

УДК 548.73+546.94

СТРОЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ(V) $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}_2]$ С АТОМАМИ КИСЛОРОДА ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫХ (O,S,O И S,O,S) ЛИГАНДОВ

© 2019 г. В. С. Сергиенко^{1,2,*}, А. В. Чураков¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 20.06.2018 г.

После доработки 16.08.2018 г.

Принята к публикации 15.09.2018 г.

Рассмотрены особенности строения одиннадцати моноядерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V) с тридентатно-хелатными (O,S,O и S,O,S) лигандами $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}_2]$. Показано, что связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^m)_{\text{транс}}$ за двумя исключениями соизмеримы по длине (или несколько короче) со связями $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{цис}}^m)$ или $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$, что свидетельствует о наличии в структуре псевдодиоксогрупп ReO_2 с повышенной кратностью обеих расположенных в *транс*-положениях друг к другу связей $\text{Re}-\text{O}$. В структуре двух соединений связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^m)_{\text{транс}}$ в среднем на 0.093 Å длиннее, чем $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ в соответствии со структурным проявлением *транс*-влияния кратносвязанного оксолиганда.

Ключевые слова: кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, шестикоординационные монооксосоединения d^2 -Re, тридентатно-хелатные (O,S,O и S,O,S) лиганды

DOI: 10.1134/S0132344X19030071

Строение мономерных октаэдрических комплексов (МОК). d^0 -, d^2 -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратносвязанными лигандами O(оксо) подробно рассмотрено в [1–7]. Для d^2 -Re(V) методом РСА определена кристаллическая структура более пятисот соединений (см. Кембриджский банк структурных данных (КБСД), версия 5.39, август 2018 [8]). Большинство из 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 обобщающих статей по МОК d^2 -Re(V) с лигандами – атомами галогенидов, азота, серы и водорода, кислорода монодентатных ацидолигандов [гидроксо, алкокси (метокси-, этокси-, пропокси-), OR^{n-} ($n = 1, 2$; R = Ph, Cy, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$, $\text{C}(\text{O})(\text{CF}_3)$, $\text{OSMe}(\text{CF}_3)_2$, BF_3), OER^{n-} ($n = 1, 2$; E = Si, B, S; R = Me_3 , F_3 , O_2CF_3)], бидентатно-хелатных (O,O), (O,S), (O,C), (O,P), (O,N) однозарядных лигандов, тридентатно-хелатных (O,N,O) [9] и (O,O,O) [10] одно- и двузарядных лигандов, а также нейтральных

кислородсодержащих лигандов [молекул воды, фосфин- и арсиноксидных OER_3 (E = P, As; $\text{R}_3 = \text{Ph}_3$, PhEt_2), молекул OR' : ДМФ, $\text{R}''\text{OH}$ ($\text{R}'' = \text{Me}$, Et, Pr), L ($\text{ON}_4\text{C}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$, $\text{O}^-(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCH}_2\text{NH}^+\text{Et}_2)$, $\text{O}^-(\text{NH}^+\text{C}_3\text{H}_4)$] в *транс*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо). Мы опубликовали также обзорные статьи по особенностям строения МОК d^0 -Re(VII) [11] и d^0 -, d^2 -технеция(V, VII) [12].

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

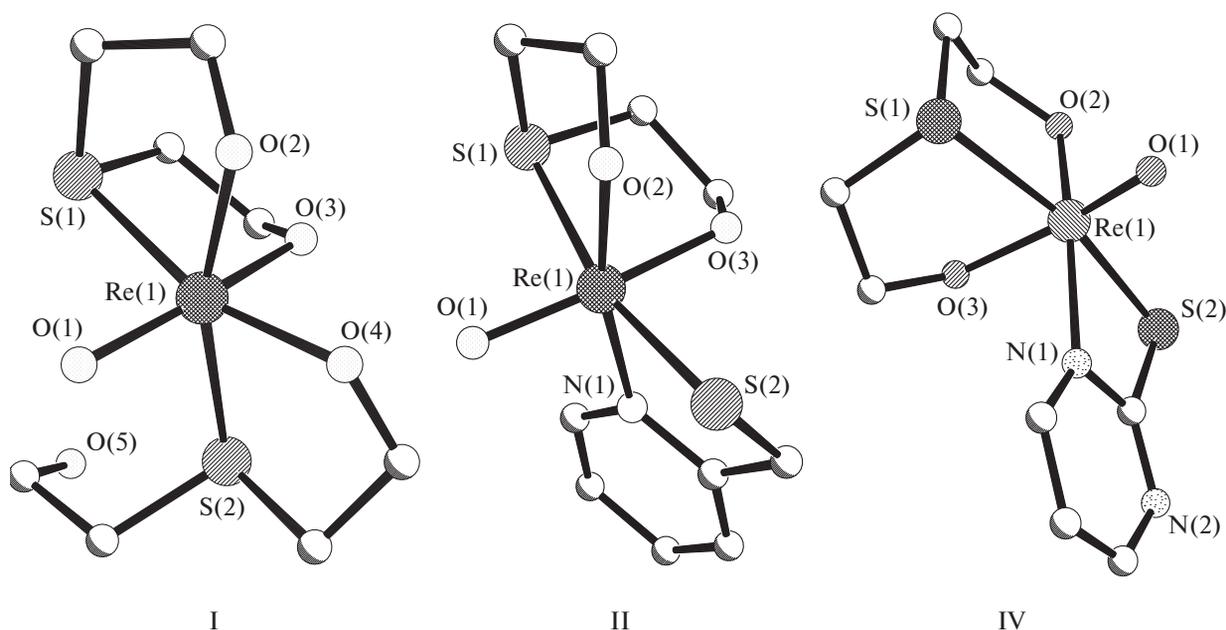


Рис. 1. Строение комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^1)]$ (I); $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^2)]$ (II); $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^4)]$ (IV).

В настоящей статье обсуждается строение мономерных октаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}_2]$, содержащих тридентатно-хелатный (O,S,O или S,O,S), а также бидентатно-хелатный или два монодентатных (Cl) лиганда.

Основные длины связей в одиннадцати структурно исследованных комплексах указанного выше типа приведены в табл. 1.

I. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ



($\text{L}_{\text{три}}^m$ = ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫЙ (O,S,O) ЛИГАНД)

Основу каждого из шести рассматриваемых в данной главе комплексов типа 3 + 2 составляет двухзарядный тридентатно-хелатный бис(2-оксиэтил)сульфидный лиганд $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2^{2-}$ ($\text{L}_{\text{три}}^1$), все три атома которого (O,S,O) расположены на общей грани октаэдра атома рения (*fac*-изомер). *Транс*-позицию к кратносвязанному оксолиганду всегда занимает один из двух алкоксиатомов кислорода лиганда $\text{L}_{\text{три}}^1$. При координации с атомом рения лиганда $\text{L}_{\text{три}}^1$ замыкаются два сочлененных по связи Re–S аналогичных пятичленных металлоцикла ReOC_2S . Структура обозреваемых комплексов достраивается бидентатно-хелатными

гетероатомными лигандами трех разных составов (см. далее). Все лиганды $\text{L}_{\text{би}}^{n-}$ однозарядные.

Строение комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^1)]$ с бидентатно-хелатным (O,S) лигандом $\text{L}_{\text{би}}^1$. В кристаллической структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^1)]$ (I) [13] (рис. 1a) содержатся два однотипных лиганда – тридентатно-хелатный $(\text{L}_{\text{три}}^1)^{2-}$ и содержащий одну разомкнутую ветвь с концевой гидроксигруппой однозарядный бидентатно-хелатный (O,S) 2-гидроксиэтил(2-оксиэтил)тиолато-лиганд $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-$ ($\text{L}_{\text{би}}^1$). Ветвь-“подвеска” $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ имеет *син*-ориентацию. При координации с атомом металла лиганда $\text{L}_{\text{би}}^1$ замыкается пятичленный хелатный цикл ReOC_2S . Атом рения, как обычно, смещен из экваториальной плоскости атомов ONS_2 к оксолиганду: $\Delta_{\text{Re}} = 0.259 \text{ \AA}$.

Строение комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^2)]$ с бидентатно-хелатным (NS) лигандом. В структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^2)]$ (II) [14] (рис. 1б) меркаптометилпиридинильный лиганд $\text{SCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ($\text{L}_{\text{би}}^2$) при координации с атомом Re формирует пятичленный металлоцикл ReNC_2S . Отметим, что две связи $\text{Re}-\text{S}(1)(\text{L}_{\text{три}}^1)$ 2.530(2) и $\text{Re}-\text{S}(2)(\text{L}_{\text{би}}^2)$ 2.313(2) \AA соответственно с сульфидным и тиолатным ато-

Таблица 1. Основные геометрические параметры (Å) в мономерных октаэдрических комплексах $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{би}}^n)]$ с тридентатно-хелатными (O,S,O- и S,O,S) лигандами*

| № | Комплекс | Re=O | Re–L _{лиц} | Re–O(L _{три}) _{транс} | Δ | Литература |
|-----|--|----------|--|--|--------|------------|
| I | $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^1)]$ | 1.703(5) | 1.951(5) O(L _{три} ¹) 1.964(5) O(L _{би} ¹) 2.477(2) S(L _{три} ¹) 2.465(2) S(L _{би} ¹) | 2.007(5) | 0.056 | [13] |
| II | $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^2)]$ | 1.711(4) | 1.965(5) O(L _{три} ¹) 2.530(2) S(L _{три} ¹) 2.312(2) S(L _{би} ²) 2.158(6) N(L _{би} ²) | 1.966(4) | 0.001 | [14] |
| III | $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^3)]$ | 1.700(6) | 1.977(6) O(L _{три} ¹) 2.502(2) S(L _{три} ¹) 2.397(2) S(L _{би} ³) 2.167(7) N(L _{би} ³) | 1.968(6) | –0.009 | [13] |
| IV | $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^4)]$ | 1.698(5) | 1.974(4) O(L _{три} ¹) 2.496(2) S(L _{три} ¹) 2.391(2) S(L _{би} ⁴) 2.158(5) N(L _{би} ⁴) | 1.971(4) | –0.003 | [13] |
| V | $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^5)]$ | 1.702(5) | 1.965(4) O(L _{три} ¹) 2.492(2) S(L _{три} ¹) 2.374(2) S(L _{би} ⁵) 2.164(5) N(L _{би} ⁵) | 1.963(4) | –0.002 | [13] |
| VI | $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^6)]$ | 1.710(3) | 1.957(3) O(L _{три} ¹) 2.471(1) S(L _{три} ¹) 2.384(1) S(L _{би} ⁶) 2.186(3) N(L _{би} ⁶) | 1.963(3) | 0.006 | [13] |
| VII | $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^2)(\text{HL}_{\text{би}}^2)]$ | 1.680(3) | 2.287(1) S(L _{три} ²) 2.440(1) S(L _{три} ²) 2.304(1) S(HL _{би} ²) 2.532(1) S(HL _{би} ²) | 2.134(3) | 0.094 | [15] |

Таблица 1. Окончание

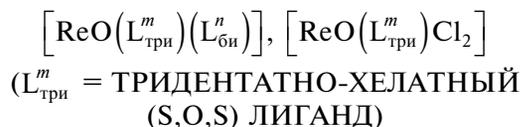
| № | Комплекс | Re=O | Re-L _{бис} | Re-O(L _{три}) _{транс} | Δ | Литература |
|------|--|----------|--|--|--------|------------|
| VIII | [ReO(L _{три} ²)(L _{би} ⁷)] | 1.693(4) | 2.276(2) S(L _{три} ²) 2.427(1) S(L _{три} ²) 2.313(2) S(L _{би} ⁷) 2.554(1) S(L _{би} ⁷) | 2.132(3) | 0.092 | [15] |
| IX | [ReO(L _{три} ³)Cl ₂] | 1.692(9) | 2.472(3) ± 0.010 S(L _{три} ³) 2.367(4) ± 0.040 Cl | 1.953(8) | -0.087 | [16] |
| X | [ReO(L _{три} ⁴)Cl ₂] | 1.71(2) | 2.434(7) ± 0.006 S(L _{три} ⁴) 2.431(6) ± 0.025 Cl | 1.92(2) | -0.12 | [16] |
| XI | [ReO(L _{три} ⁵)Cl ₂] | 1.686(6) | 2.425(3) ± 0.003 S(L _{три} ⁵) 2.383(3) ± 0.023 Cl | 1.917(6) | -0.123 | [16] |

* Условные обозначения лигандов: (L_{три}¹)²⁻ = S(CH₂CH₂O)₂; (L_{три}²)²⁻ = SCH₂CH₂SCH₂COO; (L_{три}³)⁻ = OCH(CH₂S · *трет*-Bu)₂; (L_{три}ⁿ)⁻ = O(CH₂)₂S(CH₂)₂C(CH₂)_nR, R = OH (n = 4), OEt (n = 5); (L_{би}¹)⁻ = OCH₂CH₂SCH₂CH₂OH; (L_{би}²)⁻ = SCH₂C₅H₄N; (L_{би}³)⁻ = SC₅H₄N; (L_{би}⁴)⁻ = SC₄H₃N₂; (L_{би}⁵)⁻ = SC₄H₂N₂-4-CH₃; (L_{би}⁶)⁻ = SC₉H₆N; (L_{би}⁷)⁻ = S(CH₂)₂SCH₂C(=O)OMe.

мами серы существенно различаются по длине (подробнее см. далее).

Строение комплексов [ReO(L_{три}¹)(L_{би}ⁿ)] (n = 3–6) с бидентатно-хелатными (N,S) лигандами. Известна структура четырех близких по составу комплексов [ReO(L_{три}¹)(L_{би}ⁿ)] (n = 3–6) [13], несколько различающихся бидентатно-хелатным (S,N) R-2-тиолато-лигандом SR: R = пиридин C₅H₄N (III, n = 3); R = пиримидин C₄H₃N₂ (IV, n = 4; рис. 1в); R = метилпиримидин C₄H₂N₂CH₃ (V, n = 5); R = хинолин C₉H₆N (VI, n = 6). При координации с атомами рения лигандов L_{би}ⁿ в структуре III–VI замыкаются четырехчленные хелатные циклы ReNCS. Параметры Δ_{Re} в структуре III–VI лежат в интервале 0.204–0.224 Å.

II. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ



В пяти комплексах указанных в заголовке этого раздела составов все три атома S,O,S каждого тридентатного бис(хелатного) лиганда имеют *fac* (граневую) конфигурацию в координационных октаэдрах атомов рения. *Транс*-позицию к крат-

носвязанному оксолиганду всегда занимает алкоксиатом кислорода лиганда L_{три}^m.

Строение комплексов [ReO(L_{три}²)(L_{би}ⁿ)] с бидентатно-хелатными (S,S) лигандами. В двух комплексах указанного в подзаголовке типа октаэдртческая координация атомов металла достраивается бидентатно-хелатными однозарядными лигандами (S,S). В структуре [ReO(L_{три}²)(HL_{би}²)] (VII) [15] (рис. 2а) бидентатно-хелатный лиганд 2-дителиацетилгексановой кислоты SCH₂CH₂SCH₂COOH (HL_{би}²) аналогичен двузарядному 2-дителиацетилгексаноатному тридентатно-хелатному лиганду L_{три}². В последнем карбоксилатная группа депротонирована, а в первом группа COOH – концевая (не координирует атом рения).

Кристаллическая структура [ReO(L_{три}²)(L_{би}²)] (VIII) [15] сходна со структурой VII, отличаясь от нее концевой эфирной (а не карбоксилатной) группой бидентатно-хелатного метил 3,6-дителиацетилгексаноатного лиганда SCH₂CH₂SCH₂C(=O)OMe (L_{би}⁷). В обеих структурах атомы O(карбонил) некоординированной карбоксилатной или эфирной группы находятся в *анти*-конформации относительно O(оксо). При координации с атомом рения лиганда L_{три} в обеих структурах замыкаются два сочлененных

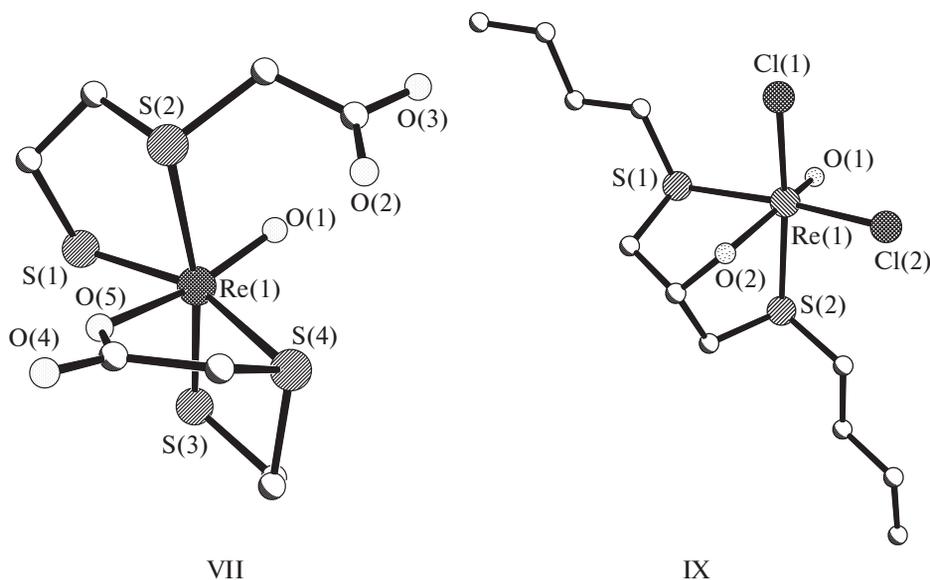


Рис. 2. Строение комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^2)(\text{HL}_{\text{би}}^2)]$ (VII); $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^4)\text{Cl}_2]$ (IX).

по связи Re–S пятичленных металлоцикла разного состава: ReOC_2S и ReSC_2S .

Связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^2)_{\text{транс}}$ в двух структурах VII, VIII удлинены до 2.132, 2.134 Å вследствие СПТВ кратносвязанного оксолиганда. Отметим, что в структуре VII, VIII две связи в каждой паре $\text{Re}-\text{S}(\text{L}_{\text{три}}^2)$ и $\text{Re}-\text{S}(\text{L}_{\text{би}}^2)$ существенно различаются по длине (табл. 1; подробнее об этих различиях см. в разделе III).

В структуре VII есть короткая межмолекулярная водородная связь между атомами кислорода координированной и некоординированной карбоксилатных групп $\text{O}(3)-\text{H}\cdots\text{O}(4)$ ($\text{O}(3)-\text{H}$ 0.78, $\text{H}\cdots\text{O}$: 1.88, $\text{O}(3)\cdots\text{O}(4)$ 2.605 Å, угол OHO 155°).

Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}_2]$. Определена кристаллическая структура трех комплексов с однозарядными тридентатно-хелатными лигандами $\text{L}_{\text{три}}^m$ с общей формулой $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}_2]$ [16];

$\text{L}_{\text{три}}^m = 5,9$ -дитиатридекан-7-олато, $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{трет-Bu})_2$ ($m = 3$) (IX) (рис. 2б); 8-гидрокси-3,6-дитиаоктан-1-олато $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{OH}$ ($m = 4$) (X); 3,6-дитиа-9-оксиундекан-1-олато $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{OEt}$ ($m = 5$) (XI). Последние две структуры эквивалентны, различаются лишь концевыми группами в разомкнутых “ветках” $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{R}$: $\text{R} = \text{OH}$ в X и Et в XI.

Во всех трех структурах связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^m)$ 1.917–1.953 Å заметно короче стандартной оди-

нарной связи $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ 2.04 Å, а все связи $\text{Re}-\text{S}$ (средн. 2.472, 2.434, 2.425 Å в IX, X, XI, соответственно, соизмеримы по длине и имеют ожидаемые значения (см., например, [17–19]). Лиганды $\text{L}_{\text{три}}^m$ при координации с атомами рения замыкают по два сочлененных по связям $\text{Re}-\text{S}$ пятичленных металлоцикла: симметричных ReSC_2O в структуре IX и асимметричных ReSC_2S , ReSC_2O в структуре X, XI.

В структуре IX атом Re смещен из экваториальной плоскости S_2Cl_2 к оксолиганду на 0.198 Å. Хлоролиганды во всех трех структурах расположены в *цис*-позициях друг к другу.

III. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V)

$[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}_2]$ С ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ (O,S,O; S,O,S) ЛИГАНДАМИ

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структуре I–IX.

Отметим две особенности стереохимии октаэдрических монооксокомплексов металлов V–VII групп (в том числе рения):

1) выбор *транс*-партнера (при наличии конкурирующих лигандов) определяется “правилом самосогласованности” [2]: в *транс*-положении к кратносвязанному лиганду O(оксо), как правило, размещается наименее поляризуемый нейтраль-

Таблица 2. Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V) с тридентатно-хелатными (O,S,O; S,O,S) лигандами*

| Параметр | Значение, Å |
|---|---|
| Re–O(оксо) | 1.680–1.711 {11} (1.699 ± 0.019) |
| Re–O($L_{\text{три}}^m$) _{транс} | 1.917–2.007 {9} (1.959 ± 0.048) 2.132, 2.134 {2} (2.133 ± 0.001) |
| Re–O($L_{\text{три}}^m$) _{цис} | 1.951–1.977 {6} (1.965 ± 0.014) |
| $\Delta\{\text{Re–O}(L_{\text{три}}^m)\}$ | –0.009...+0.056 {6} (0.008 ± 0.048) |
| $\Delta\{\text{Re–O}(L_{\text{три}}^m)\}$ | –0.087...–0.123 {3} (–0.110 ± 0.023) 0.092–0.094 {2} (0.093 ± 0.001) |
| Re–O($L_{\text{би}}^n$) _{цис} | 1.964 {1} |
| $\Delta\{\text{Re–O}(L_{\text{би}}^n)\}$ | 0.009 |
| Re–N($L_{\text{би}}^n$) _{цис} | 2.158–2.186 {5} (2.164 ± 0.022) |
| Re–Cl | 2.367–2.413 {3} (2.388 ± 0.025) |

* Приведены интервалы значений, число примеров (в фигурных скобках) и средние значения с их разбросом (в круглых скобках).

ный 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 СПТВ кратносвязанного оксолиганда.

Первое правило не реализуется во всех одиннадцати рассмотренных в данном обзоре комплексах: в соединениях I–XI в *транс*-позициях к O(оксо) расположены ацидоатомы кислорода лигандов $L_{\text{три}}$. При этом связи Re–O($L_{\text{три}}^m$)_{транс} 1.917–2.007 Å (средн. 1.959 Å) в девяти из одиннадцати рассмотренных комплексов (кроме соединений VII, VIII) соизмеримы по длине со связями Re–O($L_{\text{три}}^m$)_{цис} в I–VI: 1.951–1.977 Å (средн. 1.965 Å), а не длиннее (вследствие СПТВ) как в большинстве монооксооктаэдрических комплексов d^2 -Re(V). Этот факт, казалось бы, противоречит “правилу самосогласованности” [2]. Однако на самом деле связи Re–O($L_{\text{три}}$) в *транс*-позициях к оксолигандам в соединениях I–VI, IX–XI можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они заметно меньше по длине величины Re–O(CT) 2.04 Å [4]. В этом случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда (O(оксо) и O($L_{\text{транс}}$)) повышенной кратности. Напомним, что в диоксокомплексах d^2 -металлов V–VII групп два кратносвязанных лиганда всегда располагаются в *транс*-позициях друг к другу. В отличие от девяти вышеописанных соединений, в двух комплексах VII, VIII связи Re–O($L_{\text{три}}^m$)_{транс}

2.132, 2.134 Å заметно удлинены (средн. (Δ) = 0.093 Å) вследствие СПТВ.

Отметим, что в комплексах II–VI два типа связей рений–сера – с сульфидными ($L_{\text{три}}^m$) и тиолатными ($L_{\text{би}}^n$) атомами S – существенно различаются по длине. Первые из них (Re–S($L_{\text{три}}^m$)) 2.471–2.530 Å, средн. 2.496 Å) заметно – в среднем на 0.108 Å – длиннее вторых (Re–S($L_{\text{би}}^n$)) 2.312–2.465 Å, средн. 2.387 Å). В структуре I эти связи соизмеримы по длине (соответственно 2.477 и 2.465 Å – см. табл. 1). По-иному обстоит дело в комплексах VII, VIII. В этих соединениях в тридентатно-хелатных лигандах $L_{\text{три}}^m$, как и в бидентатно-хелатных $L_{\text{би}}^n$, есть по две существенно неравноценных по длине связи Re–S: по одной длинной (Re–S($L_{\text{три}}^m$)) 2.434 ± 0.007, Re–S($L_{\text{би}}^n$) 2.543 ± 0.011 Å) и по одной короткой (Re–S($L_{\text{три}}^m$)) 2.296 ± 0.009, Re–S($L_{\text{би}}^n$) 2.295 ± 0.019 Å). Авторы [15] связывают наличие более длинных связей Re–S($L_{\text{би}}^n$) с отсутствием хелатирования карбоновой группы. С другой стороны, две связи Re–S($L_{\text{три}}^m$) в каждом из трех комплексов IX–XI соизмеримы по длине (средн. 2.434–2.472 Å с точностью ±0.003–0.010 Å). По причине большого разброса расстояний Re–S в кристаллической структуре исследованных соединений мы не приводим данные об этих связях в табл. 2.

Во всех обсуждаемых структурах длины связей Re—O(оксо), Re—N(L_{би}ⁿ), Re—Cl сопоставимы по длине: средние значения соответственно 1.704 ± 0.007 , 2.164 ± 0.022 , 2.388 ± 0.025 Å (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А.* Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники, 1966. С. 126.
2. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* // Коорд. химия. 1975. Т. 1. С. 1271.
3. *Griffith F., Wicing C.* // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 379.
4. *Порай-Кошиц М.А.* // Изв. Югослав. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. *Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu. A.* // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 17. P. 1.
7. *Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 86.
8. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 380.
9. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1757. doi 10.1134/S0036023618140048
10. *Сергиенко В.С.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1461 (*Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1408. doi 10.1134/S0036023616110188).
11. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 341 (*Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. № 3. P. 300. doi 10.1134/S106377451140301711).
12. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 3 (*Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 1. P. 5. doi 10.1134/S1063774513010112).
13. *Femia F.J., Babich J.W., Zubieta J.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 300–302. P. 462.
14. *Babich J.W., Graham W., Femia F.J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 323. P. 23.
15. *Al-Jeboori M.J., Dilworth J.R., Hiller W.* // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 285. P. 76.
16. *Pietzsch H.-J., Reisgys M., Spis H. et al.* // Chem. Ber. 1997. V. 130. P. 357.
17. *Pietzsch H.T.* // Polyhedron. 1995. V. 14. P. 1849.
18. *Reo T.N., Adhikesovaly D., Camerman A., Fitzkerg A.R.* // J. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5798.
19. *Powell J.L.* // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 229. P. 241.