

УДК 548.73+546.94

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ(V) С АТОМАМИ КИСЛОРОДА ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫХ (O,N,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 13.11.2018 г.

После доработки 11.12.2018 г.

Принята к публикации 28.01.2019 г.

Рассмотрены особенности строения 31 моноядерного октаэдрического монооксокомплекса d^2 -Re(V) с тридентатно-хелатными (O,N,S) лигандами $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, $\text{L}_{\text{моно}} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{OPPh}_3, \text{PPh}_3$. Показано, что в 14 комплексах связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^m)_{\text{транс}}$, $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{би}}^n)_{\text{транс}}$, $\text{Re}-\text{O}(\text{OMe})$ соизмеримы по длине с аналогичными *цис*-связями (или короче последних). Это свидетельствует о наличии в вышеупомянутых структурах псевдодиоксогрупп ReO_2 с повышенной кратностью обеих расположенных в *транс*-положениях друг к другу связей $\text{Re}-\text{O}$. В структуре 12 соединений связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^m)_{\text{транс}}$, $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{би}}^n)_{\text{транс}}$, $\text{Re}-\text{O}(\text{OPPh}_3)$ заметно длиннее аналогичных *цис*-связей в соответствии со структурным проявлением *транс*-влияния кратносвязанного оксолиганда.

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

DOI: 10.1134/S0132344X19080073

Строение мономерных октаэдрических комплексов (МОК) d^0 -, d^2 -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратно-связанными лигандами O(оксо) подробно проанализировано в [1–7]. Для d^2 -Re(V) методом РСА определена кристаллическая структура более пятисот соединений (Кембриджский банк структурных данных (КБСД), версия 5.39, ноябрь 2017 г. [8]). Большинство из этих комплексов – МОК $\text{ReO}_{\text{оксо}}\text{O}(\text{L})_{\text{транс}}$ – 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 (метоксо-, этоксо-, пропоксо-), 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^- ($n = 1, 2$; 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], (O,O,O) [10], (O,S,O и S,O,S) [11], (O,P,O и O,P,N) [12], (O,N,N) [13] одно- и двузарядных лигандов, а также нейтральных кислородсодержащих лигандов

(молекул воды, фосфин- и арсиноксидных OER_3 (E = P, As; $\text{R}_3 = \text{Ph}_3, \text{PhEt}_2$), молекул OR' (ДМФ, $\text{R}''\text{OH}$ (R'' = Me, Et, Pr), $\text{L} = \text{O}^-(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCH}_2\text{NH}^+\text{Et}_2)$, $\text{O}^-(\text{NH}^+\text{C}_5\text{H}_4)$ в *транс*-позициях к кратно-связанным лигандам O(оксо). Опубликованы также обзорные статьи по особенностям строения МОК d^0 -Re(VII) [14] и d^0 -, d^2 -технеция(V, VII) [15].

Структурное проявление *транс*-влияния кратносвязанного лиганда O(оксо) (СПТВ) – удлинение противоположной связи $\text{Re}-\text{L}_{\text{транс}}$ – определяется 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 применяем 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 $\text{L}_{\text{транс}}$. За параметр $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ мы взяли величину 2.04 Å (как и в [4]).

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

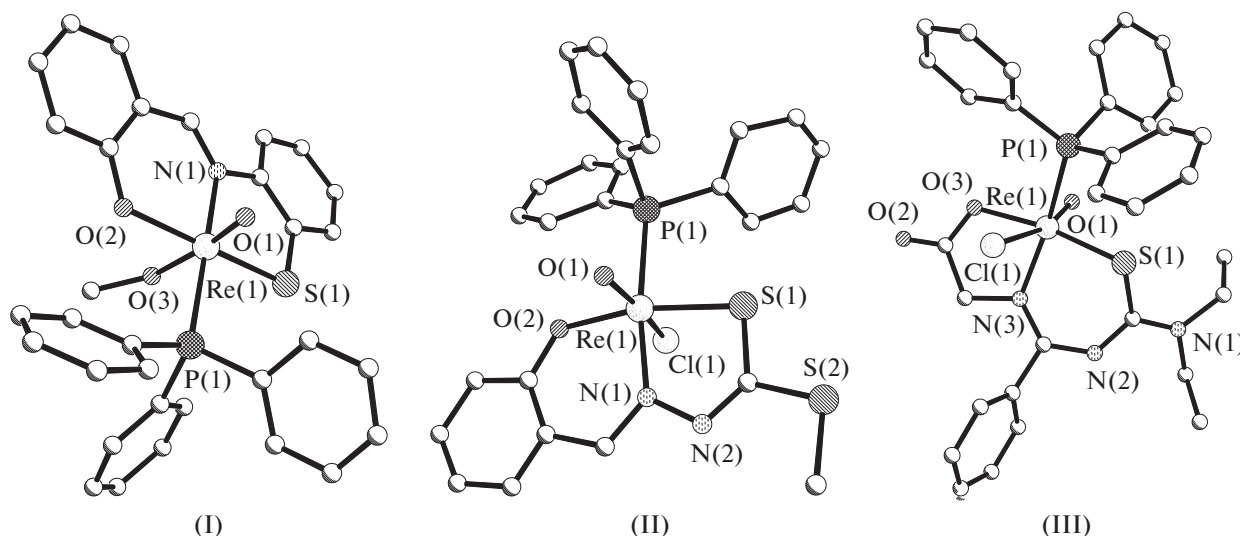


Рис. 1. Строение комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}^1_{\text{три}})(\text{OMe})(\text{PPh}_3)]$ (I), $[\text{ReO}(\text{L}^2_{\text{три}})(\text{OPPh}_3)\text{Cl}]$ (II), $[\text{ReO}(\text{L}^3_{\text{три}})\text{Cl}_2]$ (IV).

монодентатных или бидентатно-хелатный лиганды.

Основные длины связей в 31 структурно исследованных соединениях указанного выше типа приведены в табл. 1.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

$[\text{ReO}(\text{L}^m_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, С ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМ (O,N,S) И ДВУМЯ МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ, РАСПОЛОЖЕННЫМИ В *цис*-ПОЗИЦИЯХ ДРУГ К ДРУГУ

Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}^m_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ с двумя разными монодентатными лигандами. Известна кристаллическая структура четырех комплексов обсуждаемого в этом разделе типа, в котором присутствуют два разных монодентатных лиганда. Тридентатный *бис*(хелатный) двухзарядный (депротонированы атомы O и S) лиганд $(\text{L}^m_{\text{три}})^{2-}$ во всех случаях имеет меридианальную (*mer*) геометрию: атомы O и S расположены в *транс*-позиции друг к другу, атом N – в *цис*-положении к ним. Лиганды $(\text{L}^m_{\text{три}})^{2-}$ соединены по связям Re–N с образованием четырех разных пар пяти- и шестичленных циклов (подробнее см. далее).

В комплексе $[\text{ReO}(\text{L}^1_{\text{три}})(\text{OMe})(\text{PPh}_3)]$ (I, рис. 1), где $\text{L}^1_{\text{три}}$ – салицилальдегид-2-сульфониланилато, $(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}$, дианионный лиганд $\text{L}^1_{\text{три}}$, координируя атом рения, формирует пяти- и шестичленные металлоциклы ReN_2CS_2 и ReNC_3O [16]. Две независимые комплексные молекулы имеют сходное строение. Расположенная в

транс-позиции к Re–O(оксо) связь Re–O(OMe) с монодентатным однозарядным метоксолигандом $(1.901(9) \pm 0.004 \text{ \AA})$ укорочена в среднем на 0.139 \AA по сравнению со стандартной связью Re–O(CT) 2.04 \AA . Авторы [16] отмечают достаточно длинные связи Re–O, Re–N, Re–S с атомом лиганда $\text{L}^1_{\text{моно}}$, соответственно, 2.137 ± 0.023 , 2.14 ± 0.01 , $2.309 \pm 0.003 \text{ \AA}$ вследствие стерического напряжения.

В структуре $[\text{ReO}(\text{L}^2_{\text{три}})(\text{OPPh}_3)\text{Cl}]$ (II, рис. 1), где $\text{L}^2_{\text{три}}$ – основание Шиффа, S'-метил-3-(салицилиден)дитиокарбазато, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NN}=\text{C}(\text{SMe})\text{S}$, в *транс*-позиции к оксолиганду расположен атом O(OPPh₃) нейтрального трифенилфосфиноксидного лиганда [17]. Связь с последним удлинена до 2.145 \AA вследствие СПТВ кратно-связанного оксолиганда. Связь Re–O(OPPh₃) в II существенно длиннее аналогичных связей в соединениях $[\text{ReOX}_3(\text{PR}_3)(\text{OPR}_3)]$ (X = Cl, Br) $2.053\text{--}2.082 \text{ \AA}$ (на пример, [18]). Атом Re смещен из экваториальной плоскости SNOCl к оксолиганду; $\Delta_{\text{Re}} = 0.31 \text{ \AA}$.

В структуре комплекса $[\text{ReO}(\text{L}^2_{\text{три}})\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) *транс*-позицию к оксолиганду занимает атом хлора [17]. Связь Re–Cl_{транс} 2.403 \AA , удлиненная вследствие СПТВ, увеличена на 0.048 \AA по сравнению со связью Re–Cl_{цис} в комплексе II. Параметр Δ_{Re} в структуре III составляет 0.20 \AA .

Лиганд $\text{L}^2_{\text{три}}$ в обеих структурах II, III при координации с рением замыкает пяти- и шестичленный металлоциклы ReN_2CS и ReNC_3O . Пятичленный цикл в структуре III имеет конформацию *твист*-конверта с торсионными углами в интервале $-8.1^\circ \dots +10.9^\circ$. Авторы [17] отмечают тот факт, что

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

Комплекс	Re=O	Re–L _{цис}	Re–L _{транс}	Δ, (Δ)**	Литература
[ReO(L ¹ _{три})(OMe)(PPh ₃)] (I)	1.707(8)	2.114(9) O(L ¹ _{три}) 2.13(1) N(L ¹ _{три}) 2.306(4) S(L ¹ _{три}) 2.473(4) P(PPh ₃)	1.904(9) O(OMe)	(–0.136)	[16]
[ReO(L ² _{три})(OPPh ₃)Cl] (II)	1.666(7)	2.180(6) O(L ² _{три}) 2.051(10) N(L ² _{три}) 2.372(4) S(L ² _{три}) 2.355(3) Cl	2.145(11) O(OPPh ₃)	(0.105)	[17]
[ReO(L ² _{три})Cl(PPh ₃)] · H ₂ O (III)	1.70(1)	1.99(1) O(L ² _{три}) 1.99(2) N(L ² _{три}) 2.268(5) S(L ² _{три}) 2.450(6) P(Ph ₃)	2.403(1) Cl	(0.048) Cl	[17]
[ReO(L ³ _{три})Cl(PPh ₃)] · · 0.25CH ₃ CN · 0.125H ₂ O (IV)	1.682(7) ± 0.002	2.052(8) ± 0.017 O(L ³ _{три}) 2.041(9) ± 0.001 N(L ³ _{три}) 2.328(3) ± 0.003 S(L ³ _{три}) 2.484(3) ± 0.008 P(Ph ₃)	2.444(3) ± 0.001 Cl	(0.089) Cl	[19]
[ReO(L ⁴ _{три})Cl ₂] · 2OC ₄ H ₈ (V)	1.692(2)	2.235(2) N(L ⁴ _{три}) 2.421(1) S(L ⁴ _{три}) 2.390(1) ± 0.020 Cl	1.913(2) O(L ⁴ _{три})	(–0.127)	[20]
[ReO(D,L-L ⁵ _{три})Cl ₂] монокл. (VI)	1.663(5) ± 0.005	2.147(5) ± 0.001 N(L ⁵ _{три}) 2.415(2) ± 0.015 S(L ⁵ _{три}) 2.349(2) ± 0.028 Cl	2.059(4) ± 0.003 O(L ⁵ _{три})	(0.019)	[21]
[ReO(D-L ⁵ _{три})Cl ₂] ромб. (VII)	1.673(4)	2.100(5) N(L ⁵ _{три}) 2.421(2) S(L ⁵ _{три}) 2.359(2) ± 0.023 Cl	2.049(5) O(L ⁵ _{три})	(0.009)	[21]
[ReO(D,L-L ⁵ _{три})Br ₂] · 0.5MeOH (VIII)	1.65(1) ± 0.01	2.17(1) ± 0.01 N(L ⁵ _{три}) 2.426(4) ± 0.006 S(L ⁵ _{три}) 2.509(2) ± 0.007 Br	2.06(1) ± 0.01 O(L ⁶ _{три})	(0.02)	[21]
[ReO(D,L-L ⁵ _{три})Br ₂] · 0.5H ₂ O (IX)	1.662(8) ± 0.005	2.146(8) ± 0.009 N(L ⁵ _{три}) 2.432(3) ± 0.001 S(L ⁵ _{три}) 2.495(1) ± 0.007 Br	2.066(7) ± 0.002 O(L ⁵ _{три})	(0.026)	[21]

Таблица 1. Продолжение

Комплекс	Re=O	Re–L _{цис}	Re–L _{транс}	Δ, (Δ)**	Литература
[ReO(L ⁶ _{три})Cl ₂] (X)	1.696(3)	2.082(6) N(L ⁶ _{три}) 2.450(1) S(L ⁶ _{три}) 2.39(1) ± 0.02 Cl	1.911(3) O(L ⁶ _{три})	(–129)	[22]
[ReO(L ⁶ _{три})Br ₂] (XI)	1.699(4)	2.095(4) N(L ⁶ _{три}) 2.456(1) S(L ⁶ _{три}) 2.5232(6) ± 0.092 Br	1.935(4) O(L ⁶ _{три})	(–0.105)	[23]
[ReO(L ¹ _{три})(L ¹ _{би})] (XII)	1.700(3)	2.076(3) O(L ¹ _{три}) 2.050(4) N(L ¹ _{три}) 2.312(1) S(L ¹ _{три}) 2.140(4) N(L ¹ _{три})	1.989(3) O(L ¹ _{би})	(–0.051) (–0.087)***	[16]
[ReO(L ⁷ _{три})(L ² _{би})] (XIII)	1.680(5)	2.029(5) O(L ⁷ _{три}) 1.989(5) N(L ⁷ _{три}) 2.348(2) S(L ⁷ _{три}) 2.189(6) N(L ² _{би})	2.120(5) O(L ² _{би})	(0.080) (0.091)***	[27]
[ReO(L ⁶ _{три})(L ³ _{би})]Cl · 2H ₂ O (XIV)	1.698(3)	2.106(3) N(L ⁶ _{три}) 2.475(1) S(L ⁶ _{три}) 1.960(3) O(L ³ _{би}) 2.087(3) N(L ³ _{би})	1.946(3) O(L ⁶ _{три})	(–0.094) (–0.016)***	[23]
{N(CH ₂) ₂ Et}[ReO(L ⁸ _{три})(L ⁴ _{би})] (XV)	1.692(5)	2.007(5) N(L ⁸ _{три}) 2.294(2) S(L ⁸ _{три}) 2.076(5) O(L ⁴ _{би}) 2.435(2) P(L ⁴ _{би})	2.126(4) O(L ⁸ _{три})	(0.086) (0.050)***	[28]
[ReO(L ¹ _{три})(L ⁴ _{би})] (XVI)	1.696(3)	2.094(3) O(L ¹ _{три}) 2.102(4) N(L ¹ _{три}) 2.310(1) S(L ¹ _{три}) 2.430(1) P(L ⁴ _{би})	2.047(3) O(L ⁴ _{би})	(0.007) (–0.047)***	[29]

Таблица 1. Продолжение

Комплекс	Re=O	Re–L _{цис}	Re–L _{транс}	Δ , (Δ)**	Литература
[ReO(L _{три} ⁹)(L _{би} ⁵)] (XVII)	1.659(7)	2.043(5) O(L _{три} ⁹) 2.041(7) N(L _{три} ⁹) 2.313(2) S(L _{три} ⁹) 2.391(2) S(L _{би} ⁵)	2.249(5) O(L _{би} ⁵)	(0.209) (0.206)***	[30]
[ReO(L _{три} ⁹)(L _{би} ⁶)] (XVIII)	1.644(8)	2.052(7) O(L _{три} ⁹) 2.020(9) N(L _{три} ⁹) 2.327(3) S(L _{три} ⁹) 2.403(3) S(L _{би} ⁶)	2.204(7) O(L _{би} ⁶)	(0.144) (0.152)***	[30]
[ReO(L _{три} ¹⁰)(L _{би} ⁵)] (XIX)	1.662(4)	1.968(5) O(L _{три} ¹⁰) 2.009(6) N(L _{три} ¹⁰) 2.360(2) S(L _{три} ¹⁰) 2.399(2) S(L _{би} ⁵)	2.196(4) O(L _{би} ⁵)	(0.156) (0.208)***	[31]
[ReO(L _{три} ¹⁰)(L _{би} ⁶)] (XX)	1.681(2)	1.996(2) O(L _{три} ¹⁰) 2.028(2) N(L _{три} ¹⁰) 2.354(1) S(L _{три} ¹⁰) 2.408(1) S(L _{би} ⁶)	2.158(2) O(L _{би} ⁶)	(0.118) (0.162)***	[31]
[ReO(L _{три} ¹¹)(L _{би} ⁷)] (XXI)	1.686(5)	2.125(6) N(L _{три} ¹¹) 2.333(2) S(L _{три} ¹¹) 2.227(4) N(L _{би} ⁷) 2.322(2) S(L _{би} ⁷)	2.034(5) O(L _{три} ¹¹)	(–0.006)	[32]
[ReO(L _{три} ¹²)(L _{би} ⁸)] (XXII)	1.692(4)	2.078(5) N(L _{три} ¹²) 2.311(2) S(L _{три} ¹²) 2.219(4) N(L _{би} ⁸) 2.331(3) S(L _{би} ⁸)	2.084(4) O(L _{три} ¹²)	(0.044)	[32]
[ReO(L _{три} ¹³)(L _{би} ⁹)] (XXIII)	1.687(6)	2.214(7) N(L _{три} ¹³) 2.296(2) S(L _{три} ¹³) 2.186(6) N(L _{би} ⁹) 2.286(2) S(L _{би} ⁹)	2.184(6) O(L _{три} ¹³)	(0.146)	[34]

Таблица 1. Продолжение

Комплекс	Re=O	Re–L _{цис}	Re–L _{транс}	Δ, (Δ)**	Литература
[ReO(L _{три} ¹³)(L _{би} ⁹)] (XXIV)	1.663(5)	2.194(6) N(L _{три} ¹³) 2.300(2) S(L _{три} ¹³) 2.162(6) N(L _{би} ¹⁰) 2.280(2) S(L _{би} ¹⁰)	2.179(4) O(L _{три} ¹³)	(0.139)	[34]
[ReO(L _{три} ¹⁴)(L _{би} ¹¹)] (XXV)	1.670(4)	2.202(5) N(L _{три} ¹⁴) 2.305(1) S(L _{три} ¹⁴) 2.158(4) N(L _{би} ¹¹) 2.290(1) S(L _{би} ¹¹)	2.159(4) O(L _{три} ¹⁴)	(0.119)	[36]
[ReO(L _{три} ¹⁴)(L _{би} ^{11a})] (XXVI)	1.660	2.200 N(L _{три} ¹⁴) 2.286 S(L _{три} ¹⁴) 2.180 N(L _{би} ^{11a}) 2.284 S(L _{би} ^{11a})	2.150 O(L _{три} ¹⁴)	(0.110)	[36]
[ReO(L _{три} ¹³)(L _{би} ¹²)] (XXVII)	1.680(6)	2.189(6) N(L _{три} ¹³) 2.305(3) S(L _{три} ¹³) 2.171(7) N(L _{би} ¹²) 2.291(2) S(L _{би} ¹²)	2.177(5) O(L _{три} ¹³)	(0.137)	[37]
[ReO(L _{три} ¹⁵)(L _{би} ¹³)] (XXVIII)	1.664(5)	2.130(5) N(L _{три} ¹⁵) 2.337(2) S(L _{три} ¹⁵) 2.162(6) N(L _{би} ¹³) 2.321(2) S(L _{би} ¹³)	2.005(5) O(L _{три} ¹⁵)	(–0.035)	[38]
[ReO(L _{три} ¹⁶)(L _{би} ¹⁴)] · (Py) (XXIXa)	1.690(6)	2.049(6) O(L _{три} ¹⁶) 1.973(6) N(L _{три} ¹⁶) 2.308(2) S(L _{три} ¹⁶) 2.146(7) N(L _{би} ¹⁴)	2.267(7) N(L _{би} ¹⁴)	0.121 N _{би}	[39]
[ReO(L _{три} ¹⁶)(L _{би} ¹⁴)] · (имино) (XXIXб)	1.678(6)	2.048(5) O(L _{три} ¹⁶) 1.977(6) N(L _{три} ¹⁶) 2.304(2) S(L _{три} ¹⁶) 2.180(7) N(L _{би} ¹⁴)	2.261(6) N(L _{би} ¹⁴)	0.081 N _{би}	[39]

Таблица 1. Окончание

Комплекс	Re=O	Re-L _{цис}	Re-L _{транс}	Δ, (Δ)**	Литература
[ReO(L ¹⁶ _{три})(L ¹⁵ _{би})] (XXX)	1.670(5)	2.058(5) O(L ¹⁶ _{три}) 1.967(6) N(L ¹⁶ _{три}) 2.299(2) S(L ¹⁶ _{три}) 2.127(6) N(L ¹⁵ _{би})	2.281(6) N(L ¹⁵ _{би})	0.154 N _{би}	[39]
[ReO(L ¹⁷ _{три})(L ¹⁶ _{би})] (XXXI)	1.702(5)	2.086(4) O(L ¹⁷ _{три}) 1.914(5) N(L ¹⁷ _{три}) 2.295(2) S(L ¹⁷ _{три}) 2.201(5) N(L ¹⁶ _{би})	2.266(5) N(L ¹⁶ _{би})	0.065 N _{би}	[40]

* L¹_{три} = OC₆H₄CH=NC₆H₄S; L²_{три} = OC₆H₄CH=NN=C(SMe)S; L³_{три} = OC(=O)CH₂NC(Ph)N=C(NEt₂)S; L⁴_{три} = OC₆H₂ · *mpem*-Bu₂CH₂N(Me)(CH₂)₂SEt; L⁵_{три} = OC(=O)C(NH₂)(CH₂)₂SMe; L⁶_{три} = O(CH₂)₂SCH₂{CN(Me)CH₂}₂N; L⁷_{три} = OC₆H₄NC(Ph)NC(NEt₂)S; L⁸_{три} = OC(=O)CH₂NC(=O)C(Me)S; L⁹_{три} = OC(Ph)=NN=C(Ph)N=C(NEt₂)CS; L¹⁰_{три} = OC₆H₅N=C(Ph)N=C(NEt₂)S; L¹¹_{три} = OC₆H₄C(H)=NN=C(Ph)S; L¹²_{три} = OC(Ph)=C(H)C(Me)=NN=C(Ph)S; L¹³_{три} = OC(=O)C(NH₂)C(Me₂)S; L¹⁴_{три} = OC(=O)CH(NH₂)CH₂S; L¹⁵_{три} = OC₆H₄C=NNH=C(SMe)S; L¹⁶_{три} = OC(=O)CH₂NC(=O)CH₂S; L¹⁷_{три} = OC(=O)CH₂N(CH₂)₂S; L¹_{би} = OC₆H₄C=NC₆H₄S; L²_{би} = OC(=O)CH₂NH₂; L³_{би} = OCH₂CN(Me)(CH₂)₂N; L⁴_{би} = OC₆H₄PPh₂; L⁵_{би} = O=C(Ph)N=C(NPh₂)S; L⁶_{би} = O=C(Ph)N=C(NC₄OH₄)S; L⁷_{би} = HOC₆H₄C(H)=NN=C(Ph)S; L⁸_{би} = O=C(Ph)CH₂C(Me)=NN=C(Ph)S; L⁹_{би} = SC(Me₂)C(COOH)NH₂; L¹⁰_{би} = SC(Me₂)C{C(OOMe)NH₂}₂; L¹¹_{би} = SCH₂CH(NH₂)C(=O)OMe; L¹²_{би} = S(CH₂)NH₂; L¹³_{би} = HOC₆H₄C=NNH=C(SMe)S; L^m_{би} = NC₆H₄CH=NR, R = Ph (m = 14), N(CH₂)₃-NC₄NH₄-C₆H₄(MeO) (m = 15); L¹⁶_{би} = (NC₅H₄)₂.

** По умолчанию параметры Δ, (Δ) относятся к связям Re–O; (Δ) = (Re–O_{транс}) – (Re–O(CT)).

*** (Δ) = {Re–O(L^m_{три}) – Re–O(Lⁿ_{би})} или {Re–O(Lⁿ_{би}) – Re–O(L^m_{три})}.

все три связи с донорными атомами двухзарядного лиганда L²_{три} (депротонированными O и нейтрального N) в структуре II существенно длиннее, чем в III (Re–O 2.18 и 1.99, Re–N 2.05 и 1.99, Re–S 2.372 и 2.268 Å).

В структуре [ReO(L³_{три})Cl(PPh₃)] · 0.25 MeCN · 0.125H₂O (IV, рис. 1), где L³_{три} – двухзарядный лиганд N(((диэтиламино)(сульфанил)метил)амино)(фенил)метил)глицината, тиомочевинное производное α-аминокислоты, OC(=O)CH₂N=C(Ph)N=C(NEt₂)S, так же как и в комплексе II, в *транс*-позиции к оксолиганду расположен атом хлора [19]. Связь Re–Cl_{транс} 2.444 ± 0.001 Å в структуре III удлинена вследствие СПТВ кратно-связанного оксолиганда еще в большей степени, чем в II (Δ = 0.089 Å). В структуре III есть две независимые молекулы сходного строения. При координации лиганда L³_{три} с ато-

мом металла замыкаются пяти- и шестичленный металлоциклы ReNC₂O и ReSCNCN.

Строение комплексов [ReO(L^m_{три})(Hal)₂] (Hal = Cl, Br). Известна структура семи комплексов приведенной в заголовке этой главы общей формулы. В отличие от четырех вышеописанных комплексов [ReO(L^m_{три})(L_{моно})₂] с двумя разными монодентатными лигандами, в этих соединениях однозарядные лиганды (L^m_{три})[–] имеют *fac*-геометрию (а не *mer*) с *цис*-расположением донорных атомов O, N, S. Во всех семи комплексах *транс*-позиции к O(оксо) занимают атомы O(L^m_{три}).

В соединениях V–IX два разных металлоцикла в лиганде L^m_{три} сочленены по связям Re–N, в X, XI – по связям Re–S.

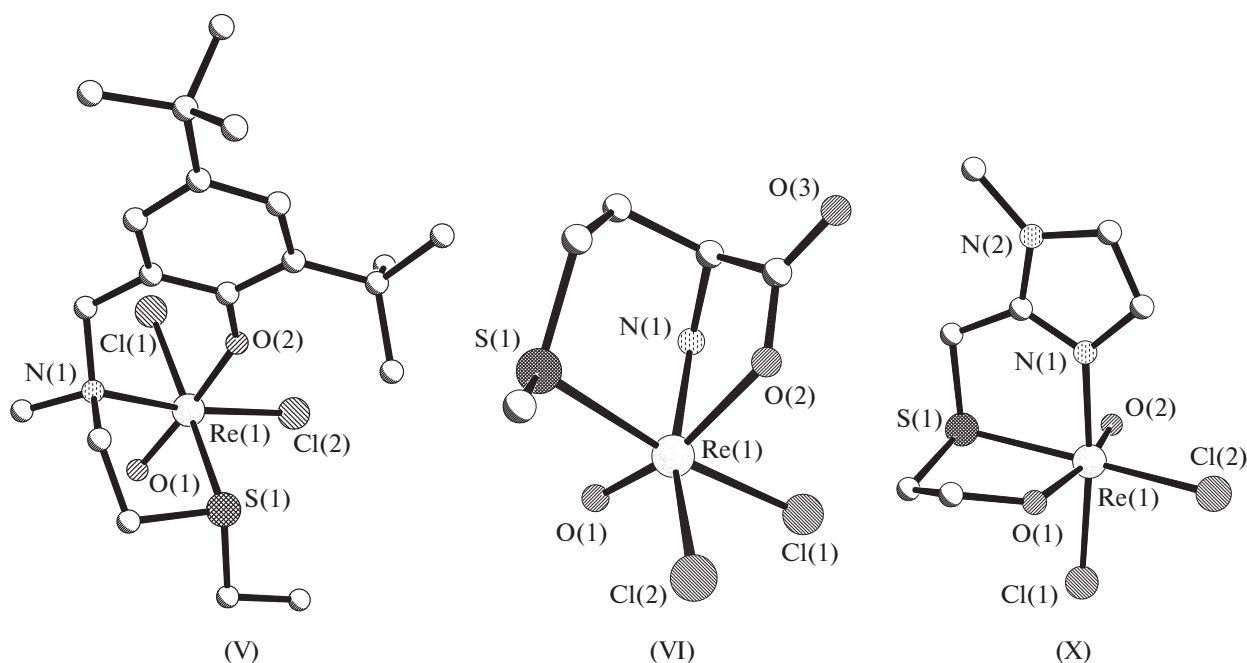


Рис. 2. Структура комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^4)\text{Cl}_2] \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ (V), $[\text{ReO}(\text{D,L-L}_{\text{три}}^5)\text{Cl}_2]$ монокл. (VI), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^6)\text{Cl}_2]$ (X).

В $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^4)\text{Cl}_2] \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ (V, рис. 2) при координации лиганда $(\text{L}_{\text{три}}^4)^{2-}$, 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-(этилсульфанил)этил(метил)(аминометил)фенолято, $\text{OC}_6\text{H}_2\text{-трет-Bu-CH}_2\text{N(Me)(CH}_2)_2\text{SEt}$, с атомом рения замыкаются пяти- и шестичленные циклы ReNC_2S и ReNC_3O [20]. Первый из них имеет конформацию конверта с отклонением одного из атомов C от плоскости четырех атомов ReNCS на 0.734 Å.

В четырех соединениях с общей формулой $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^5)(\text{Hal})_2]$, где Hal – Cl (VI монокл., рис. 2) и (VII ромб.); Br (VIII, сольват 2 : 1 с MeOH или IX, гидрат 2 : 1 с H_2O), лиганд $\text{L}_{\text{три}}^5$ = метионинато, $\text{OC(=O)(CN}_2\text{)(CH}_2)_2\text{SMe}$, реализуется в двух разных диастереомерах: D,L в структуре VI, VIII, IX и D в структуре VII [21]. В первом случае имеет место *суп*-изомер (связь S–C(Me) – по одну сторону связи Re=O(оксо)), во втором – изомер *анти* (связь S–C(Me) отклонена от связи Re=O(оксо)). В изомерах D,L имеет место хиральность $S_R C_R$ и $S_S C_S$ атома серы и центрального атома углерода аминокислоты, а в D-форме реализуется только энантиомер $S_R C_R$. Во всех независимых молекулах описываемых комплексов (в трех в структуре VI, по две в VIII, IX и одной в VII) при координации лиганда $\text{L}_{\text{три}}^5$ с атомом рения замыкаются по связям Re-N пяти- и шестичленные металлоциклы ReNC_2O (A) и ReNC_3S (B). В структуре VII в трех D-молекулах пятичленные хелатные

циклы A имеют конформацию конверта со средним отклонением одного из атомов C от плоскости остальных четырех атомов на 0.52 Å. Во всех шестичленных металлоциклах B молекул D, имеющих конформацию кресла, два атома (Re,C; S,C; N, C) отклоняются от плоскости остальных четырех атомов в разные стороны на 0.59–1.20 Å. Во всех D,L-молекулах комплексов VI, VIII, IX оба хиральных цикла имеют иную конфигурацию, чем металлоциклы молекул D структуры VII: полукресла в кольцах A и ванны в B с отклонением атомов N и одного из атомов C в одну сторону от плоскости примерно копланарных с точностью $\pm 0.12\text{--}0.20$ Å атомов ReSOC на 0.71–0.86 Å). Параметр Δ_{Re} в комплексах VI–IX лежит в интервале 0.24–0.30 Å. Отметим, что во всех шести соединениях две связи Re-Hal неравноценны по длине: Re-Hal(1) в *транс*-позиции к Re-S систематически длиннее, чем Re-Hal(2) , *транс* к Re-N : в VI, VII Re-Cl(1) 2.361 \pm 0.016, 2.378; Re-Cl(2) 2.341 \pm 0.003, 2.333 Å; в VIII, IX Re-Br(1) 2.509 \pm 0.007, 2.507 \pm 0.001; Re-Br(2) 2.486 \pm 0.005, 2.485 \pm 0.004 Å.

В близких по строению кристаллах двух комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^6)(\text{Hal})_2]$, где Hal – Cl (X, рис. 2) [22] и Br (XI) [23], лиганд $(\text{L}_{\text{три}}^6)^-$, [2-(2-оксиэтилтиометил)-1-метилимидазол $\text{O(CH}_2)_2\text{-SCH}_2\text{[CN(Me)(CH}_2)_2\text{N}]}$], координируясь с атомом металла, замыкает по связям Re-S два пятичленных металлоцикла ReNC_2S и ReOC_2S . Имидазольные кольца N_2C_3 плоские, что типично для

ароматических систем. Связи Re–Hal(1) в *транс*-позициях к Re–N длиннее, чем Re–Hal(2), *транс* к Re–S (Re–Cl(1) 2.41, Re–Cl(2) 2.37 Å в X; Re–Br(1) 2.5324, Re–Br(2) 2.5140 Å в XI), по мнению авторов [22], из-за большего *транс*-влияния Im-цикла, чем атома S. Параметры Δ_{Re} в структуре X и XI составляют 0.152 и 0.185 Å. Связи Re–O(1) ($L_{\text{три}}^6$) в *транс*-положениях к O(оксо) (1.911 и 1.935 Å, соответственно, в X и XI) несколько длиннее связей Re–O(этоксид) 1.880–1.896 Å [24] и заметно короче одинарных связей Re–O 2.00–2.08 Å [25, 26]. Частично двойной характер связей Re–O(1) ($L_{\text{три}}^6$) в структуре X, XI подтверждается величиной углов ReO(1)C 129.6° в X и 127.6° в XI, превосходящих стандартное значение 120° и включающих внутримолекулярные несвязывающие контакты.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^m)(L_{\text{би}}^n)]$ С БИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ (O,N; O,P; O,S; N,S; N,N) ЛИГАНДАМИ $L_{\text{би}}^n$

Рассмотрены особенности строения монооктаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^m)(L_{\text{би}}^n)]$, содержащих тридентатный (O,N,S) бис(хелатный) лиганд $L_{\text{три}}^m$ и бидентатно-хелатный (X,Y; X = O, N; Y = N, P, S) лиганд $L_{\text{би}}^n$. В *транс*-позициях к оксолигандам расположены ацидоатомы кислорода лигандов $L_{\text{три}}^m$ или $L_{\text{би}}^n$. Все комплексы имеют типичную координацию 3 + 2 с основой ReO^{3+} .

Строение комплексов $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^m)(L_{\text{би}}^n)]$ с бидентатно-хелатными (O,N) лигандами $L_{\text{би}}^n$. Известна структура трех комплексов указанного состава.

Тридентатные бис(хелатные) лиганды $L_{\text{три}}^m$ двухзарядные (депротонированы атомы O и S), бидентатные – однозарядные (депротонирован атом O).

Два комплекса – $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^1)(L_{\text{би}}^1)]$ (XII) [16] и $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^7)(L_{\text{би}}^2)]$ (XIII) [27] – имеют *mer*-конфигурацию, а в *транс*-позициях к O(оксо) расположены атомы кислорода не тридентатных бис(хелатных) (O,N,S) лигандов $L_{\text{три}}^m$, а бидентатно-хелатных (O,N) (рис. 3). В структуре XII бидентатно-хелатный лиганд $L_{\text{би}}^1$, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}$, реализуется в окисленной 2-(2-гидроксибензил)бензотиазольной форме с sp^2 -гибридизованным атомом N(3). Отметим, что в этом комплексе связь Re–O(3) ($L_{\text{би}}^1$)_{транс} 1.989 Å существенно (на 0.087 Å) короче экваториальной свя-

зи Re–O(2) ($L_{\text{три}}^1$)_{цис}, а связь Re–N(3) ($L_{\text{би}}^1$), наоборот, на 0.090 Å длиннее, чем Re–N(1) ($L_{\text{три}}^1$) (две связи Re–N – в *транс*-позициях друг к другу). В структуре XIII ($L_{\text{три}}^7 = \text{N}'$ -диэтилкарбамотиоил)-N-(2-оксифенилбензилкарбоксимидат, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{NEt}_2)\text{S}$; $L_{\text{би}}^2 =$ глицилато, $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NH}_2$) связь Re–N(4) ($L_{\text{би}}^2$), как и в XII, длиннее (на 0.200 Å), чем Re–N(2) ($L_{\text{три}}^7$) (2.189 и 1.989 Å), но связь Re–O(3) ($L_{\text{би}}^2$)_{транс} 2.120 Å, как обычно, не короче, а длиннее на 0.091 Å, чем Re–O(4) ($L_{\text{три}}^1$)_{цис} 2.029 Å. В обоих комплексах при координации лигандов $L_{\text{три}}^m$ с рением формируются сочлененные по связям R–N пяти- и шестичленный металлоциклы: ReNC_2S и ReNC_3O в XII; ReNC_2O и ReNCNCS в XIII.

В комплексе $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^6)(L_{\text{би}}^3)]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIV, рис. 3), где ($L_{\text{би}}^3$)[–] – 2-(оксиметил)-1-(метилимидазол), $\text{OCH}_2\text{CN}(\text{Me})(\text{CH})_2\text{N}$, в отличие от XII, XIII, имеет граневую, *fac* (а не меридианальную, *mer*) геометрию; 5-членные хелатные циклы ReSC_2O , ReSC_2N в лиганде $L_{\text{три}}^6$ сочленены по связи Re–S (а не Re–N); лиганд $L_{\text{три}}^6$ одно-, а не двухзарядный [23]. Параметр $\Delta = 0.170$ Å. Im-цикл не строго плоский; торсионные углы C–N(4)–C–C и N(3)–C–C–N(4), соответственно, 0.1° и –0.6°. Фрагмент N(3)–C–N(4) делокализован; длина связей N–C 1.337 ± 0.002 Å. Авторы [23] отмечают нетипичность того, что связь Re–O(1)_{транс} 1.946 Å не длиннее, а несколько короче (на 0.014 Å), чем Re–O(2)_{цис} 1.960 Å.

Строение комплексов $[\text{ReO}(L_{\text{три}}^m)(L_{\text{би}}^4)]$ с бидентатно-хелатными (O,P) лигандами. В обоих структурах соединений данного типа лиганды $L_{\text{три}}^m$ содержат сочлененные по связям Re–N пятичленные металлоциклы ReNC_2S , а также пятичленный хелатный цикл ReNC_2O в XV и шестичленный ReNC_3O в XVI. Лиганд $L_{\text{три}}^8$ имеет *fac*-геометрию.

В структуре $\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Et})_4\}[\text{ReO}(L_{\text{три}}^8)(L_{\text{би}}^4)]$ (XV, рис. 4), где ($L_{\text{три}}^8$)^{3–} – тиопропин, $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{S}$, в трехзарядном лиганде $L_{\text{три}}^8$ анионного комплекса в находящейся в *транс*-положении к связи Re=O(1) связь Re–O(3) ($L_{\text{три}}^8$) 2.126 Å на 0.050 Å длиннее связи Re–

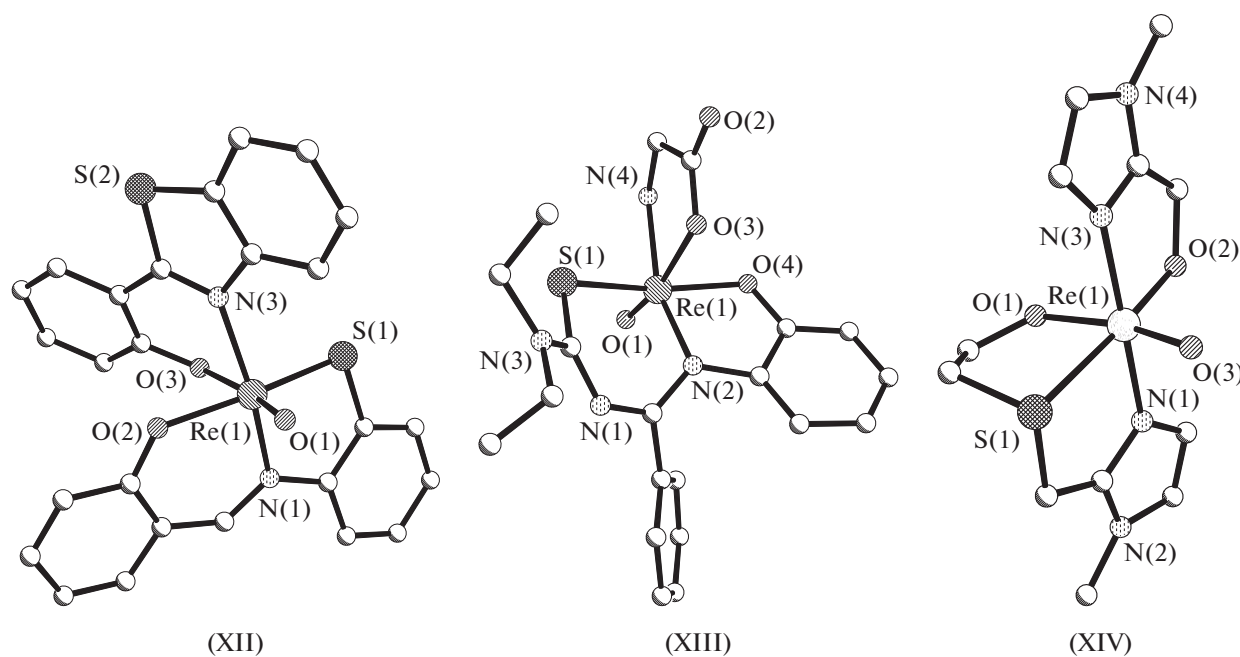


Рис. 3. Строение комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^1)]$ (XII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^7)(\text{L}_{\text{би}}^2)]$ (XIII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^6)(\text{L}_{\text{би}}^3)]$ (XIV).

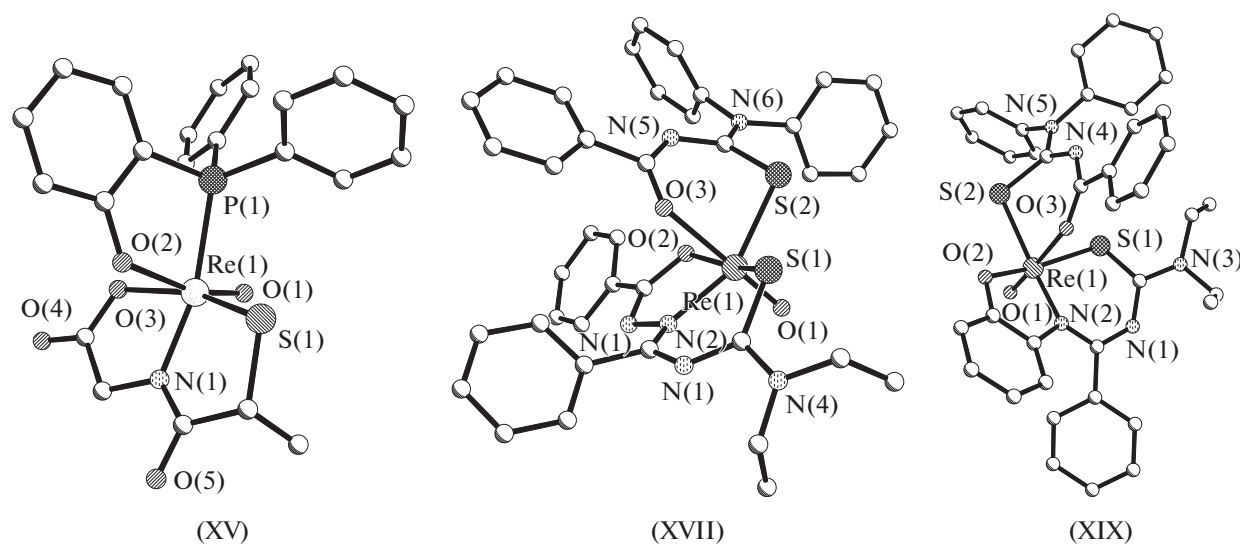


Рис. 4. Строение комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^8)(\text{L}_{\text{би}}^4)]^-$ (XV), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^9)(\text{L}_{\text{би}}^5)]$ (XVII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{10})(\text{L}_{\text{би}}^5)]$ (XIX).

$\text{O}(2)(\text{L}_{\text{би}}^4)$ 2.076 Å [28]. Параметр $\Delta_{\text{Re}} = 0.30$ Å. Все три пятичленных металлоцикла имеют конформацию конверта с отклонениями атомов Re (RePC_2O), S (ReSC_2O), N (ReSC_2N) от соответствующих четырехатомных плоскостей на 0.35, 0.46, 0.06 Å. Двугранный угол между плоскостями $\text{O}(2)\text{NSP}$ (экваториальная) и $\text{O}(2)\text{ССР}$ равен 75.7° .

В комплексе $[\text{Re}(\text{L}_{\text{три}}^1)(\text{L}_{\text{би}}^4)]$ (XVI) в *транс*-позиции к оксолиганду находится атом O бидентатно-хелатного однозарядного лиганда $\text{L}_{\text{би}}^4$, связь $\text{Re}-\text{O}$ с которым (2.047 Å) не длиннее, а несколько короче (на 0.047 Å) связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^1)_{\text{цис}}$ 2.094 Å с атомом кислорода двухзарядного основания Шиффа [29].

Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$ с бидентатно-хелатными (O,S) лигандами. Известна структура четырех комплексов указанного в заголовке этой главы типа, имеющих близкое строение и содержащих тридентатные лиганды ($\text{L}_{\text{три}}^{9,10}$) бензамидинового типа и бидентатные ($\text{L}_{\text{би}}^{5,6}$) – бензоилтиомочевинного. Во всех случаях лиганды $\text{L}_{\text{три}}^m$ имеют *mer*-геометрию (атомы O и S напротив друг друга), а бициклическая система, сопряженная по связи Re–N, содержит шестичленные металлоциклы ReNCNCS и пятичленные ReN_2CO в XVII, XVIII или ReNC_2O в XIX, XX. *Транс*-позиции к оксолигандам занимают атомы O бидентатно-хелатных лигандов $\text{L}_{\text{би}}^{5,6}$.

Два соединения сходного состава $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^9)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$ различаются только заместителями R_1, R_2 лигандов $\text{L}_{\text{би}}^n$, $\text{SC}(\text{NR}_1\text{R}_2)\text{NC}(\text{Ph})\text{O}$: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Ph}$ (XVII, $n = 5$, рис. 4) и $\text{NR}_1\text{R}_2 =$ морфолин (XVIII, $n = 6$) [30]. Все три атома O, N, S лиганда ($\text{L}_{\text{три}}^9$)²⁻, N-[((диэтилимино)(сульфидо)(метилен)амино)(фенил)метилен]бензолкарбогидразонат, $\text{SC}(\text{NEt}_2)=\text{NC}(\text{Ph})=\text{NN}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}$, располагаются в экваториальной плоскости октаэдра ReO_3NS_2 , так же как атомы $\text{S}(2)(\text{L}_{\text{би}}^n)$, *транс* к $\text{N}(2)(\text{L}_{\text{три}}^9)$. Параметры $\Delta_{\text{Re}} = 0.410$ и 0.381 \AA в XVII и XVIII соответственно. Связи $\text{Re}-\text{O}(3)(\text{L}_{\text{би}}^n)$ в структуре XVII, XVIII ($2.219, 2.249 \text{ \AA}$) – одни из самых длинных в металлоциклах комплексов $\text{Re}(\text{V})$. Связи $\text{Re}-\text{S}(1)(\text{L}_{\text{три}}^9)$ в этих двух структурах ($2.313, 2.327 \text{ \AA}$) заметно (на $0.078, 0.076 \text{ \AA}$) короче, чем $\text{Re}-\text{S}(2)(\text{L}_{\text{би}}^n)$ ($2.391, 2.403 \text{ \AA}$). Пяти- и шестичленные металлоциклы ReN_2CO и ReNCNCS , образованные лигандами $\text{L}_{\text{три}}^9$, в обеих структурах практически плоские. Шестичленные хелатные циклы ReOCNCS с лигандами $\text{L}_{\text{би}}^n$ имеют сильно искаженную конформацию софы с отклонением атомов рения от плоскостей остальных пяти атомов данных циклов на 1.448 и 1.483 \AA , соответственно, в XVII и XVIII. Авторы [30] отмечают существенную делокализацию π -электронной плотности по каждому из шестичленных металлоциклов, проявляющуюся в усреднении всех связей N–C, промежуточных между одинарной и двойной ($1.31-1.36 \text{ \AA}$) в обеих структурах.

Два комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{10})(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, так же как два предыдущих, близки по составу: $n = 5$ (XIX, рис. 4) и $n = 6$ (XX) [31]. Их строение аналогично таковому для соединений XVII, XVIII: а) все три

донорных атома лиганда ($\text{L}_{\text{три}}^{10}$)²⁻, $\text{SC}(\text{NEt}_2)=\text{NC}(\text{Ph})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}$, располагаются в экваториальной плоскости октаэдра ReO_3NS_2 , так же как атомы $\text{S}(2)(\text{L}_{\text{би}}^n)$, *транс* к $\text{N}(2)(\text{L}_{\text{три}}^{10})$; б) связи $\text{Re}-\text{O}(3)(\text{L}_{\text{би}}^n)$ в структуре XIX, XX ($2.196, 2.158 \text{ \AA}$) достаточно длинные; в) связи $\text{Re}-\text{S}(1)(\text{L}_{\text{три}}^{10})$ в этих двух структурах ($2.360, 2.354 \text{ \AA}$) на $0.039, 0.054 \text{ \AA}$ короче, чем $\text{Re}-\text{S}(2)(\text{L}_{\text{би}}^n)$ ($2.399, 2.408 \text{ \AA}$). Пяти- и шестичленные металлоциклы ReNC_2O и ReNCNCS , образованные лигандами $\text{L}_{\text{три}}^{10}$, в обеих структурах практически плоские. Шестичленные хелатные циклы ReOCNCS с лигандами $\text{L}_{\text{би}}^n$ в XIX, XX, как и в XVII, XVIII, имеют сильно искаженную конформацию софы с отклонением атомов Re от плоскостей остальных пяти примерно копланарных (± 0.175 и 0.097 \AA) атомов данных циклов на 1.157 и 1.093 \AA , соответственно, в XIX и XX.

Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$ с бидентатно-хелатными (N,S) лигандами. Известна кристаллическая структура девяти комплексов указанного в заголовке этой главы строения. В этих соединениях в *транс*-позициях к оксолигандам расположены атомы кислорода лигандов $\text{L}_{\text{три}}^m$. Во всех девяти комплексах тридентатный *бис*(хелатный) лиганд $\text{L}_{\text{три}}^m$ имеет *fac*-геометрию: атомы O, S, N расположены в *цис*-положениях друг к другу на общей грани октаэдра. Во всех соединениях два металлоцикла соединены по связям Re–N, а атомы N, как и S, попарно расположены в *цис*-положении. Во всех девяти комплексах лиганды $\text{L}_{\text{три}}^m$ двухзарядные, а $\text{L}_{\text{би}}^n$ однозарядные.

В двух комплексах близкого состава $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, где $\text{L}_{\text{три}}^{11}$ – салицилальдегид тиобензоилгидразонато, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})=\text{NN}=\text{C}(\text{Ph})\text{S}$ (XXI, $m = 11$, рис. 5) и $\text{L}_{\text{три}}^{12}$ – бензоилацетон тиобензоилгидразогато, $\text{OC}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{Ph})\text{S}$ (XXII, $m = 12$), в лигандах $\text{L}_{\text{три}}^m$ по связям Re–N сочленены пяти- и шестичленные металлоциклы ReNNCS и ReOC_3N [32]. В сходных с $\text{L}_{\text{три}}^m$ лигандах $\text{HL}_{\text{би}}^n$ ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})=\text{NN}=\text{C}(\text{Ph})\text{S}^-$; $m = 7$ в XXI и $\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{Ph})\text{S}^-$; $m = 8$ в XXII) имеют место пятичленные бидентатно-хелатные циклы ReNC_2S . В комплексе XXI концевая группа $\text{O}(3)\text{H}$ образует внутримолекулярную ВС с атомом $\text{N}(\text{L}_{\text{би}}^7)$ ($\text{O}\cdots\text{N} 2.60, \text{H}\cdots\text{N} 1.47 \text{ \AA}$, угол $\text{NHO} 178^\circ$). В обеих структурах связи Re–S с атомами серы лигандов $\text{L}_{\text{три}}^m, \text{L}_{\text{би}}^n$ близки по

длине, а связи $\text{Re}-\text{N}(\text{L}_{\text{три}}^m)$ заметно короче (на 0.102 и 0.141 Å в двух структурах), чем $\text{L}_{\text{би}}^n$, по мнению авторов [32], из-за большего стерического напряжения в двух сочлененных металлоциклах тридентатного бис(хелатного) лиганда $\text{L}_{\text{три}}^m$. Обе структуры имеют сходное строение с аналогичными комплексами TcO^{3+} [33].

В пяти комплексах в лигандах $\text{L}_{\text{три}}^m$ при координации с атомами рения по связям $\text{Re}-\text{N}$ замыкаются два различающихся по составу пятичленных металлоцикла. В четырех из них (XXIII–XXVI) – это хелатные циклы ReNC_2S и ReNC_2O .

Два комплекса $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{13})(\text{L}_{\text{би}}^n)]$, где $(\text{L}_{\text{три}}^{13})^{2-}$ – D-пеницилламинато, $\text{SC}(\text{Me}_2)\text{CH}(\text{COO})\text{NH}_2$, весьма сходны по составу, кристаллизуются в ромбической пр. гр. $P2_12_12_1$, $Z = 4$ и незначительно различаются лигандами $(\text{L}_{\text{би}}^n)^-$, содержащими по сравнению с $\text{L}_{\text{три}}^{13}$ разомкнутые протонированные ветви COOR ($\text{R} = \text{H}$ (XXIII, рис. 5) или $\text{R} = \text{Me}$ (XXIV)) [34]. В структуре этих комплексов, как и в структуре XXII, связи $\text{Re}-\text{O}_{\text{транс}}$ сильно удлинены (до 2.177–2.194 Å) вследствие СРТВ кратно-связанного лиганда O(оксо). В отличие от двух предыдущих структур XXI, XXII, в рассматриваемых в данной главе соединениях две связи $\text{Re}-\text{N}$ в би- и тридентатных циклах, как и пары расстояний $\text{Re}-\text{S}$, сопоставимы по длине. Структура соединения XXIII сопоставима со структурой аналогичного комплекса Tc^{5+} [35].

В двух структурах $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{14})(\text{L}_{\text{би}}^n)]$ (XXV, $n = 11$, рис. 5) [36] и (XXVI, $n = 11a$) [36] лиганд $(\text{L}_{\text{три}}^{14})^{2-} =$ пенициламино, $\text{SCH}_2(\text{Me})\text{CH}(\text{COO})\text{NH}_2$, сходен по составу с лигандом $\text{L}_{\text{би}}^{11a}$, а в лиганде $\text{L}_{\text{би}}^{11} = \text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\{\text{C}(=\text{O})\text{OMe}\}$ концевой атом кислорода связан с Me-группой. Связь $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^{14})$ в этих двух комплексах, как и в предыдущих трех, существенно удлинена (до 2.159 и 2.150 Å) вследствие СРТВ кратно-связанного оксолиганда, а связи $\text{Re}-\text{N}(\text{L}_{\text{три}}^{14})$ 2.202 и 2.200 Å несколько длиннее, чем $\text{Re}-\text{N}(\text{L}_{\text{би}}^m)$ 2.158 и 2.180 Å при практическом равенстве по длине двух связей $\text{Re}-\text{S}$ из разных металлоциклов (см. табл. 1).

В структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{13})(\text{L}_{\text{би}}^{12})]$ (XXVII, рис. 5) в лигандах $\text{L}_{\text{три}}^{13}$ и $\text{L}_{\text{би}}^{12} = 2$ -аминоэтантолато, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, пары связей $\text{Re}-\text{N}$ и $\text{Re}-\text{S}$ сопоставимы по длине, а связь $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^{13})_{\text{транс}}$ 2.177 Å, как и в трех предыдущих структурах, заметно

удлинена вследствие СРТВ кратно-связанного оксолиганда [37]. Параметр $\Delta_{\text{Re}} = 0.40$ Å.

В структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{15})(\text{L}_{\text{би}}^{13})]$ (XXVIII, рис. 5) в лиганде $\text{L}_{\text{три}}^{15} = 5$ -метил-β-N-(2-гидроксифенил)метилидендитиокарбазато, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{NNH}=\text{C}(\text{SMe})\text{S}$, по связи $\text{Re}-\text{N}$ сочленены пяти- и шестичленные металлоциклы ReN_2CS и ReNC_3O [38]. Второй (бидентатный) лиганд – основание Шиффа – сходен по составу с тридентатным $(\text{L}_{\text{три}}^{15})^{2-} (\text{L}_{\text{би}}^{13})^- = (\text{HL}_{\text{три}}^{15})^- = \text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{NNH}=\text{C}(\text{SMe})\text{S}$. Отличаясь от последнего протонированным атомом кислорода и разомкнутой связью $\text{Re}-\text{O}$. Величина параметра $\Delta_{\text{Re}} = 0.128$ Å. Угол OReO уменьшен до 158.0°.

Строение комплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^m)(\text{L}_{\text{би}}^n)]$ с бидентатно-хелатными (N,N) лигандами. Известна кристаллическая структура четырех комплексов указанного типа. Во всех этих структурах: а) лиганды $\text{L}_{\text{три}}^m$ координированы с атомами металла по меридианальному (*mer*) типу; б) в *транс*-позициях к оксолигандам расположены атомы $\text{N}(\text{L}_{\text{би}}^n)$; в) при координации с атомами Re двух хелатных лигандов замыкаются три пятичленных металлоцикла: ReNC_2S (А), ReNC_2O (Б), сочлененных по связи $\text{Re}-\text{N}(\text{L}_{\text{три}}^n)$ и $\text{ReNC}_2\text{N}(\text{L}_{\text{би}}^m)$ (В).

В структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{16})(\text{L}_{\text{би}}^{14})]$ (XXIX) ($\text{L}_{\text{три}}^{16} = \text{N}$ -(2-меркаптоацетил)глицината, $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{S}$; $\text{L}_{\text{би}}^{14} = \text{N}$ -фенилпиридил-2-альдемин, $\text{N}(\text{C}_6(\text{H}_4)\text{CH}_2=\text{NPh})$ в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 8$) есть две независимые молекулы – два геометрических изомера (а и б) [39]. В изомере XXIXа в *транс*-позиции к оксолиганду находится атом $\text{N}(\text{Py})(\text{L}_{\text{би}}^{14})$, в XXIXб – атом $\text{N}(\text{имино})(\text{L}_{\text{би}}^{14})$.

В структуре $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{16})(\text{L}_{\text{би}}^{15})]$ (XXX, рис. 6), отличающейся от XXIX заместителем при одном из атомов азота ($\text{L}_{\text{би}}^{15} = \text{N}$ -{3-[4-(2-метоксифенил)пиперазин-1-ил]пропил}-пиридил-2-альдимин, $\text{N}(\text{C}_6(\text{H}_4)\text{CH}_2=\text{NCH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}_4\text{NH}_4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{MeO}))$), реализуется изомер (а) (в *транс*-положении к O(оксо) – атом $\text{N}(\text{Py})(\text{L}_{\text{би}}^{14})$) [39]. Параметры Δ_{Re} в молекулах XXIXа, XXIXб, XXX составляют соответственно 0.36, 0.37, 0.38 Å. Во всех трех молекулах два пятичленных металлоцикла Б и В плоские, третий (А) имеет конформацию конверта с отклонением “клапана” – атома серы – от четырех остальных копланарных атомов на 0.64, 0.54, 0.26 Å, соответственно, в XXIXа, XXIXб, XXX.

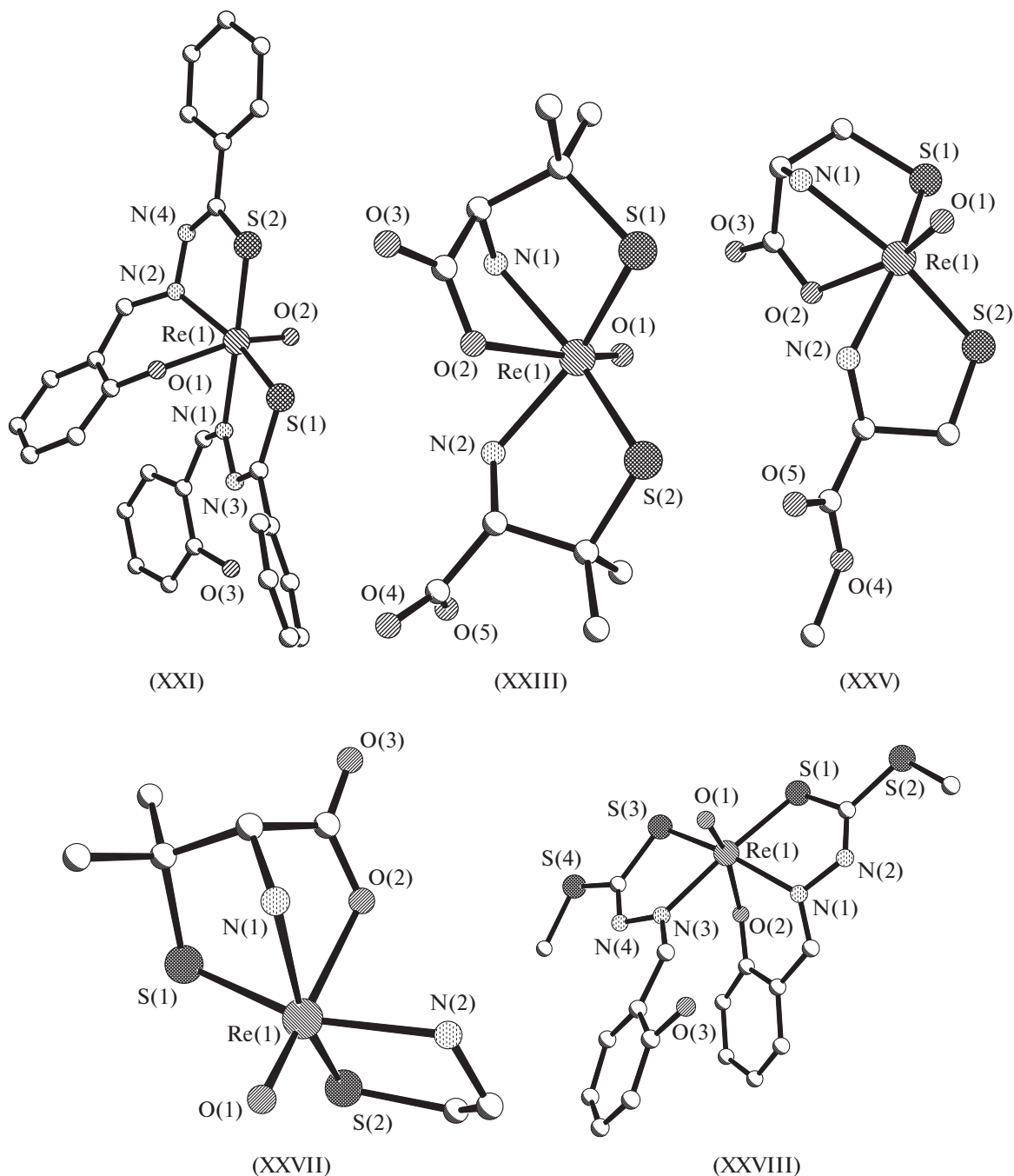


Рис. 5. Структура комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{13})(\text{L}_{\text{би}}^7)]$ (XXI), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{13})(\text{L}_{\text{би}}^9)]$ (XXIII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{14})(\text{L}_{\text{би}}^{11})]$ (XXV), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{13})(\text{L}_{\text{би}}^{12})]$ (XXVII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{15})(\text{L}_{\text{би}}^{13})]$ (XXVIII).

Структура $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{17})(\text{L}_{\text{би}}^{16})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XXXI, рис. 6), где $\text{L}_{\text{три}}^{17}$ – 2-меркаптоэтил-N-глицилато, $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{S}$; $\text{L}_{\text{би}}^{16} = \text{Виру}, (\text{NC}_5\text{H}_4)_2$, сходна со структурой XXIX, XXX [40]. Параметр $\Delta_{\text{Re}} = 0.33 \text{ \AA}$. Две комплексные молекулы объединены посредством водородной связи через сольватную молекулу воды с концевыми карбокси-

латными атомами кислорода лигандов $\text{L}_{\text{три}}^{17}$: $\text{H}\cdots\text{O}$ 1.54 и 1.64, $\text{O}\cdots\text{O}$ 2.787 и 2.820 \AA , углы OHO 158° и 164°. Во всех четырех вышеописанных молекулах связи $\text{Re}-\text{N}(\text{L}_{\text{би}}^{16})_{\text{транс}}$ вследствие СРТВ кратно-связанного оксолиганда заметно (на 0.065–0.154 \AA) длиннее, чем $\text{Re}-\text{N}(\text{L}_{\text{би}}^{16})_{\text{цис}}$. С другой стороны,

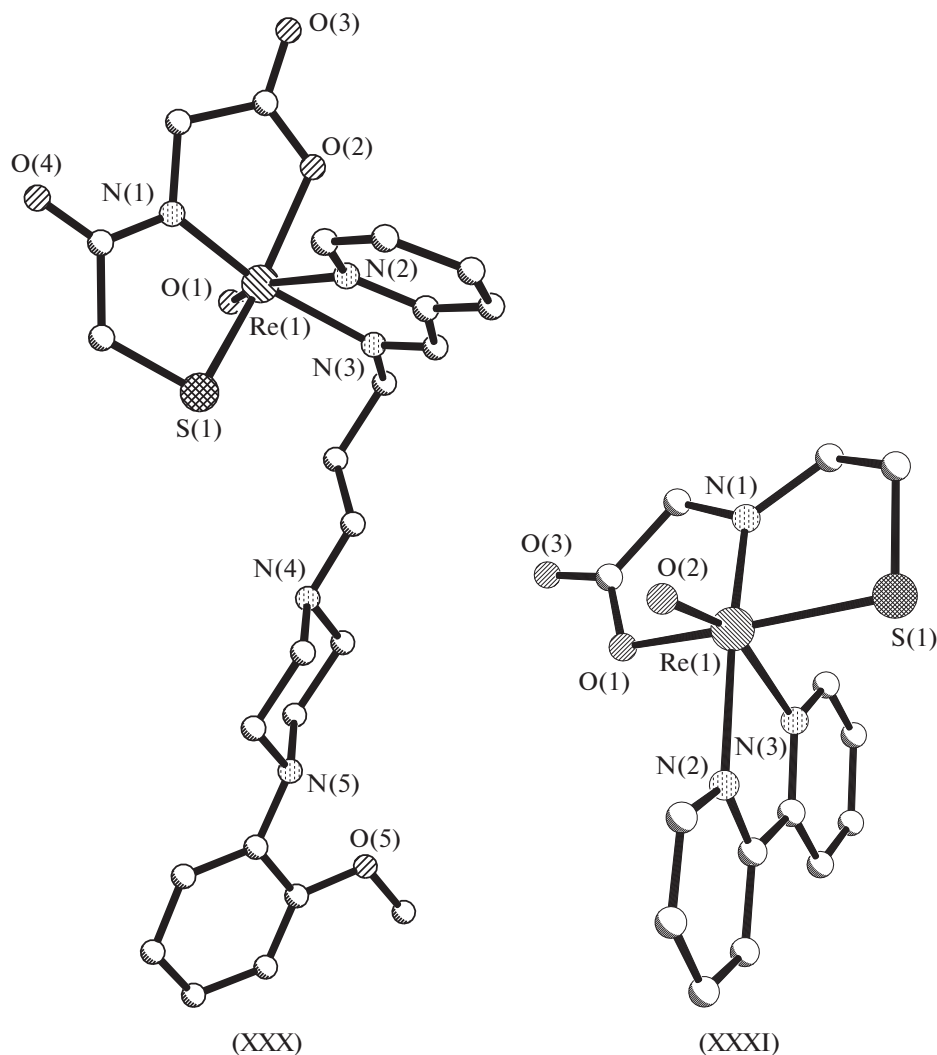


Рис. 6. Строение комплексов: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{16})(\text{L}_{\text{би}}^{15})]$ (XXX), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{три}}^{17})(\text{L}_{\text{би}}^{16})]$ (XXXI).

связи $\text{Re}-\text{N}(\text{Py}, \text{имино}) (\text{L}_{\text{би}}^{16})_{\text{цис}}$ существенно (на $0.160-0.287 \text{ \AA}$) длиннее, чем $\text{Re}-\text{N}(\text{амино}) (\text{L}_{\text{би}}^{17})_{\text{цис}}$ (см. табл. 1).

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

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структуре I—XXXI. Отметим две специфические черты строения октаэдрических монооксокомплексов металлов V—VII групп (в том числе рения).

1. Выбор *транс*-партнера (при наличии конкурирующих атомов и лигандов) определяется “принципом самосогласования” [2]: в *транс*-по-

ложении к кратно-связанному оксолиганду, как правило, расположен наименее поляризуемый нейтральный σ -донорный лиганд (атом), связь с которым легче ослабить, а не отрицательно заряженный (ацидо) лиганд (атом).

2. Связи $\text{Re}-\text{L}$ в *транс*-позициях к лиганду O(оксо) удлиняются из-за СПТВ кратно-связанного оксолиганда.

Второй пункт реализуется в 12 примерах рассматриваемых в данном обзоре соединений (см. табл. 2). В этих комплексах связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{три}}^m)$ $2.126-2.184$, $\text{Re}-\text{O}(\text{L}_{\text{би}}^n)$ $2.120-2.249$, $\text{Re}-\text{O}(\text{OPh}_3)$ 2.245 \AA в разной иной степени удлинены ($(\Delta)\text{Re}-(\text{L}_{\text{три}}^m)$ $0.080-0.209 \text{ \AA}$) (табл. 2) по сравнению со связью $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ 2.04 \AA [4] вследствие СПТВ кратно-связанного оксолиганда.

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

Параметр	Интервалы значений, число примеров (в фигурных скобках), средние значения (в круглых скобках), Å*
Re–O(оксо)	1.644–1.707, {32}, (1.680 ± 0.037)
Re–O($L_{\text{би}}^n$) _{транс}	б) 1.989; 2.047, {2}, (2.019 ± 0.029) в) 2.120–2.249, {5}, (2.185 ± 0.065)
Re–O($L_{\text{три}}^m$) _{транс}	а) 1.911–1.946, {4}, (1.926 ± 0.020) б) 2.005–2.084, {7}, (2.052 ± 0.047) в) 2.126–2.184, {6}, (2.162 ± 0.040)
Re–O(OMe) _{транс}	1.904, {1}
Re–O(OPPh ₃) _{транс}	2.245, {1}
Re–O($L_{\text{три}}^m$) _{цис}	1.934{1}–2.042, {7}, (1.969 ± 0.073)
Re–O($L_{\text{би}}^n$) _{цис}	1.939–2.042, {8}, (1.989 ± 0.053)
(Δ){Re–($L_{\text{три}}^m$)}	а) (–0.129...–0.094), {4}, (–0.114 ± 0.020) б) (–0.035...+0.044), {7}, (0.012 ± 0.047) в) (0.086–0.144), {6}, (0.122 ± 0.036)
(Δ){Re–O($L_{\text{би}}^n$)}	а) (–0.087, –0.047, {2}, (–0.067 ± 0.020) в) (0.091–0.208), {5} (0.164 ± 0.073)
(Δ){Re–O (OMe)}	(–0.136)
(Δ){Re–O (OPPh ₃)}	(0.105)
Re–N($L_{\text{би}}^n$) _{транс}	2.261–2.281, {4}, (2.269 ± 0.012)
Re–N($L_{\text{би}}^n$) _{цис}	2.087–2.227, {14}, (2.169 ± 0.082)
Re–N($L_{\text{три}}^m$) _{цис}	1.914–2.235, {32}, (2.094 ± 0.180)
Δ{Re–N($L_{\text{би}}^n$)}	0.065–0.151, {4}, (0.105 ± 0.046)
Re–Cl _{транс}	2.403, 2.444, {2}, (2.424 ± 0.020)
Re–Cl _{цис}	2.355–2.390, {5}, (2.369 ± 0.021)
(Δ)(Re–Cl)	(0.013–0.089), {7}, (0.055 ± 0.038)
Re–Br _{цис}	2.495–2.523, {3}, (2.509 ± 0.014)
Re–S($L_{\text{три}}^m$) _{цис}	2.268–2.475, {32}, (2.347 ± 0.128)
Re–S($L_{\text{би}}^n$) _{цис}	2.286–2.408, {12}, (2.334 ± 0.074)
Re–P($L_{\text{би}}^n$) _{цис}	2.430, 2.435, {2}, (2.433 ± 0.003)
Re–P(Ph ₃) _{цис}	2.450–2.484, {3}, (2.469 ± 0.019)

* Разные варианты параметра (Δ)($L_{\text{би, три}}^m$): отрицательный (а), нейтральный (б) и положительный (в).

Для 14 обозреваемых комплексов не действуют оба вышеизложенных правила. В *транс*-позициях к О(оксо) расположены не нейтральные, а ацидо-атомы кислорода лигандов $L_{\text{три}}$, $L_{\text{би}}$, а в одном случае О(Оме). При этом связи $\text{Re}-\text{O}(L_{\text{три}})_{\text{транс}}$ 1.911–2.084, $\text{Re}-\text{O}(L_{\text{би}})_{\text{транс}}$ 1.989 и 2.047, $\text{Re}-\text{O}(\text{Оме})$ 1.904 Å ((Δ) $\text{Re}-\text{O}(\text{Lig}) = -0.136...+0.044$ Å) соизмеримы по длине со связями $\text{Re}-\text{O}(\text{Lig})_{\text{цис}}$ 1.934–2.042 Å (а не длиннее из-за СПТВ). Этот факт, казалось бы, противоречит “принципу самосогласования” [2]. Но в действительности связи $\text{Re}-\text{O}(\text{Lig})$ в *транс*-позициях к оксолигандам в данных 14 комплексах можно считать имеющими повышенную кратность, так как они заметно короче, чем $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ 2.04 Å [4]. Поэтому данные примеры можно рассматривать как псевдодиоксокомплексы, содержащие два лиганда (О(оксо) и $\text{O}(L)_{\text{транс}}$) повышенной кратности. Отметим, что в диоксосоединениях d^2 -металлов V–VII групп два кратно-связанных лиганда всегда размещены в *транс*-положениях друг к другу.

В четырех структурах (см. табл. 2) в *транс*-позициях к оксолигандам расположены нейтральные атомы азота лигандов $L_{\text{би}}^m$, а связи $\text{Re}-\text{N}_{\text{транс}}$ 2.261–2.281 Å (средн. 2.269 Å) на 0.065–0.151 Å (средн. 0.105 Å) длиннее связей $\text{Re}-\text{N}_{\text{цис}}$ 2.087–2.227 Å вследствие СПТВ кратно-связанного оксолиганда.

Также короче (на 0.013–0.089, средн. 0.055 Å) связи $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{транс}}$ 2.403, 2.444 Å, чем $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{цис}}$ 2.355–2.390 Å (средн. 2.369 Å).

Связи $\text{Re}-\text{S}_{\text{цис}}$ в бидентатных и тридентатных лигандах $L_{\text{три}}$ и $L_{\text{би}}$ соизмеримы по длине: 2.268–2.408 и 2.286–2.408 Å (средн. 2.347 и 2.334 Å).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А. Кристаллохимия: успехи кристаллохимии комплексных соединений. М.: ВИНТИ, 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. № 2. P. 379.
4. Порай-Кошиц М.А. // Изв. Югосл. Кристаллогр. Центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A. // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 17. № 1. P. 1.
7. Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 1. С. 86.
8. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. № 2. P. 380.
9. Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1764. doi 10.1134/S0036023618140048
10. Сергиенко В.С., Страшнова С.Б. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 727 (Sergienko V.S., Strashnova S.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 882. doi 10.1134/S0036023619070143).
11. Сергиенко В.С. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 378 (Sergienko V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 439. doi 10.1134/S1070328419060071).
12. Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 276 (Sergienko V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 5. P. 326. doi 10.1134/S1070328419030072).
13. Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 68. № 4. С. 431 (Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 460. doi 10.1134/S0036023618040174).
14. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 1. P. 5.
15. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. № 3. P. 300.
16. Chen X., Femia F.J., Babich J.W., Zubieta J. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 307. № 2. P. 149.
17. Mevelles F., Roucoux A., Noiret N., Patin H. // Dalton Trans. 2001. № 10. P. 3603.
18. Abram U., Alberto R., Dilworth J.R. et al. // Polyhedron. 1999. V. 18. № 8. P. 2995.
19. Schroer J., Abram U. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 6. P. 2277.
20. Traar P., Schröckender A., Judmaier M.E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 20. P. 5718.
21. Tessier C., Rochon F.D., Beauchamp A.L. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 23. P. 7463.
22. Tshentu Z.R., Gerber T.L.A., Mayer P. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2007. V. 21. № 1. P. 75.
23. Gerber T.L.A., Mayer P., Tshentu Z.R. // J. Coord. Chem. 2005. V. 58. № 17. P. 1589.
24. Gerber T.L.A., Tshentu Z.R., Mayer P. // J. Coord. Chem. 2003. V. 56. № 15. P. 1357.
25. Gerber T.L.A., Luzipo D., Mayer P. // J. Coord. Chem. 2003. V. 56. № 17. P. 1549.
26. Tessier C., Rochon F.D., Beauchamp A.L. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 21. P. 6527.
27. Huy N.H., Grewe J., Schroer J. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 12. P. 5136.
28. Nock B., Maina T., Tisato F. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 23. P. 5197.
29. Femia F.J., Chen X., Babich J.W., Zubieta J. // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 316. № 2. P. 145.
30. Nguen H.H., Abram U. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 10. P. 3945.
31. Nguen H.H., Deflon V.M., Abram U. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 3179.
32. Sawusch S., Shilde U., Starke I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 268. № 2. P. 109.
33. Gerber T.L.A., du Preetz I.G.H., Jacobs R., van Brecht B.J.A.M. // J. Coord. Chem. 1994. V. 31. № 1. P. 31.
34. Kirsch S., Noll B., Spies H. et al. // Dalton Trans. 1998. № 4. P. 455.
35. Franklin K.J., Howardp-Look H.E., Lock C.J.L. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 4. P. 1941.
36. Kirrsch S., Jankowski R., Leibnitz P. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 1999. V. 4. № 1. P. 48.
37. Konno T., Shimazaki Y., Kawai M., Hirotsu M. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 17. P. 4250.
38. Mevelles F., Rucoux A., Noiret H., Patin H. // Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 332. № 1. P. 30.
39. Chiotellis A., Tsoukalas C., Pelecanou M. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 14. P. 5635.
40. Papagiannopoulou I., Pirmettis I., Pelecanou M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 11. P. 3597.