

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.73+546.94

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ(V)[ReO(Lⁿ)₂(L_{МОНО})] С АТОМАМИ
КИСЛОРОДА БИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫХ (O, N) ЛИГАНДОВ (Lⁿ).
ЧАСТЬ 2. КОМПЛЕКСЫ [ReO(Lⁿ)₂(L_{МОНО})] С ШЕСТИЧЛЕННЫМИ
МЕТАЛЛОЦИКЛАМИ ReNC₃O

© 2019 г. В. С. Сергиенко^{1, 2, *}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²Всероссийский институт научной и технической информации РАН,
ул. Усиевича, 20, Москва, 125190 Россия

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

Поступила в редакцию 07.12.2017 г.

После доработки 25.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

Рассмотрены особенности строения 24 моноядерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V) с однозарядными атомами кислорода бидентатно-хелатных (O, N) лигандов (Lⁿ) – [ReO(Lⁿ)₂(L_{МОНО})] (L_{МОНО} – монодентатный лиганд), содержащих шестичленные металлоциклы ReNC₃O. Атомы O(Lⁿ), за исключением трех, находятся в *транс*-положениях к лигандам O(оксо). В двух комплексах *транс*-позиции к оксолигандам занимают атомы кислорода ацидолиганда OMe⁻, в одном – атом O нейтрального лиганда H₂O. В случае комплексов [ReO(Lⁿ)₂(L_{МОНО})] с пятичленными хелатными циклами ReNC₂O также известна структура трех комплексов с лигандами L_{МОНО} в *транс*-положениях к оксолигандам: одного с L_{МОНО} = Cl⁻ и двух с L_{МОНО} = OMe⁻.

Ключевые слова: кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, октаэдрические монооксокомплексы d^2 -Re, бидентатно-хелатные (O, N) лиганды

DOI: 10.1134/S0044457X19050167

В первой части данного обзора [1] рассмотрена кристаллическая структура 14 октаэдрических монооксокомплексов [ReO(Lⁿ)₂(L_{МОНО})] с пятичленными металлоциклами ReNC₂O и атомами O(Lⁿ) в *транс*-позициях к оксолигандам, где Lⁿ – бидентатно-хелатные кислородсодержащие (O, N) лиганды, L_{МОНО} – монодентатные лиганды.

Для удобства изложения в обеих частях данного обзора мы применяем сквозную нумерацию комплексов и лигандов Lⁿ (I–XIV, $n = 1–13$ в первой части и XV–XLI, $n = 14–30$ во второй части).

Ранее [2, 3] мы опубликовали обзорную статью об особенностях кристаллической структуры [ReO(Lⁿ)(L_{МОНО})₃], где Lⁿ – бидентатно-хелатные кислородсодержащие (O, N), а L_{МОНО} – монодентатные лиганды.

В настоящей статье рассмотрены особенности строения 24 мономерных октаэдрических моно-

оксокомплексов [ReO(Lⁿ)₂(L_{МОНО})], содержащих два одинаковых (за одним исключением – см. далее) лиганда Lⁿ и один L_{МОНО}. Первые из них в кристаллической структуре комплексов ReO³⁺_{оксо} выполняют бидентатно-хелатную функцию, преимущественно (за исключением трех случаев) с ацидоатомом кислорода O(Lⁿ) в *транс*-позиции к оксолиганду. При этом во всем массиве структур реализуются три геометрических изомера: одноименные атомы азота и кислорода двух лигандов Lⁿ располагаются в *транс*(N,N), *цис*(O,O)-; *цис*(N,N), *цис*(O,O)-; *транс*(N,N), *транс*(O,O)-позициях друг к другу. Поскольку последний изомер реализуется только в шести комплексах с лигандом L_{МОНО} (глава II), в главе I для краткости первые два изомера, в которых атомы кислорода всегда расположены в *цис*-позициях друг к другу, мы будем обозначать как *транс*(N, N) и *цис*(N, N).

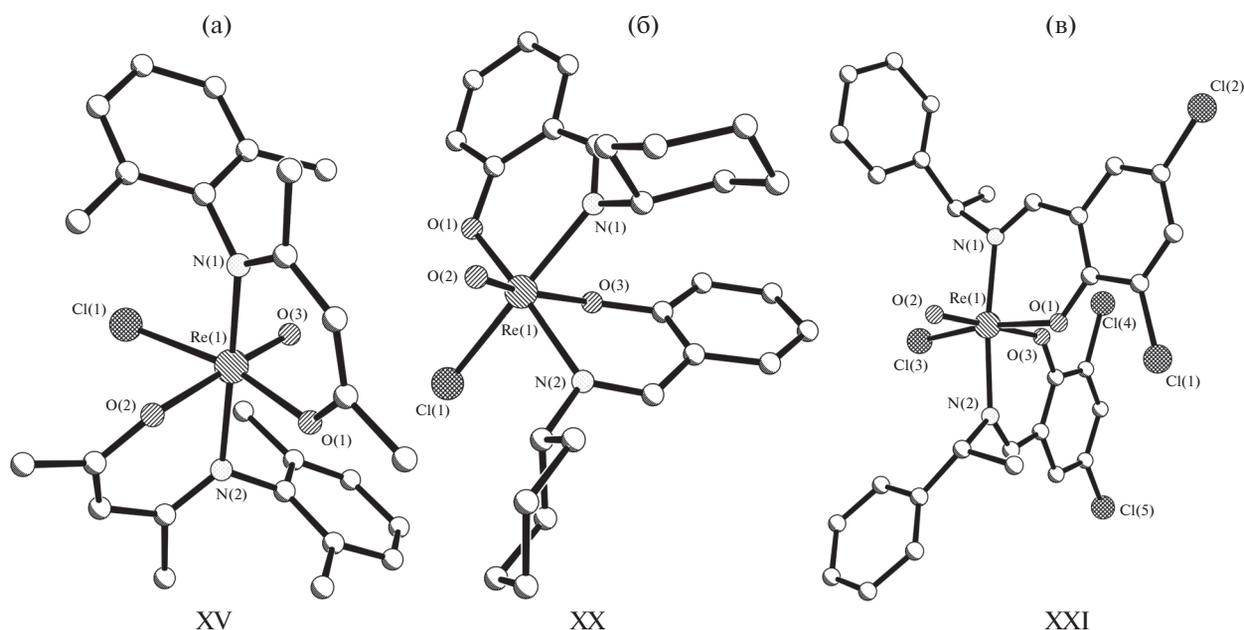


Рис. 1. Структура комплексов: а – $[\text{ReO}(\text{L}^{14})_2\text{Cl}]$ (XV), б – $[\text{ReO}(\text{L}^{17})_2\text{Cl}]$ (XX), в – $[\text{ReO}(\text{L}^{18})_2\text{Cl}]$ (XXI).

I. СТРУКТУРА МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$ С ШЕСТИЧЛЕННЫМИ МЕТАЛЛОЦИКЛАМИ ReNC_3O И АТОМАМИ $\text{O}(\text{L}^n)$ В *ТРАНС*-ПОЗИЦИЯХ К ЛИГАНДАМ $\text{O}(\text{ОКСО})$

Основные длины связей в 21 структурно исследованном комплексе указанного в названии главы I типа приведены в табл. 1.

В большинстве комплексов, рассмотренных в главе I, в однозарядных лигандах $(\text{L}^n)^-$ шестичленные хелатные кольца $\text{Re}-\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{O}$ по связям $\text{N}(1)-\text{C}(1)$, $\text{C}(1)-\text{C}(2)$, $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ включены в би-, три- и тетрациклические системы. В пяти случаях дополнительные циклы не образуются.

I.1. Моноциклические комплексы $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$ с заместителями при атомах $\text{N}(1)$, $\text{C}(1)$, $\text{C}(3)$

Известна структура пяти соединений с общей формулой $[\text{Re}(\text{L}^n)_2(\text{Hal})]$ [4] с β -кетоиминатными лигандами – 4-(R-имино)пент-2-ен-2-олато, $\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{O}$, где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ ($n = 14$), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ($n = 15$), C_6H_5 ($n = 16$). Во всех этих комплексах атомы кислорода лигандов L^n , как обычно, расположены в *цис*-позициях друг к другу. В структуре $[\text{ReO}(\text{L}^{14})_2\text{Cl}]$ (XV) (рис. 1) реализуется *транс*(N, N)-изомер. Для комплекса $[\text{Re}(\text{L}^{15})_2\text{Cl}]$ определена кристаллическая структура двух геометрических изомеров: *транс*(N, N)

(XVI) и *цис*(N, N) (XVII). Изомер *цис*(N, N) комплекса $[\text{ReO}(\text{L}^{16})\text{Br}]$ кристаллизуется в двух модификациях: моноклинной, пр. гр. $P2_1/c$ (XVIII) и триклинной, пр. гр. $P\bar{1}$ (XIX). В комплексах XV–XIX в металлоциклах ReNC_3O у атомов $\text{N}(1)$, $\text{C}(1)$, $\text{C}(3)$ есть заместители – соответственно R, Me, Me. Отметим нетипичный факт: связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^n)$ в *транс*-положениях к $\text{O}(\text{оксо})$ во всех пяти структурах не удлинены, как обычно, относительно связей $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^n)_{\text{цис}}$, а несколько укорочены либо соизмеримы по длине (величина параметров Δ составляет -0.024 , -0.045 , -0.004 , 0.001 и -0.004 Å соответственно в структуре XV, XVI, XVII, XVIII и XIX).

I.2. Бициклические комплексы $[\text{Re}(\text{L}^n)_2\text{Cl}]$, сочлененные по связям $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ с заместителями при атомах $\text{N}(1)$

Известна структура двух комплексов, полученных по реакциям $(\text{NBu})[\text{ReOCl}_4]$ с бидентатными салицилиденаминными лигандами: $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2\text{Cl}]$ [5], где L^{17} – циклогексилсалицилидениминат $\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$ (XX, рис. 1б) и L^{18} – N-(R-(+)-фенилэтил)3,5-дихлорсалицилидениминат $\text{N}(\text{CPhMe})\text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{O}$ (XXI, рис. 1в). В двух структурах реализуются разные геометрические изомеры: *цис*(N, N) в XX и *транс*(N, N) в XXI.

Таблица 1. Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$ с бидентатно-хелатными (O, N) лигандами (L^n) ($n = 14-25$), содержащими шестичленные металлациклы ReNC_3O , и с атомами O(L^n) в *транс*-позициях к O(оксо); $\text{L}_{\text{моно}}$ – монодентатный лиганд

№ комплекса	Соединение	Re=O	Re–L _{цис}	Re–O _{транс}	Δ (Å)	Литература
XV	$[\text{ReO}(\text{L}^{14})_2\text{Cl}]$	1.685(3)	2.035(3) O(L^{14}) 2.112(4) \pm 0.016 N(L^{14}) 2.397(1) Cl	2.001(3)	–0.024	[4]
XVI	$[\text{ReO}(\text{L}^{15})_2\text{Cl}]$ (<i>цис</i>)	1.688(4)	2.037(4) O(L^{15}) 2.130(4) \pm 0.005 N(L^{15}) 2.433(1) Cl	1.992(3)	–0.045	[4]
XVII	$[\text{ReO}(\text{L}^{15})_2\text{Cl}]$ (<i>транс</i>)	1.704(7)	2.017(7) O(L^{15}) 2.123(8) \pm 0.008 N(L^{15}) 2.452(2) Cl	2.013(8)	–0.004	[4]
XVIII	$[\text{ReO}(\text{L}^{16})_2\text{Br}]$ (монокл.)	1.689(4)	2.015(4) O(L^{16}) 2.135(5) \pm 0.001 N(L^{16}) 2.5393(7) Br	2.016(4)	0.001	[4]
XIX	$[\text{ReO}(\text{L}^{16})_2\text{Br}]$ (трикл.)	1.676(4)	2.016(3) O(L^{16}) 2.116(4) \pm 0.021 N(L^{16}) 2.5502(7) Br	2.012(4)	–0.004	[4]
XX	$[\text{ReO}(\text{L}^{17})_2\text{Cl}]$	1.671(5)	1.973(6) O(L^{17}) 2.125(7) \pm 0.002 N(L^{17}) 2.380(2) Cl	1.978(6)	0.005	[5]
XXI	$[\text{ReO}(\text{L}^{18})_2\text{Cl}]$	1.683(9)	1.985(9) O(L^{18}) 2.089(9) \pm 0.002 N(L^{18}) 2.386(4) Cl	1.953(9)	–0.032	[5]
XXII	$[\text{ReO}(\text{L}^{19})_2\text{Cl}]$ (<i>транс</i>)	1.692(3)	2.001(3) O(L^{19}) 2.093(3) \pm 0.029 N(L^{19}) 2.409(1) Cl	2.007(3)	0.006	[6]
XXIIa	$[\text{ReO}(\text{L}^{19})_2\text{Cl}]$ (<i>транс</i>)	1.671	1.990 O(L^{19}) 2.064 \pm 0.026 N(L^{19}) 2.382 Cl	1.977	–0.013	[7]
XXIII	$[\text{ReO}(\text{L}^{19})_2\text{Cl}]$ (<i>цис</i>)	1.689(8)	1.999(7) O(L^{19}) 2.117(10) \pm 0.001 N(L^{19}) 2.383(3) Cl	1.983(7)	–0.016	[6]
XXIV	$[\text{ReO}(\text{L}^{19})_2\text{Cl}] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	1.690	1.986 O(L^{19}) 2.107 \pm 0.006 N(L^{19}) 2.370 Cl	2.001	0.015	[7]
XXV	$[\text{ReO}(\text{L}^{19})_2\text{Br}]$	1.681(4)	2.013(4) O(L^{19}) 2.072(5) \pm 0.027 N(L^{19}) 2.5804(7) Br	1.988(4)	–0.026	[8]
XVI	$[\text{ReO}(\text{L}^{20})_2\text{Cl}]$	1.718(6)	1.993(6) O(L^{20}) 2.086(7) \pm 0.005 N(L^{20}) 2.401(4) Cl	2.039(6)	0.046	[9]
XXVII	$[\text{ReO}(\text{L}^{21a})_2\text{Cl}]$	1.690(1)	1.992(1) O(L^{21a}) 2.113(1) \pm 0.006 N(L^{21a}) 2.3563(4) Cl	2.002(1)	0.010	[10]
XXVIII	$[\text{ReO}(\text{L}^{216})_2\text{Cl}]$	1.697(3)	2.000(3) O(L^{216}) 2.140(3) \pm 0.002 N(L^{216}) 2.3709(9) Cl	1.947(3)	–0.053	[10]
XXIX	$[\text{ReO}(\text{L}^{22})_2\text{Cl}]$ (<i>транс</i>)	1.692	1.990 O(L^{22}) 2.087 \pm 0.008 N(L^{22}) 2.417 Cl	1.978	–0.012	[7]
XXX	$[\text{ReO}(\text{L}^{22})_2\text{Cl}]$ (<i>цис</i>)	1.688(3)	1.983(3) O(L^{22}) 2.107(4) \pm 0.004 N(L^{22}) 2.3669(11) Cl	1.997(3)	–0.014	[11]
XXXI	$[\text{ReO}(\text{L}^{19})(\text{L}^{22})\text{Cl}]$	1.681	2.004 O(L^{19}) 2.062 N(L^{19}) 2.102 N(L^{22}) 2.406 Cl	1.993 O(L^{22})	–0.011	[7]
XXXII	$[\text{ReO}(\text{L}^{23})_2(\text{HL}^{23})]\text{Cl}$	1.693(3)	1.968(3) O(L^{23}) 2.112(4) \pm 0.013 N(L^{23}) 1.999(3) O(HL^{23})	2.043(3)	0.075	[12]

Таблица 1. Окончание

№ комплекса	Соединение	Re=O	Re-L _{цис}	Re-O _{транс}	Δ (Δ')	Литература
XXXIII	[ReO(L ²⁴) ₂ Cl] · · 1.5CH ₂ Cl ₂	1.679(4)	1.971(4) O(L ²⁴) 2.140(4) ± 0.004 N(L ²⁴) 2.365(1) Cl	1.984(3)	0.013	[13]
XXXIV	[ReO(L ²⁵) ₂ Cl] (А)	1.672(3)	1.969(2) O(L ²⁵) 2.108(2) ± 0.016 N(L ²⁵) 2.3845(11) Cl	2.079(2)	0.110	[14]
XXXV	[ReO(L ²⁵) ₂ Cl] (Б)	1.673(10)	1.975(5) O(L ²⁵) 2.114(6) ± 0.023 N(L ²⁵) 2.436(2) Cl	2.003(5)	0.028	[14]

Условные обозначения лигандов: L¹⁴–L¹⁶ = N(R)C(Me)CH₂C(Me)O; R = C₆H₃Me₃(L¹⁴), C₆H₄Me (L¹⁵), C₆H₅ (L¹⁶); L¹⁷ = N(Ph)CH₂C₆H₄O; L¹⁸ = N(CPhMe)CH₂C₆H₂Cl₂O; L¹⁹ = N(CH₂)₂OCC₆H₄O; L²⁰ = NC(*изо*-Pr)CH₂OCC₆H₄O; L²¹ⁿ = NN(Me)(CH)₂CC₆H₃RO; R = OMe (n = a), NO₂ (n = б); L²² = N(CH₂)₂SCC₆H₄O; L²³ = NC₆H₄N(H)CC₆H₄O; L²⁴ = NC₆H₄SCC₆H₄O; L²⁵ = NC(Me)₂CH₂OC₁₀H₆O.

1.3. Трициклические комплексы, сочлененные по связям N(1)–C(1) и C(2)–C(3)

Известна структура ряда соединений, содержащих шестичленные металлоциклы, сочлененные по связям N(1)–C(1) с пятичленными кольцами NC₃X (X = O, N, S), а по связям C(2)–C(3) – с шестичленными циклами C₆.

1.3.1. Трициклические соединения ReNC₃O–NC₂OC–C₆. Определена кристаллическая структура двух геометрических изомеров [ReO(L¹⁹)₂Cl]: *транс* (XXII [6], XXIIa [7]) и *цис* (XXIII [6], XXIV (солюват (1 : 1) с толуолом [7], где L¹⁹ – 2-(4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-ил)фенолят N(CH₂)₂OCC₆H₄O)). В структурах XXII и XXIIa сильно различаются по длине две связи Re–N(L¹⁹): 2.064 и 2.112, 2.038 и 2.090 Å. Отметим существенное различие одноименных длин связей в двух исследованиях *транс*-изомера XXII, XXIIa (табл. 1).

Известна структура бромного *транс*-изомера комплекса XXII (XXIIa), [ReO(L¹⁹)₂Br] (XXV) [8], в котором, как и в структуре хлорного аналога [6, 7], заметно различаются по длине две связи Re–N(L¹⁹): 2.045 и 2.098 Å. Атом рения смещен из экваториальной плоскости OBrN₂ к оксолиганду на 0.19 Å.

Структура [ReO(L²⁰)₂Cl [9] (XXVI) (рис. 2а) отличается от структуры XXII (XXIIa) только наличием заместителя *изо*-Pr при одном из атомов углерода пятичленного цикла NC₂OC лиганда 2-(4-*изо*-пропил-4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-ил)фенолята NC(*изо*-Pr)CH₂OCC₆H₄ (L²⁰). Атомы N в структуре XXVI, как и в XXII, находятся в *транс*-положениях друг к другу.

1.3.2. Трициклические комплексы ReNC₃O–N₂C₃–C₆. В двух комплексах [ReO(L²¹ⁿ)₂Cl] [10] содержатся приконденсированные к металлоциклам пятичленные пиразолильные кольца N₂C₃. Эти соединения различаются только заме-

стителями R в позициях 4 кольца C₆, сочлененного с шестичленным металлоциклом по связи C(2)–C(3), лигандов L²¹ⁿ – 2-(1-метилпиразол-3-ил)-4-R-фенолят NN(Me)(CH)₂CC₆H₃RO, где R = OMe (XXVII, n = a, рис. 2б) и NO₂ (XXVIII, n = б). Атомы азота находятся в *цис*-позициях друг к другу. Следует отметить нетипичный факт – достаточно большую разницу в расстояниях Re–O(L²¹⁶): связь в *цис*-позиции к O(оксо) 2.000(3) Å не короче (вследствие структурного проявления трансвлияния (СПТВ) кратносвязанного оксолиганда), а заметно длиннее (на 0.053 Å), чем Re–O(L²¹⁶)_{транс} 1.947(3) Å.

1.3.3. Трициклические комплексы ReNC₃O–NC₂SC–C₆. Известна структура двух геометрических изомеров комплекса [ReO(L²²)Cl] – *транс* (XXIX [7] (рис. 2в) и *цис* (XXX [11]; L²² – 2-(4,5-дигидро-1,3-тиазол-2-ил)фенолят, N(CH₂)₂SCC₆H₄O. Для комплекса XXX авторы [11] отмечают отсутствие делокализации π-электронов связей C=N с атомами серы (C–S 1.743(4) и 1.795(6) Å).

1.3.4. Комплекс с двумя разными трициклическими лигандами [ReO(L¹⁹)(L²²)Cl] (XXXI). В кристаллической структуре XXXI [7] (рис. 2г) два лиганда Lⁿ различаются сочлененными по связям N(1)–C(1) с металлоциклами ReNC₃O пятичленными кольцами NC₂XC – оксазолиновым (X = O, n = 19) и тиазолиновым (X = S, n = 22). Атомы азота расположены в *транс*-позиции друг к другу.

1.4. Тетрациклические комплексы, сочлененные по связям N(1)–C(1) и C(2)–C(3)

Известна структура четырех комплексов указанного в заголовке главы 1.4 типа, в которых реализуются два вида расположения и сочленения шести- и пятичленных циклов.

1.4.1. Тетрациклические комплексы с приконденсированными к металлоциклам ReNC₃O по связям N(1)–C(1) бициклами NC₇X (X = N, S), а по

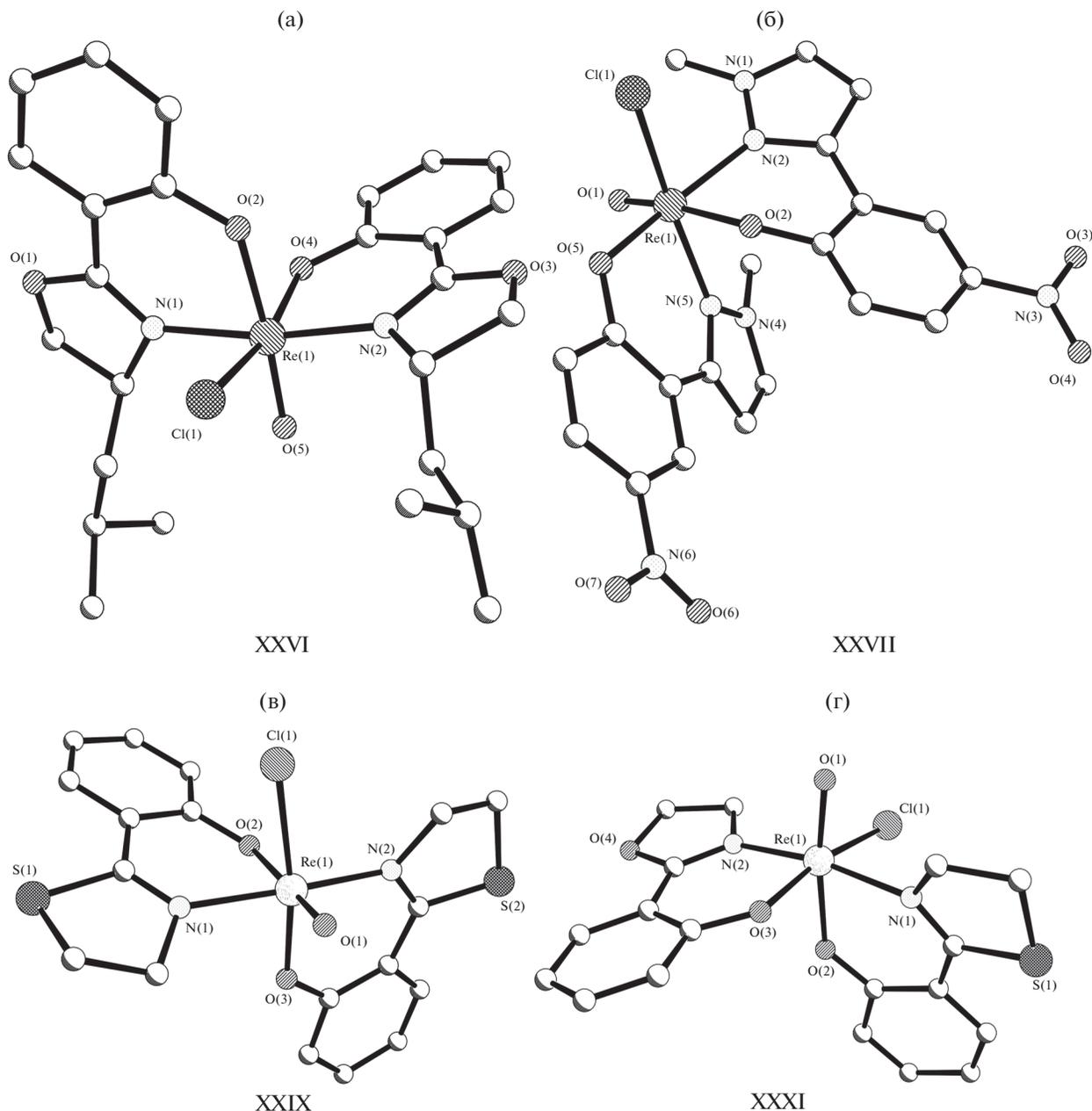


Рис. 2. Строение комплексов: а – $[\text{ReO}(\text{L}^{20})_2\text{Cl}]$ (XXVI), б – $[\text{ReO}(\text{L}^{21a})_2\text{Cl}]$ (XXVII), в – $[\text{ReO}(\text{L}^{22})_2\text{Cl}]$ (XXIX), г – $[\text{ReO}(\text{L}^{19})(\text{L}^{22})]$ (XXXI).

связям С(2)–С(3) – кольцами C_6 . Известна структура двух комплексов, содержащих сочлененные с шестичленным металлоциклом ReNC_3O по связям N(1)–C(2) бициклы, включающие пятичленное кольцо NC_2XS и шестичленное C_6 : $[\text{ReO}(\text{L}^{23})_2(\text{HL}^{23})]\text{Cl}$ (XXXII) [12] (рис. 3а), где L^{23} – 1Н-бензимидазол-2-ил)фенолат, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}$ ($\text{X} = \text{N}$), и $[\text{ReO}(\text{L}^{24})_2\text{Cl}]$ (XXXIII) [13], где L^{24} – 1Н-бензотиазол-2-ил)фенолат, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}$). В обеих структурах реализуются *цис*-изомеры. В структуре XXXII имеет

место разветвленная система ВС N–H...Cl, N–H...O, C–H...N, соединяющая комплексные катионы в 1D-цепочки: N...Cl 2.34–2.75; N...O 2.04, 2.17; H...N 2.55; N...Cl 3.124–3.395; N...O 2.684, 2.855; C...N 2.869 Å; углы NHCl 133°–153°; NHO 118°, 157°, CHN 100°. В структуре XXXIII параметр $\Delta_{\text{Re}} = 0.205$ Å.

1.4.2. Тетрациклические комплексы с приконденсированными к металлоциклам ReNC_3O по связям N–C(1) кольцами NCOC_2 , а по связям С(2)–С(3) – бициклами C_{10} . Известна структура двух мо-

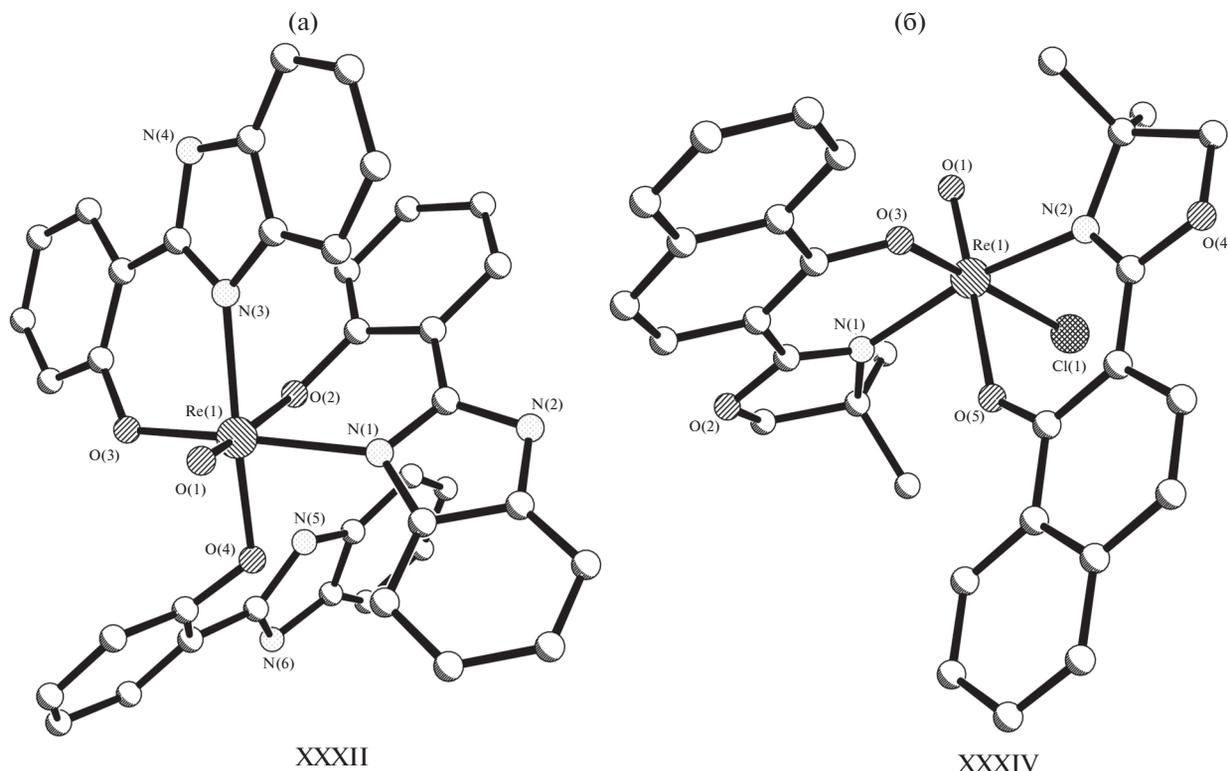


Рис. 3. Структура комплексов: а – $[\text{ReO}(\text{L}^{23})_2(\text{HL}^{23})]^+$ (XXXII), б – $[\text{ReO}(\text{L}^{25})_2\text{Cl}]$ (XXXIV).

ноклинных модификаций $[\text{ReO}(\text{L}^{25})_2\text{Cl}]$ [14] (пр. гр. $P2_1/c$): XXXIV (А, рис. 3б) и XXXV (Б), L^{25} – (4,4-диметил-4,5-дигидрооксазол-2-ил)-нафталят, $\text{NC}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{O}$, несколько различающихся объемом ячейки и параметрами $\rho_{\text{выч}}$ (соответственно 2641.8 и 2752.7 \AA^3 , 1.806 и 1.733 г/см³). В обеих структурах реализуется *транс*-изомер. Геометрические параметры двух структур сходны, за исключением того, что связь $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^{25})$ в *транс*-позиции к $\text{O}(\text{оксо})$ в комплексе XXXIV на 0.076 \AA длиннее, чем в XXXV (2.079 и 2.003 \AA), а $\text{Re}-\text{Cl}$, наоборот, на 0.051 \AA короче (2.385 и 2.436 \AA). В обеих структурах имеет место неупорядоченность в двух позициях по оси $\text{O}(\text{L}^{25})-\text{Re}-\text{Cl}$ (факторы заселенности в структуре XXXIV – 0.60 : 0.40).

II. СТРУКТУРА МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$ С ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫМИ МЕТАЛЛОЦИКЛАМИ ReONC_2O , ReNC_3O И МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ ($\text{L}_{\text{моно}}$) В ТРАНС-ПОЗИЦИЯХ К $\text{O}(\text{ОКСО})$

Известна структура шести соединений с однозарядными и нейтральными мономерными лигандами (Cl^- , OMe^- , H_2O) в *транс*-позициях к ок-

солигандам – по три с пяти- и шестичленными металлоциклами (табл. 2).

II.1. Комплекс $[\text{ReO}(\text{L}^{26})_2\text{Cl}]$ с пятичленным металлоциклом ReNC_2O и лигандом Cl^- в *транс*-позиции к $\text{O}(\text{оксо})$

В структуре $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2\text{Cl}]$ с пятичленными металлоциклами ReNC_2O [1] хлоролиганды расположены преимущественно (в семи случаях) в *цис*-позициях к $\text{O}(\text{оксо})$ (в *транс*-положениях к оксолигандам – атомы $\text{O}(\text{L}^n)$). Единственное исключение – структура $(\text{HNBu}_4)^+\{\text{ReO}(\text{L}^{26})_2\text{Cl}\}(\text{ReO}_4)^-$ (XXXVI) [15] (L^{26} – 9-(2-пиридил)флуорен-9-олат, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}\{(\text{C}_6\text{H}_4)_2\}\text{O}$), в которой лиганд Cl^- занимает *транс*-положение к кратносвязанному оксолиганду. Атомы $\text{O}(\text{L}^{26})$, как и $\text{N}(\text{L}^{26})$, расположены попарно в *цис*-позициях друг к другу. Связь $\text{Re}-\text{Cl}(\text{транс})$ (2.491 \AA) в структуре XXXVI удлинена по сравнению со связями $\text{Re}-\text{Cl}(\text{цис})$ (табл. 1) и сопоставима по длине со связями $\text{Re}-\text{Cl}(\text{транс})$ в четырех комплексах $[\text{ReO}(\text{L})_2\text{Cl}]$ с бидентатно-хелатными лигандами ($\text{O}, \text{O}; \text{P}, \text{P}; \text{N}, \text{S}$) (2.467–2.596 \AA) [16–19]. Кроме расстояния $\text{Re}-\text{Cl}(\text{транс})$ в [15] приведена еще только длина связи $\text{Re}=\text{O}$ 1.684 \AA (в КБСД отсутствуют координаты атомов соединения XXXVI).

Таблица 2. Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{МОНО}})]$ с бидентатно-хелатными (O, N) лигандами (L^n) ($n = 26-30$), содержащими шестичленные металлциклы ReNC_3O , и с лигандами ($\text{L}_{\text{МОНО}}$) в *транс*-позициях к O(оксо); $\text{L}_{\text{МОНО}}$ – монодентатный лиганд

№ комплекса	Соединение	Re=O	Re–L _{цис}	Re–O _{транс}	(Δ), (Δ')*	Литература
XXXVI	$(\text{NHBu}_4)[\text{ReO}(\text{L}^{26})_2\text{Cl}](\text{ReO}_4)$	1.685(1)	$\text{O}(\text{L}^{26}), \text{N}(\text{L}^{26}) \times 2$ 2.4911(2) Cl	$\text{O}(\text{L}^{28})$	–	[15]
XXXVII	$[\text{ReO}(\text{L}^{27})_2(\text{OMe})](\text{A})$	1.650(2)	$2.044(8) \pm 0.002 \text{ O}(\text{L}^{27})$ $2.146(17) \pm 0.011 \text{ N}(\text{L}^{27})$	1.875(19) O(OMe)	(–0.165), (–0.169)	[20]
XXXVIII	$[\text{ReO}(\text{L}^{27})_2(\text{OMe})](\text{B})$	1.691(4)	$2.053(4) \pm 0.002 \text{ O}(\text{L}^{27})$ $2.133(5) \pm 0.011 \text{ N}(\text{L}^{27})$	1.896(4) O(OMe)	(–0.154), (–0.157)	[20]
XXXIX	$[\text{ReO}(\text{L}^{28})_2(\text{OMe})]$	1.735(7)	$2.028(5) \pm 0.010 \text{ O}(\text{L}^{28})$ $2.127(7) \pm 0.006 \text{ N}(\text{L}^{28})$	1.731(11) O(OMe)	(–0.309), (–0.297)	[20]
XL	$[\text{ReO}(\text{L}^{29})_2(\text{OMe})]$	1.715(6)	$2.039(2) \pm 0.066 \text{ O}(\text{L}^{29})$ $2.114(2) \pm 0.041 \text{ N}(\text{L}^{29})$	1.890(4) O(OMe)	(–0.150), (–0.149)	[6]
XLI	$[\text{ReO}(\text{L}^{30})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{SO}_3\text{CF}_3$	1.672	$1.982 \pm 0.001 \text{ O}(\text{L}^{30})$ $2.046 \pm 0.008 \text{ N}(\text{L}^{30})$	2.249 O(H ₂ O)	(0.209), (0.267)	[7]
XLIa	$[\text{ReO}(\text{L}^{30})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{SO}_3\text{CF}_3$	1.679(7)	$1.985(7) \pm 0.002 \text{ O}(\text{L}^{30})$ $2.050(8) \pm 0.015 \text{ N}(\text{L}^{30})$	2.272(7) O(H ₂ O)	(0.232), (0.287)	[21]

Условные обозначения лигандов: $\text{L}^{26} = \text{NC}_5\text{H}_4\text{C}\{(\text{C}_6\text{H}_4)_2\}$; O; $\text{L}^{27} = \text{NC}_9\text{H}_5(\text{OMe})\text{C}(\text{O})\text{O}$; $\text{L}^{28} = \text{NC}_9\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}$; $\text{L}^{29} = \text{NC}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{OCC}_6\text{H}_4\text{O}$; $\text{L}^{30} = \text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCC}_6\text{H}_4\text{O}$.

* (Δ) = $[\text{Re}-\text{O}(\text{MeO})_{\text{транс}}] - [\text{Re}-\text{O}(\text{CT})]$; (Δ') = $[\text{Re}-\text{O}(\text{MeO})_{\text{транс}}] - [\text{Re}-\text{O}(\text{L}^n)_{\text{цис}}]$.

II.2. Комплексы с пятичленными металлоциклами ReNC_2O и лигандами OMe^- в *транс*-позициях к оксолигандам

Известна кристаллическая структура двух сходных по составу и геометрической изомерии (*транс*(N,N), *транс*(O,O)) комплексов $[\text{ReO}(\text{L}^{27})_2(\text{OMe})]$ [20] (L^{27} – 4-метоксихинолин-2-карбоксилат, $\text{NC}_9\text{H}_5(\text{OMe})\text{C}(\text{O})\text{O}$). Моноклинные кристаллы различаются пр. гр.: $P2_1/c$ (XXXVII) (рис. 4а) и Cc (XXXVIII). Отметим, что *транс*-расположение оксо- и метоксолигандов типично для рассматриваемых комплексов (см. также следующую главу). Единственное исключение – соединение $[\text{ReO}(\text{L}^9)_2(\text{OMe})]$ с пятичленным хелатным циклом ReNC_2O [21], в котором лиганд OMe^- расположен в *цис*-положении к оксолиганду.

II.3. Комплексы с шестичленными металлоциклами ReNC_3O и лигандами OMe^- в *транс*-позициях к оксолигандам

Комплекс $[\text{ReO}(\text{L}^{28})_2(\text{OMe})]$ (XXXIX) [20] (рис. 4б) сходен с XXXVII и XXXVIII, отличаясь от них шести-, а не пятичленным металлоциклом ReNC_3O , образованным лигандом L^{28} – изохинолин-1-карбоксилатом, $\text{NC}_9\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}$. Соединение XXXIX, как XXXVII и XXXVIII, имеет геометрию *транс*-(N,N), *транс*-O,O. Отметим нестандартную соизмеримость по длине *транс*-связей: необычно короткой $\text{Re}-\text{O}(\text{OMe})$ (1.731(11) Å) и сильно удлиненной $\text{Re}-\text{O}(\text{оксо})$ (1.735(7) Å).

В комплексе $[\text{ReO}(\text{L}^{29})(\text{OMe})]$ (XL) [6] (L^{29} – 4,4-диметил-4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-ил)фенолят, $\text{NC}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{OCC}_6\text{H}_4\text{O}$), как и в предыдущих трех комплексах, реализуется изомер *транс*(N,N), *транс*(O,O). Имеет место неупорядоченность в двух позициях по оси O(оксо)– $\text{Re}-\text{O}(\text{OMe})$ с факторами заселенности, равными 0.688(2): 0.312(2). Следует отметить значительное расхождение в одноименных лигандах длин связей $\text{Re}-\text{N}(\text{L}^{29})$ и особенно $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^{29})$: соответственно 2.073, 2.155 и 1.972, 2.105 Å.

Отметим, что во всех четырех комплексах XXXVII–XL с лигандами OMe^- в *транс*-позициях к оксолигандам связи $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^n)_{\text{цис}}$ существенно (на 0.149–0.297 Å) длиннее (а не короче в соответствии с СПТВ) связей $\text{ReO}(\text{OMe})_{\text{транс}}$. Подробнее эта “аномалия” будет рассмотрена в гл. III.

II.4. Комплекс $[\text{ReO}(\text{L}^{30})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ с шестичленным металлоциклом ReNC_3O и лигандом H_2O в *транс*-позиции к оксолиганду

Структура соединения $[\text{ReO}(\text{L}^{30})_2(\text{H}_2\text{O})]^+ \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, содержащего однозарядный комплексный катион (L^{30} – 2-(2'-оксофенил)-2-оксазолинат, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCC}_6\text{H}_4\text{O}$), определена дважды: XLI [7] (рис. 4в) и XLIa [21]. Комплексный катион имеет *транс*(N,N), *транс*(O,O) геометрию. Связь $\text{Re}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, *транс* к O(оксо) (2.249 и 2.272 Å), как обычно, существенно удлинена (на 0.267 и 0.287 Å

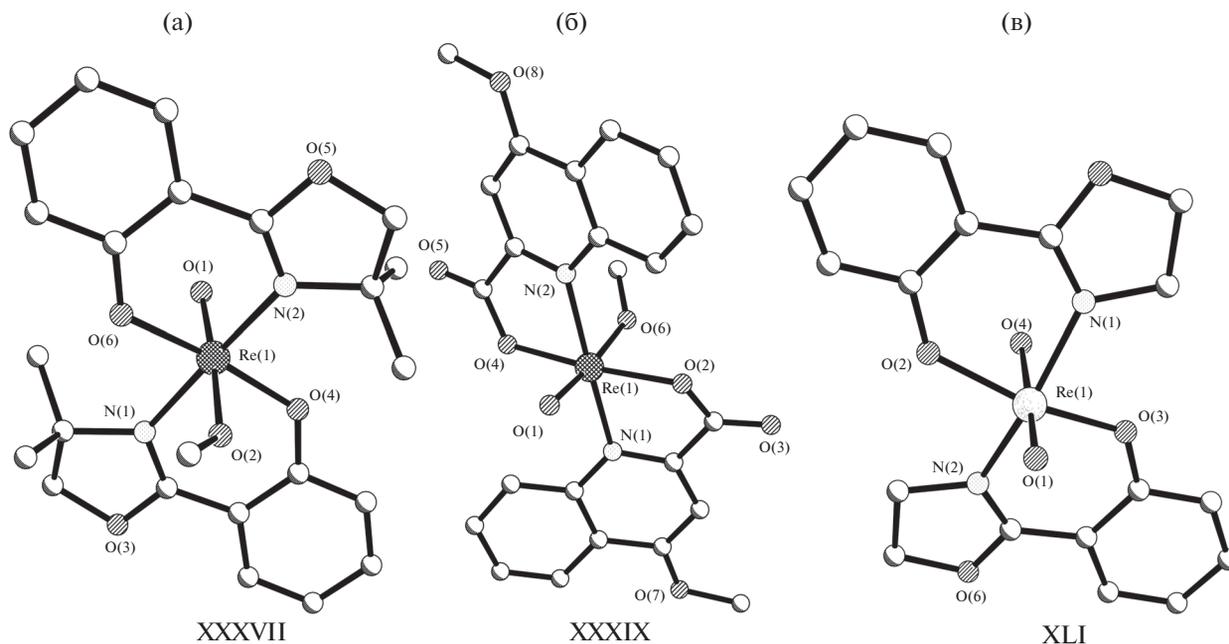


Рис. 4. Строение комплексов: а – $[\text{ReO}(\text{L}^{27})_2(\text{OMe})]$ (XXXVI), б – $[\text{ReO}(\text{L}^{28})_2(\text{OMe})]$ (XXXIX), в – $[\text{ReO}(\text{L}^{30})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (XLI).

в двух исследованиях) по сравнению с $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^{30})$ (1.982 и 1.985 Å в соответствии с СПТВ).

III. Особенности строения мономерных октаэдрических монооксокомплексов рения(V), $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$

В табл. 3 приведены средние значения основных геометрических параметров в структуре I–XLI. Рассмотрим кристаллическую структуру проанализированных в двух обзорных статьях (часть 1, 2) соединений на основе двух особенностей стереохимии октаэдрических монооксокомплексов металлов V–VII групп (и, в частности, рения).

1. Выбор *транс*-партнера (при наличии конкурирующих лигандов) можно определить правилом “самосогласованности” [22]: в *транс*-положении к кратносвязанному 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 $\text{Re}-\text{L}$, *транс* к $\text{O}(\text{оксо})$, удлиняются из-за СПТВ кратносвязанного лиганда $\text{O}(\text{оксо})$.

Эти правила реализуются всего в одном (!) из 41 комплекса $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$, проанализированного в данной статье и в [1]. Действительно, в соединениях XLI, XLIa, $[\text{ReO}(\text{L}^{30})(\text{H}_2\text{O})]$, [7, 21] *транс*-позицию к оксолиганду занимает нейтральный аквалиганд, связь $\text{Re}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}}$ с которым (2.261 ± 0.012 Å) заметно длиннее (на

0.182–0.318 Å), чем $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^n)_{\text{транс}}$ в 34 комплексах $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$, на 0.365–0.530 Å длиннее, чем $\text{Re}-\text{O}(\text{OMe}^-)_{\text{транс}}$ в 4 подобных соединениях, и на 0.221 Å больше стандартного расстояния $\text{Re}-\text{O}(\text{CT})$ (2.04 Å) [23].

Таблица 3. Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов $d^2-\text{Re}(\text{V})$ $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$ с бидентатно-хелатными (O, N) лигандами L^n и монодентатными $\text{L}_{\text{моно}}$

Параметр	Значение (Å)
$\text{Re}-\text{O}(\text{оксо})$	1.650–1.735 {43} (1.683 ± 0.052)
$\text{Re}-\text{O}_{\text{транс}}(\text{L}^n)$	1.943–2.079 {34} (2.008 ± 0.071)
$\text{Re}-\text{O}_{\text{цис}}(\text{L}^n)$	1.933–2.093 {43} (1.972 ± 0.122)
Δ	–0.053...+0.110 {34} ($+0.015 \pm 0.095$)
$\text{Re}-\text{O}_{\text{транс}}(\text{OMe})$	1.731–1.896 {4} (1.846 ± 0.115)
$\text{Re}-\text{O}_{\text{транс}}(\text{H}_2\text{O})$	2.249, 2.272 {2} (2.261 ± 0.012)
$\text{Re}-\text{N}(\text{L}^n)_{\text{цис}}$	2.046–2.172 {44} (2.113 ± 0.067)
$\text{Re}-\text{Cl}_{\text{транс}}$	2.4911 {1}
$\text{Re}-\text{Cl}_{\text{цис}}$	2.335–2.460 {26} (2.386 ± 0.074)
$\text{Re}-\text{Br}_{\text{цис}}$	2.477–2.580 {4} (2.537 ± 0.060)
$\text{Re}-\text{P}_{\text{цис}}$	2.462 {1}
$\text{Re}-\text{N}(\text{Py})$	2.153 {1}

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

В остальных 40 комплексах $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{L}_{\text{моно}})]$ в *транс*-положениях к О(оксо) расположены однозарядные (ацидо) лиганды $\text{O}(\text{L}^n)$, $\text{O}(\text{ОМе})$, Cl .

При этом единственная связь $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{транс}}$ (2.491 Å) в комплексе $[\text{ReO}(\text{L}^{26})_2\text{Cl}]$ [15] заметно (в среднем на 0.105 Å) длиннее, чем $\text{ReCl}_{\text{цис}}$ (2.335–2.460 Å, средн. 2.386 Å) в 26 соединениях подобного типа (табл. 1, 2).

Принципиально другой вариант, чем в аквакомплексе XLI, реализуется в четырех комплексах $[\text{ReO}(\text{L}^n)_2(\text{ОМе})]$ [17] с отрицательно заряженными атомами кислорода монодентатных метоксолигандов в *транс*-позициях к О(оксо). В этих соединениях связи $\text{Re}-\text{O}(\text{ОМе})_{\text{транс}}$ (1.731–1.896 Å, средн. 1.846 Å) сильно (в среднем на 0.194 Å) укорочены по сравнению с $\text{Re}-\text{O}(\text{СТ})$ (2.04 Å) [23]. Этот факт, казалось бы, противоречит “правилу самосогласованности” [22]. Однако на самом деле кислородсодержащие монодентатные отрицательно заряженные лиганды можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, о чем свидетельствуют их расстояния $\text{Re}-\text{O}_{\text{транс}}$ укороченные (а не удлиненные) по сравнению с $\text{Re}-\text{O}(\text{СТ})$, – интервал средних значений (Δ') составляет $-0.119\dots-0.177$ Å [3]. Другими словами, мы имеем дело с псевдодиоксокомплексами, содержащими (в данном случае) два лиганда $\text{O}(\text{оксо})$ и $\text{O}(\text{ОМе})_{\text{транс}}$ повышенной кратности. Напомним, что в d^2 -комплексах металлов V–VII групп два кратносвязанных лиганда всегда располагаются в *транс*-позициях друг к другу.

Сложнее, чем в комплексах оксорения(V) с монодентатными нейтральными и ацидолигандами в *транс*-позициях к О(оксо), обстоит дело в соединениях с бидентатно-хелатными кислородсодержащими однозарядными отрицательными лигандами с атомами $\text{O}(\text{L}^n)$ в *транс*-позициях к оксолигандам, в частности, с рассматриваемыми в данной статье и в [1] лигандами с N, O-донорами.

В 34 случаях длина связей $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^n)_{\text{цис}}$ лежит в интервале 1.933–2.079 Å, а среднее значение (1.972 Å) на $-0.107\dots+0.039$ Å отличается от величины $\text{Re}-\text{O}(\text{СТ})$ (2.04 Å). При этом среднее значение длины данных связей на 0.068 Å меньше, чем значение $\text{Re}-\text{O}(\text{СТ})$ (2.04 Å). Можно сказать, что в этом случае отрицательно заряженные атомы кислорода бидентатно-хелатных (O, N) лигандов L^n в *транс*-позициях к О(оксо) также формируют псевдо-диоксогруппу ReO_2 с повышенной кратностью обеих связей металл–кислород. Отметим, что в комплексах со связями $\text{Re}-\text{O}(\text{L}^n)_{\text{транс}}^-$ последние ослаблены (укорочены) в меньшей степени, чем аналогичные расстояния с монодентатными заряженными метоксолигандами (см. выше).

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 317. [*Сергиенко В.С.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 260.]
2. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 64. № 3. P. 631. doi 10.1134/S0036023618050121 [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 601.]
3. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 64. № 6. P. 753. doi 10.1134/S0036023618060219 [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 718.]
4. *Kuhn F.E., Rauch M.U., Lubmaier G.M. et al.* // Chem. Ber. 1997. B. 130. S. 1427.
5. *Schachner J.A., Terfassa B., Peschel L.N. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. 12918.
6. *Liu J., Wu D., Su X. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 2597.
7. *Shuter E., Hoveyda H.R., Karunaratne V. et al.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 368.
8. *Lin A., Peng H., Abdukeder A., Zhu C.* // Eur. J. Org. Chem. 2013. P. 7286.
9. *Zwettler N., Schachner J.A., Belaj F., Mösch-Zanetti C.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 12832.
10. *Pherson L.D., Drees M., Khan S.I. et al.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 4036.
11. *Panneerselvam K., Lu T.-H., Tung S.F. et al.* // Acta Crystallogr. 1999. V. 55C. P. 1802.
12. *Machura B., Wolff M., Pencala M.* // Polyhedron. 2012. V. 44. P. 156.
13. *Terfassa B., Schachner J.A., Traar P. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 75. P. 141.
14. *Mazzi U., Refosco F., Bandoli G., Nicolini M.* // Trans. Met. Chem. 1985. V. 10. P. 121.
15. *Lobmaier G.M., Frey G.D., Dewhurst R.D. et al.* // Organomet. 2007. V. 26. P. 6290.
16. *Sigouin O., Reber C., Beachamp A.L.* // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2059.
17. *Konno T., Shimazaki Y., Kawai M., Hirotsi M.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 4250.
18. *Gerber T.I.A., Hosten E., Luzipo D., Mayer P.* // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. P. 1063.
19. *Arias J., Newlands C.R., Abu-Omar M.M.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2185.
20. *Machura B., Kruszynski R.* // Polyhedron. 2007. V. 26. P. 3686.
21. *Machura B., Kruszynski R.* // Polyhedron. 2007. V. 26. P. 3686.
22. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* // Коорд. химия. 1975. Т. 1. С. 1271.
23. *Порай-Кошиц М.А.* // Изв. Югосл. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.