных связей во втором случае.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А.* // Кристаллохимия. М.: ВИНИТИ. Итоги науки и техники. 1966. С. 126.
2. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* // Коорд. хим. 1975. Т. 1. № 8. С. 1271.
3. *Griffith F., Wicing C.* // J. Chem. Soc. (A). 1968. N 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 кординационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. *Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A.* // Coord. Chem. Rev. 1975. Vol. 17. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0010-8545(00)80300-8
7. *Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С.* // Усп. хим. 1990. Т. 59. № 1. С. 86.
8. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. N 2. P. 380.
9. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 14. P. 1708. doi 10.1134/S0036023616140047
10. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 6. С. 766. doi 10.7868/S0044457X27060198; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 6. P. 751. doi 10.1134/S0036023617060195
11. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 10. С. 1337. doi 10.7868/S0044457X17070212; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 10. P. 1326. doi 10.1134/S0036023617100151
12. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 5. С. 601. doi 10.7868/S0044457X18050112; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 5. P. 631. doi 10.1134/S0036023618050121
13. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 6. С. 718. doi 10.7868/S0044457X19030313; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg.

Chem. 2018. Vol. 63. N 6. P. 753. doi 10.1134/S0036023618060219

14. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 14. P. 1757814. doi 10.1134/S0036023618140048
15. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 5. С. 473. doi 10.1134/S0044457X1905167; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 64. N 5. P. 583. doi 10.1134/S1070328419030072
16. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 6. С. 376. doi 10.1134/S0132344X19060070; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 45. N 6. P. 439. doi 10.1134/S1070328419060071
17. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 9. С. 553. doi 10.1134/S0132344X19080073; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 64. N 9. P. 651. doi 10.1134/S1071328419080074
18. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 1. С. 49. doi 10.31857/S044457X21010062; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 1. P. 42. doi 10.1134/S003602362101006X
19. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 7. С. 869. doi 10.31857/S0044457X21070114; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 7. P. 975. doi 10.1134/S0036023621070111
20. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2022. Vol. 67. N 7. P. 1160 doi 10/1134.S1063774522070276
21. *Garcia R., Xing Y.H., Domingos A., Paulo A., Santos I.* // Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 343. P. 27. doi 10.1016/S0020-1693(02)01184-2
22. *Paulo A., Reddy K.R., Domingos A., Santos I.* // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. N 26. P. 6807. doi 10.1021/ic980422y
23. *Blackborn R.L., Jones L.M., Ram M.S., Sabat M., Hupp J.T.* // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. N 10. P. 1791. doi 10.1021/ic00335a005
24. *Bandoli G., Dolmella A., Gerber T.I.A., Luzipo D., du Preez J.G.H.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. Vol. 325. P. 215. doi 10.1016/S0020-1693(01)00655-7
25. *Gerber T.I.A., Mayer P.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2005. Vol. 6. N 3. P. 165. doi 10.14494/jnrs2000.6.3_165
26. *Bandoli G., Gerber T.I.A., Perils J., du Preez J.G.H.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. Vol. 278. P. 96. doi 10.1016/S0020-1693(97)06164-1
27. *Bandoli G., Dolmella A., Gerber T.I.A., Perils J.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. Vol. 303. P. 24. doi 10.1016/S0020-1693(99)00497-1
28. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 341. doi 10.7868/S0023476114030199; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2014. Vol. 59. N 3. P. 300. doi 10.1134/S1063774514030171
29. *Ciani G.F., dV'Alfonso G., Romiti P., Sironi A., Freni N.* // Inorg. Chim. Acta. 1983. Vol. 72. P. 29. doi 10.1016/S0020-1693(00)81690-4
30. *Bornemann D., Schlemper L., Trapp N., Togni A.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 1004. doi 10.1002/ejic.201901077
31. *Сергиенко В.С. Порай-Кошиц М.А.*, *Ходашова Т.С.* // ЖСХ. 1974. Т. 15. № 2. С. 275.
32. *Lock C.I.L.*, *Turner G.*// Acta Crystallogr. (B). 1978. Vol. 34. P. 923. doi 10.1107/S0567740878004367
33. *Engelbrecht H.P.*, *den Drijver L., Steyl G., Roodt A.* // C. R. Chimie. 2005. Vol. 8. P. 1660. doi 10.1016/j.crci.2005.04.001
34. *Engelbrecht H.P., Otto S., Roodt A.* // Acta Crystallogr. (C). 1999. Vol. 55. P. 1648. doi 10.1107/S0108270199007507
35. *Gancheff J.S., Kremer C., Ventura O.N., Dominguez S., Bazzicalupi C., Bianchi A., Suescun L., Mombri A.W.* // New J. Chem. 2006. Vol. 30. P. 1650. doi 10.1039/B606797B
36. *Knoesen O., Görls H., Lotz S.* // Inorg. Organomet. Chem. 2000. Vol. 598. P. 108. doi 10.1016/S0022-328X(99)00688-9
37. *Marzilli L., Hansen L., Taylor A., Lachicotte R.* // Metal Based Drugs. 2000. Vol. 7. N 3. P. 141.
38. *Gerber T.I.A., Abrahams A., Mayer P., Hosten E.* // J. Coord. Chem. 2003. Vol. 56. N 16. P. 1397. doi 10.1080/00958970510001641691
39. *Gerber T.I.A., Abrahams A., Mayer P.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2003. Vol. 6. N 3. P. 169. doi 10.14494/jnrs2000.6.3_169
40. *Iengo E., Zangrando E., Mestroni S., Fronzoni G., Stenera M., Alessio E.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. P. 1338. doi 10.1039/B009295I
41. *Machura B., Kruszynski R., Penczek R., Mroziński J., Kusz J.* // Polyhedron. 2008. Vol. 27. P. 797. doi 10.1016/j.poly.2007.11.013
42. *Reddy K.R., Domingos A., Paulo A., Santos I.* // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38. P. 278. doi 10.1021/ic990229j
43. *Schroer J., Wagner S., Abram U.* // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 22. P. 10694. doi 10.1021/ic101792j
44. *Engelbrecht H.P., Jurisson S.S., Cutler C.S., den Drijver I., Roodt A.* // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-

Met. Chem. 2005. Vol. 35. P. 83. doi 10.1081/SIM-200047553

45. *Reddy V.S., Berning D.E., Katti K.V., Barnes C.L., Volkert W.A., Ketring A.R.* // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 1753. doi 10.1021/ic9510167
46. *Kremer K., Rivero M., Kremer E., Siescun L., Mombru A.W., Mariezcurena R., Dominguez S., Mederos A., Midolini S., Castineiras A.* // Inorg. Chim. Acta. 1999. Vol. 294. P. 47. doi 10.1016/S0020-1693(99)00272-8
47. *Meyer K.E., Root D.E., Fanwick P.E., Walton R.A.* // Inorg. Chem. 1992. Vol. 31. P. 3067. doi 10.1021/ic00040a016
48. *Bera J.K., Lau S.S., Fanwick P.E., Walton R.A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 4277. doi 10.1039/b005975g
49. *Jezowska-Tzebiatowska B., Hantuza J., Baluka M.* // Acta Phys. Pol. (A). 1970. Vol. 38. P. 563.
50. *Yam V.W-W., Pui Y.-L., Wong K.M.-C., Cheung K.-K.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. Vol. 300–302. P. 721. doi 10.1016/S0020-1693(00)00018-9
51. *Suescun L., Mombru A.W., Mariezcurrena P.A., Kremer C., Rivero M., Kremer E., Domingue S., Mederos A.* // Acta Crystallogr. (C). 1999. Vol. 55. P. 1785. doi 10.1107/S0108270199008628
52. *Cooper S.M., Siakalli C., White A.J., Frei A., Miller P.W., Long N.J.* // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 12791. doi 10.1039/D2DT02157A
53. *Yam V.W.-W., Tam K.-K., Chang M.-C., Pang S.-M., Wang Y.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. P. 1717. doi 10.1039/DT9920001717
54. *Bolzati C., Tisato F., Refosco F., Bandolli G., Dolmella A.* // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 6221. doi 10.1021/ic960404l

Structural Features of Monomeric Octahedral d^2-Rhenium Dioxo Complexes with Mono- and Bidentate Ligands $[ReO_2(L_{bi})(L_{mono})_2]$, $[ReO_2(L_{bi})_2]$ (A Review)

V. S. Sergienko[a],* and A. V. Churakov[a]

[a] *N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*
**e-mail: sergienko@igic.ras.ru*

Received June 5, 2023; revised July 24, 2023; accepted July 26, 2023

Structural features of mononuclear octahedral dioxo complexes d^2-Re^{5+}, $[ReO_2(L_{bi})(L_{mono})_2]$, $[ReO_2(L_{bi})_2]$ with mono- and bidentate ligands were considered. The multiply bound O_{oxo} ligands are located predominantly in *trans*-positions to each other, with two exceptions, with the *cis*-orientaion of the ReO_2 fragment. Rhenium atoms in most complexes have the *trans*-octahedral $ReO_{oxo2}X_4$ (X = N, P, As, O) coordination, in two cases they have the *cis*-octahedral $ReO_{oxo2}N_4$ structure. Re=O_{oxo} bonds in d^2-Re(V) monomeric octahedral dioxo compounds ($d_{average}$ 1.772 Å) are much longer than in d^2-Re(V) monooxo complexes ($d_{average}$ 1.676–1.699 Å).

Keywords: crystal structure, X-ray diffraction, octahedral complexes of dioxorhenium