

УДК 548.73+546.94

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ(V) С АТОМАМИ КИСЛОРОДА ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫХ (O,P,O И O,P,N) ЛИГАНДОВ

© 2019 г. В. С. Сергиенко^{1,2,*}

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 16.07.2018 г.

После доработки 12.09.2018 г.

Принята к публикации 18.10.2018 г.

Рассмотрены особенности строения восьми моноядерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V) с тридентатно-хелатными (O,P,O и O,P,N) лигандами $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}_2]$, $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$. Показано, что связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^m)_{\text{транс}}$ соизмеримы по длине (или несколько короче) со связями $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^m)_{\text{цис}}$ или $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$, что свидетельствует о наличии в структуре псевдо-диоксогрупп ReO_2 с повышенной кратностью обеих расположенных в *транс*-положениях друг к другу связей $\text{Re}-\text{O}$. В структуре двух соединений связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{би}}^2)_{\text{транс}}$ в среднем на 0.094 Å длиннее, чем $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ и на 0.189 Å длиннее, чем $\text{Re}-\text{O}(\text{HL}_{\text{би}}^3)_{\text{цис}}$ в соответствии со структурным проявлением *транс*-влияния кратносвязанного оксолиганда.

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

DOI: 10.1134/S0132344X19060070

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 описано в [1–7]. Для d^2 -Re(V) методом РСА определена кристаллическая структура более 500 соединений – см. Кембриджский банк структурных данных (КБСД, версия 5.38, ноябрь 2017 г. [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, алкоксо (метоксо-, этоксо-, пропоксо-), OR^{n-} ($n = 1, 2$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cu}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}, \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2, \text{C}(\text{O})(\text{CF}_3), \text{OSMe}(\text{CF}_3)_2, \text{BF}_3$), OER^{n-} ($n = 1, 2$; $\text{E} = \text{Si}, \text{B}, \text{S}$; $\text{R} = \text{Me}_3, \text{F}_3, \text{O}_2\text{CF}_3$)], бидентатно-хелатных (O,O), (O,S), (O,C), (O,P), (O,N) однозарядных лигандов, тридентатно-хелатных (O,N,O) [9], (O,O,O) [10], (O,S,O и S,O,S) [11] одно- и двузарядных лигандов, а также нейтральных кислородсодержащих лигандов мо-

лекул воды, фосфин- и арсиноксидных OER_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R}_3 = \text{Ph}_3, \text{PhEt}_2$), молекул OR' [ДМФ, $\text{R}''\text{OH}$ ($\text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$), $\text{L}(\text{ON}_4\text{C}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}, \text{O}^-(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCH}_2\text{NH}^+\text{Et}_2), \text{O}^-(\text{NH}^+\text{C}_5\text{H}_4)]$ в *транс*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо). Ранее мы опубликовали обзорные статьи по особенностям строения МОК d^0 -Re(VII) [12] и d^0 -, d^2 -технеция(V, VII) [13].

Структурное проявление *транс*-влияния кратносвязанного лиганда O(оксо) (СПТВ) – 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]) значение 2.04 Å.

В настоящей статье обсуждается строение мономерных октаэдрических монооксокомплексов

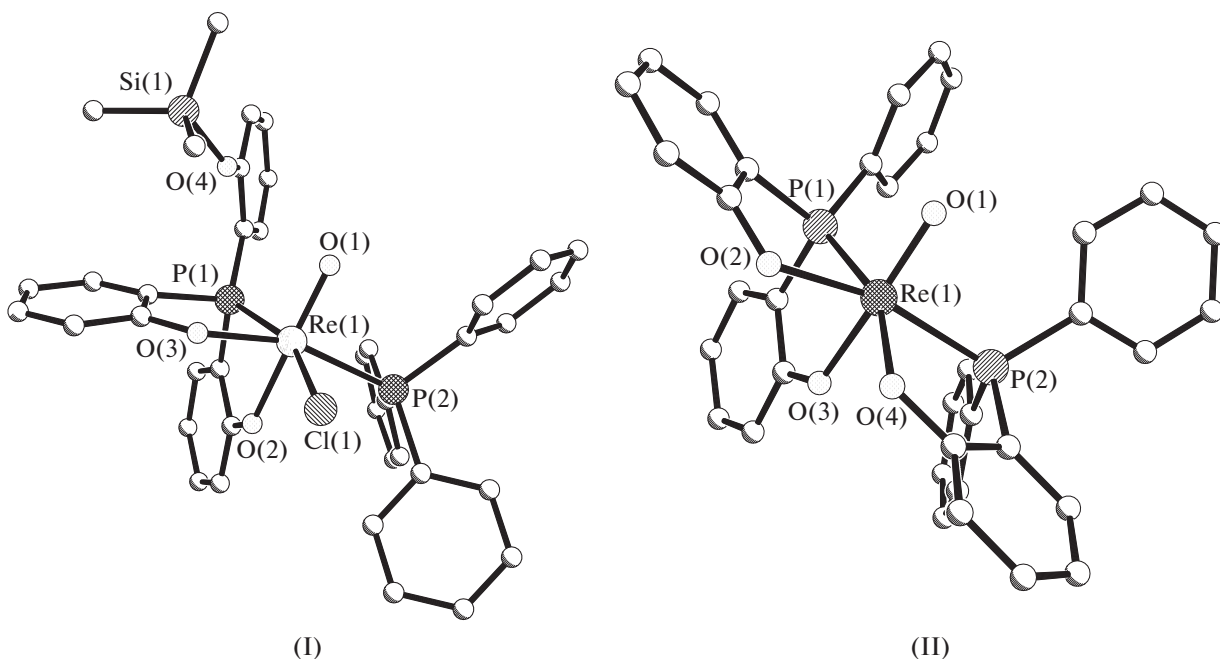


Рис. 1. Строение комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (I); $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^2)(\text{L}_{\text{би}}^1)]$ (II).

$[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)\text{Cl}_2]$, содержащих тридентатно-хелатный (O,P,O или O,P,N), а также бидентатно-хелатный или два монодентатных лиганда.

Основные длины связей в восьми структурно исследованных соединениях указанного выше типа приведены в табл. 1.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМ (O,P,O) ЛИГАНДОМ

В каждом из двух рассматриваемых в данной главе комплексов все три атома двухзарядных тридентатно-хелатных (O,P,O) лигандов $\text{L}_{\text{три}}^m$ ($m = 1, 2$) расположены на общей грани октаэдра атома Re (*fac*-изомер). *Транс*-позицию к кратносвязанному оксолиганду в обеих структурах занимает один из двух алкоксиатомов кислорода лиганда $\text{L}_{\text{три}}^m$. При координации с атомом рения лигандов $\text{L}_{\text{три}}^m$ замыкаются два сочлененных по связи Re–P аналогичных пятичленных металлоцикла ReOC_2P .

Строение комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{Cl}_2$ (I). В кристаллической структуре I [14] (рис. 1) в тридентатном *бис*(хелатном) ((2-триметилсилилокси)фенил)*бис*(2-фенолято)фосфиновом лиганде $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_3)(\text{L}_{\text{три}}^1)$ группа $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_4$ концевая. Связь $\text{Re}-\text{O}2(\text{L}_{\text{три}}^1)$ в *транс*-позиции к $\text{O}1(\text{оксо})$ 2.047 Å на 0.028 Å

длиннее, чем $\text{Re}-\text{O}3(\text{L}_{\text{три}}^1)_{\text{цис}}$ 2.019 Å. Из двух связей Re–P одна – с атомом P(1) лиганда $\text{L}_{\text{три}}^1$ (2.4833 Å) – заметно длиннее, чем Re–P2(PPh_3) (2.4240 Å).

Строение комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^2)(\text{L}_{\text{би}}^1)]$ (II) с бидентатно-хелатным (O,P) лигандом $\text{L}_{\text{би}}^1$. В кристаллической структуре II [15] (рис. 1) тридентатно-хелатный *бис*(*o*-гидроксифенил)фенилфосфиновый лиганд $(\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{PPh}$ ($\text{L}_{\text{три}}^2$)²⁻ замыкает два пятичленных металлоцикла ReOC_2P , а однозарядный бидентатно-хелатный (O,P) (*o*-гидроксифенил)дифенилфосфиновый лиганд $\text{OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ ($\text{L}_{\text{би}}^1$) – один аналогичный хелатный цикл. Отметим, что в комплексе II, в отличие от I, связь $\text{Re}-\text{O}3(\text{L}_{\text{три}}^2)_{\text{транс}}$ 2.026 Å не длиннее, а несколько короче (на 0.024 Å), чем $\text{Re}-\text{O}2(\text{L}_{\text{три}}^2)_{\text{цис}}$ (2.050 Å), а также связь $\text{Re}-\text{P}1(\text{L}_{\text{три}}^2)$ 2.391 Å заметно короче (на 0.092 Å), чем аналогичная связь в I, и на 0.037 Å короче связи $\text{P}2(\text{L}_{\text{би}}^1)$ в данном соединении II (2.428 Å). В комплексе II атом рения, как обычно, смещен из экваториальной плоскости атомов O_2P_2 к оксолиганду: параметр Δ_{Re} равен 0.273 Å.

Таблица 1. Основные геометрические параметры (Å) в мономерных октаэдрических комплексах с тридентатно-хелатными (O,P,O и O,P,N) лигандами*

Комплекс	Re=O	Re-L _{цис}	Re-O _{транс}	Δ, (Δ)	Литература
[ReO(L ¹ _{три})Cl(PPh ₃)] CH ₃ Cl ₂ (I)	1.670(3)	2.019(3) O(L ¹ _{три}) 2.4833(12) P(L ¹ _{три}) 2.4240(12) P(PPh ₃) 2.3759(12) Cl	2.047(3) O(L ¹ _{три})	0.028	[14]
[ReO(L ² _{три})(L ¹ _{би})] (II)	1.692(3)	2.050(3) O(L ² _{три}) 1.994(2) O(L ¹ _{би}) 2.391(1) P(L ² _{три}) 2.428(1) P(L ¹ _{би})	2.026(3) O(L ² _{три})	-0.024	[15]
[ReO(HL ³ _{три})Cl ₂] (III)	1.680(7)	2.224(8) N(L ³ _{три}) 2.414(2) P(HL ³ _{три}) 2.453(3) Cl(транс к P) 2.353(3) Cl(транс к N)	1.943(7) O(HL ³ _{три})	(-0.097)	[16]
[ReO(L ³ _{три})Cl ₂] (IV)	1.695(9)	2.111(11) N(L ³ _{три}) 2.433(4) P(L ³ _{три}) 2.438(4) Cl(транс к P) 2.376(4) Cl(транс к N)	1.953(9) O(L ³ _{три})	(-0.087)	[16]
[ReO(L ³ _{три})Cl ₂] · · 0.25CH ₂ Cl ₂ (V)	1.702(12) ± 0.009	2.123(15) ± 0.014 N(L ³ _{три}) 2.447(6) ± 0.005 P(L ³ _{три}) 2.438(6) ± 0.007 Cl(транс к P) 2.396(6) ± 0.007 Cl(транс к N)	1.966(12) ± 0.005 O(L ³ _{три})	(-0.080)	[17]
[ReO(HL ⁴ _{три})Cl ₂] · · MeOH (VI)	1.679(4)	2.195(4) N(HL ⁴ _{три}) 2.414(1) P(HL ⁴ _{три}) 2.429(1) Cl(транс к P) 2.344(1) Cl(транс к N)	1.976(3) O(HL ⁴ _{три})	(-0.064)	[18]
[ReO(L ⁵ _{три})(L ² _{би})] · · MeOH (VII)	1.6680(4)	1.951(4) O(L ⁵ _{три}) 2.025(5) N(L ⁵ _{три}) 2.471(2) P(L ⁵ _{три}) 2.459 P(L ² _{би})	2.100(4) O(L ² _{би})	(0.060) 0.149	[19]
[ReO(L ⁵ _{три})(HL ³ _{би})]Cl (VIII)	1.667 ± 0.004	1.939 ± 0.003 O(L ⁵ _{три}) 2.012 ± 0.017 N(L ⁵ _{три}) 2.465 ± 0.017 P(L ⁵ _{три}) 2.455 ± 0.004 P(L ³ _{би})	2.168(3) ± 0.003 O(L ² _{би})	(0.128) 0.229	[19]

* (L¹_{три})²⁻ = P(C₆H₄O)₂C₆H₅OSiMe₃; (L²_{три})²⁻ = (OC₆H₄)₂PPh; (L³_{три})⁻ = OC₆H₄CH=NH(CH₂)₃PPh₃; (HL⁴_{три})⁻ = Ph₂PC₆H₄CH₂NHC₆H₄O; (L⁵_{три})²⁻ = OCH₂NC(=O)C₆H₄PPh₂; (L¹_{би})⁻ = OC₆H₄PPh₂; (L²_{би})⁻ = OC(=O)C₆H₄PPh₂; HL³_{би} = OC{NH(CH₂)₂OH}C₆H₄PPh₂.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМ (O,P,N) ЛИГАНДОМ

Известна кристаллическая структура шести мономерных октаэдрических комплексов, содержащих тридентатный *бис*(хелатный) лиганд (O,P,N).

В каждом из этих соединений все три атома одновалентных тридентатно-хелатных (O,P,N) лигандов $L_{\text{три}}^m$ ($m = 3-5$) расположены на общей грани октаэдра атома Re (*fac*-изомер). *Транс*-позицию к кратносвязанному оксолиганду во всех шести структурах занимает фенольный атом кислорода лиганда $L_{\text{три}}^m$. При координации с атомом рения лигандов $L_{\text{три}}^m$ замыкаются два сочлененных по связи Re–N хелатных цикла, один из которых всегда шестичленный RePC_3N , а второй различается дентатностью (подробнее см. далее).

Строение комплексов $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^m)_2\text{Cl}_2]$ ($m = 3, 4$). Определена структура четырех соединений, содержащих однозарядные тридентатные *бис*(хелатные) лиганды (O,P,N). Во всех комплексах хлоро-лиганды расположены в *cis*-позициях друг к другу. Комплексные молекулы в трех из них – $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}_{\text{три}}^3)]$ (III) [16], $[\text{ReOCl}_2(L_{\text{три}}^3)]$ (IV) [16] (рис. 2) и $[\text{ReOCl}_2(L_{\text{три}}^3)] 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (V) [17] – имеют близкое строение. В комплексе III атом азота лиганда (2-дифенилфосфинопропиламинометил)фенолято $\text{OC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NH-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_2(\text{HL}_{\text{три}}^3)$ протонирован и sp^3 -гибридизован, в отличие от sp^2 -гибридизованного атома N лиганда 2-дифенилфосфинопропилиминометил)фенолято $\text{OC}_6\text{H}_4\text{-2-CH=N-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_2(L_{\text{три}}^3)$ в структуре IV, V с двойной связью N=C(1) . Длины связей в октаэдрах $\text{ReO}_2\text{NPCI}_2$ в трех структурах близки по длине, за одним исключением: связи $\text{Re-N}(L_{\text{три}}^3)$ в IV, V $2.111, 2.123 \pm 0.014 \text{ \AA}$ (в структуре V – две независимые молекулы) заметно короче, чем 2.224 \AA в III. Естественно, что двойная связь N=C(1) в IV, V $1.35(2) 1.305(20) \pm 0.005 \text{ \AA}$ существенно короче одинарной в III ($1.504(14) \text{ \AA}$), а углы ReNC1 в IV, V $127.5(11)^\circ, 126.9(13)^\circ \pm 2.1^\circ$ больше, чем в III ($111.8(6)^\circ$). При координации с атомом Re лиганды $L_{\text{три}}^3, \text{HL}_{\text{три}}^3$ формируют два шестичленных металлоцикла: RePC_3N и ReOC_3N . Отметим, что во всех трех структурах две независимые связи Re-Cl различаются по длине: Re-Cl(1) , *транс* к P, длиннее, чем Re-Cl(2) , *транс* к N (соответственно $2.438-2.454$ и $2.353-2.396 \text{ \AA}$), очевидно, из-за более сильного *транс*-влияния атома фосфора. Авторы [17] явно ошибочно приписывают разницу длины двух связей Re-Cl *транс*-эффекту более прочной связи Re-N .

В кристаллической структуре $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}_{\text{три}}^4)]$ (VI) [18] (рис. 2) лиганд 2-((2-дифенилфосфино)бензиламино)фенолято $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}^-$ (HL^4), координируясь с атомом рения, замыкает два металлоцикла (сопряженных по связи Re-N) – шестичленный RePC_3N и пятичленный ReOC_2N .

Строение комплексов $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^5)(L_{\text{би}}^n)]$ с бидентатно-хелатными лигандами (O,P). Определена кристаллическая структура двух соединений $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^5)(L_{\text{би}}^n)]$ [19], содержащих двухзарядный 2-(дифенилфосфинил)-N-(2-оксоэтил)бензамидный лиганд $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NC(=O)C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2(L_{\text{три}}^5)$. Соединения различаются бидентатно-хелатными (O,P) лигандами – однозарядный 2-(дифенилфосфинил)бензоато $\text{OC(=O)C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2(L_{\text{би}}^n)$ в структуре нейтрального комплекса с метанольным сольватом $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^5)(L_{\text{би}}^n)] \cdot \text{MeOH}$ (VII) и нейтральный 2-(2-(дифенилфосфинил)-N-(2-гидроксиэтил)бензамид $\text{OC}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2(\text{HL}_{\text{би}}^3)$ в катионном однозарядном комплексе с противоионом хлором $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^5)(\text{HL}_{\text{би}}^3)]\text{Cl}$ (VIII) (рис. 2). В обеих структурах комплексы имеют сходное строение. Лиганд $L_{\text{три}}^5$, имеющий в VII, VIII меридианальную (*mer*) геометрию, при координации с атомом Re замыкает сочлененные по связи Re-N шести- и пятичленный металлоциклы RePC_3N (A) и ReOC_2N (B). Бидентатно-хелатные лиганды $L_{\text{би}}^n$ в структуре VII, VIII образуют с атомами металла пятичленные хелатные циклы ReOC_3P (B). Структура VIII, содержащая две кристаллографические молекулы, определена с невысокой точностью, и ее геометрические параметры в [19] не обсуждаются. В структуре VII шестичленный металлоцикл A существенно неплоский; максимальное отклонение от средней плоскости ($\Delta_{\text{ср}}$) составляет 0.223 \AA . Пятичленный хелатный цикл B имеет конформацию N-конверта с отклонением атома азота от средней плоскости ReOC_2 ($\pm 0.022 \text{ \AA}$) на 0.179 \AA . Так же, как и A, металлоциклы B в обоих комплексах структуры VIII существенно неплоские ($\Delta_{\text{ср}} 0.341 \text{ \AA}$). В *транс*-позициях к оксолигандам в структуре VII, VIII, в отличие от структуры комплекса II, находятся атомы кислорода бидентатно-хелатных $L_{\text{би}}^n$ (а не тридентатно-хелатного $L_{\text{три}}^2$, как в II). При этом связи $\text{Re-O}(L_{\text{би}}^n)$ в VII, VIII ($2.100, 2.168 \text{ \AA}$) существенно длиннее, чем $\text{Re-O}(L_{\text{три}}^m)$ в I–VI ($1.943-2.047 \text{ \AA}$) (подробнее см. далее).

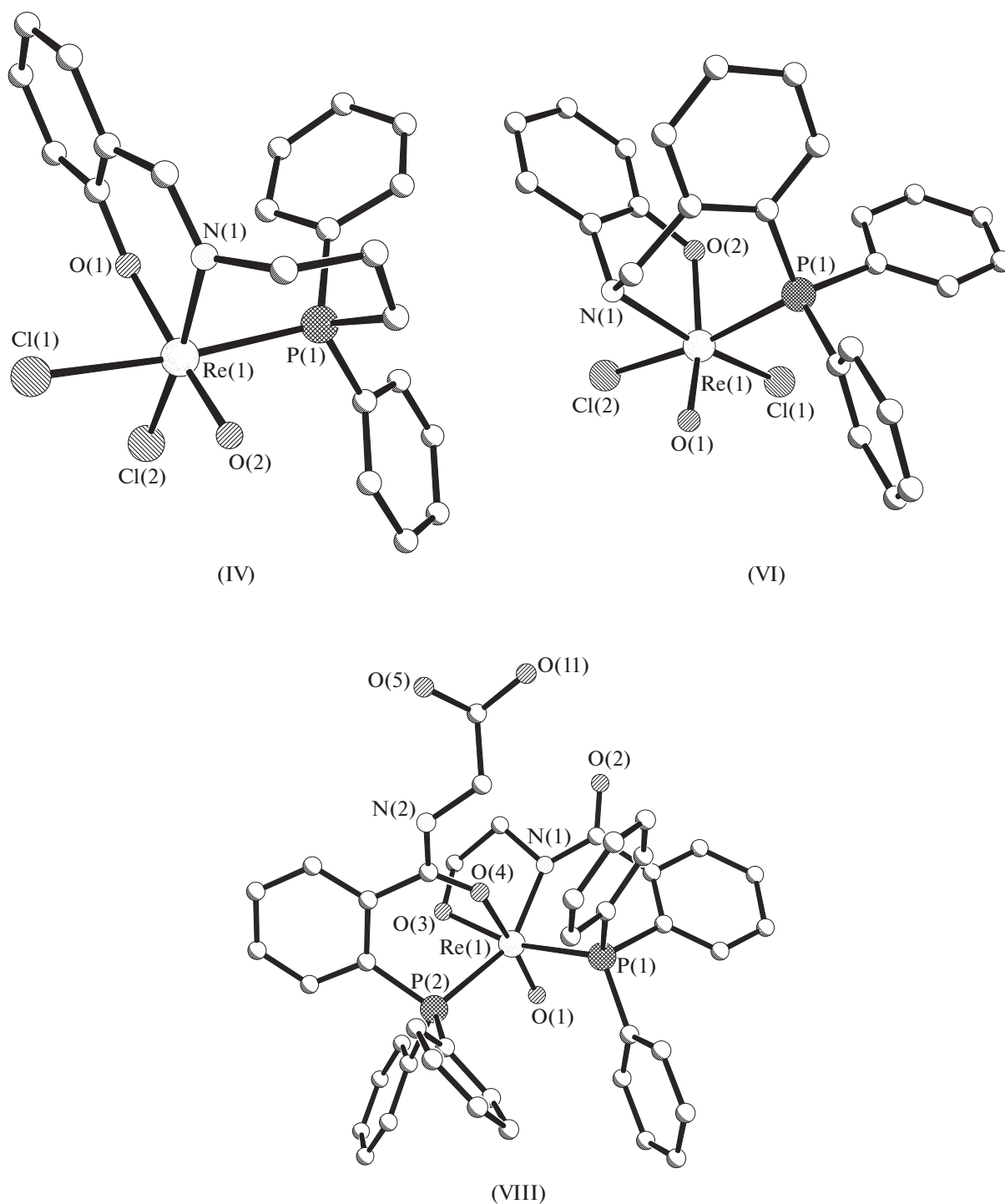


Рис. 2. Структура комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}^3_{\text{три}})\text{Cl}_2]$ (IV); $[\text{ReO}(\text{HL}^4_{\text{три}})\text{Cl}_2]$ (VI); $[\text{ReO}(\text{L}^5_{\text{три}})(\text{HL}^3_{\text{би}})]^+$ (VIII).

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ
МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ (V)
С ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ
ЛИГАНДАМИ (O,P,O И O,P,N)**

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

Остановимся на двух особенностях стереохимии октаэдрических монооксокомплексов металлов V–VII групп (в том числе рения).

1. Выбор *транс*-партнера (при наличии конкурирующих лигандов) определяется “принципом самосогласованности” [2]: в *транс*-положении к кратновязанному лиганду O(оксо) по преиму-

Таблица 2. Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V) с тридентатно-хелатными (O,P,O и N,P,O) лигандами

Параметр	Значение, Å*
Re–O(оксо)	1.667–1.702 {8} (1.682 ± 0.020)
Re–O(L ⁿ _{би}) _{транс}	2.100, 2.168 {2} (2.134 ± 0.034)
Re–O(L ^m _{три}) _{транс}	1.943–2.047 {6} (2.003 ± 0.060)
Re–O(L ^m _{три}) _{цис}	1.939–2.050 {4} (1.990 ± 0.060)
Δ{Re–O(L ^m _{три})}	0.028, –0.024 {2} (0.002 ± 0.026)
(Δ){Re–O(L ^m _{три})}	–0.097...–0.064 {4} (–0.082 ± 0.018)
(Δ){Re–O(L ⁿ _{би})}	0.149, 0.229 {2} (0.189 ± 0.040)
Re–N(L ^m _{три}) _{цис}	2.001–2.224 {6} (2.115 ± 0.109)
Re–Cl(транс к P)	2.424–2.454 {5} (2.437 ± 0.014)
Re–Cl(транс к N)	2.344–2.396 {4} (2.368 ± 0.028)
Δ{Re–Cl(транс к P–транс к N)}	0.042–0.101 {4} (0.072 ± 0.030)
Re–P(L ^m _{три})	2.391–2.483 {8} (2.440 ± 0.049)
Re–P(L ⁿ _{би})	2.428–2.459 {3} (2.442 ± 0.017)
Re–P(Ph ₃)	2.424 {1}

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

шеству располагается наименее поляризуемый нейтральный σ-донорный лиганд (атом), связь с которым легче ослабить, а не отрицательно заряженный (ацидо) лиганд (атом).

2. Связи Re–L, транс к O(оксо), удлиняются из-за СПТВ кратносвязанного оксолиганда.

Первое правило не реализуется во всех восьми обсуждаемых в данном обзоре комплексах: в соединениях I–VIII в транс-позициях к O(оксо) расположены ацидоатомы кислорода лигандов L_{три}, L_{би}. При этом связи Re–O(L^m_{три})_{транс} 1.943–2.047 Å в шести из восьми рассмотренных комплексов I–VI соизмеримы по длине со связями Re–O(L^m_{три})_{цис} в I, II, VII, VIII: 1.939–2.050 Å [а не длиннее, как Re–O(Lⁿ_{би})_{транс} в VII, VIII (на 0.149, 0.229 Å) и в большинстве монооксооктаэдрических комплексов d^2 -Re(V) вследствие СПТВ]. Этот факт, казалось бы, противоречит “принципу самосогласованности” [2]. Однако на самом деле расстояния Re–O(L_{три}) в транс-позициях к оксолигандам в соединениях I–VI можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они заметно меньше по длине Re–O(СТ) 2.04 Å [4]. В данном случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда O(оксо) и O(L)_{транс} повышенной кратности. Напомним, что

в диоксокомплексах d^2 -металлов V–VII групп два кратносвязанных лиганда всегда располагаются в транс-позициях друг к другу.

Отметим, что в комплексах III–VI два типа связей рений–хлор – в транс-позициях к атомам фосфора и азота лигандов L^m_{три} – существенно различаются по длине. Первые из них (Re–Cl(1) 2.424–2.454 Å, средн. 2.437 Å) заметно (в среднем на 0.069 Å) длиннее вторых (Re–Cl(2) 2.344–2.396 Å, средн. 2.368 Å).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор признателен А.В. Чуракову за предоставление выборки из КБСД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники, 1966. С. 126.
2. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1975. Т. 1. С. 1271.
3. Griffith F., Wicing C. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 379.
4. Порай-Кошиц М.А. // Изв. Югосл. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.

6. *Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 1975. V. 17. P. 1.
7. *Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С.* // *Успехи химии.* 1990. Т. 59. С. 86.
8. *Allen F.H.* // *Acta Crystallogr. B.* 2002. V. 58. P. 380.
9. *Sergienko V.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 14. P. 1757.
10. *Сергиенко В.С.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. V. 64.
11. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. V. 64. № 3. С. 260.
12. *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/S1063774514030171).
13. *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. P5. doi 10.1134/S1063774513010112).
14. *Cavell R.G., Hiltz R.W., Luo H., McDonald R.* // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. P. 897.
15. *Lao H., Setyawati I., Rettig S.J., Orvig C.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 2287.
16. *Banbery H.J., Hussain W., Hamor T.A. et al.* // *Polyhedron.* 1991. V. 10. P. 243.
17. *Banbery H.J., Hussain W., Hamor T.A. et al.* // *Dalton Trans.* 1990. P. 657.
18. *Barandov A., Abram U.* // *Polyhedron.* 2009. V. 28. P. 1355.
19. *Correia J.D., Domingos A., Paulo A., Santos I.* // *Dalton Trans.* 2000. P. 2477.