

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ $d^2$ -РЕНИЯ С МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2$ , $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ (ОБЗОР)

© 2023 г. В. С. Сергиенко<sup>1,\*</sup>, А. В. Чураков<sup>1</sup>

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

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

Рассмотрены особенности строения мооядерных октаэдрических диоксокомплексов  $d^2$ - $\text{Re}^{5+}$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$  с моно- и бидентатными лигандами. Кратносвязанные лиганды  $\text{O}_{\text{оксо}}$  расположены преимущественно в *транс*-позициях друг к другу, за двумя исключениями – с *цис*-строением фрагмента  $\text{ReO}_2$ . Атомы рения в большинстве комплексов имеют *транс*-октаэдрическую координацию  $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}$ ), в двух случаях – *цис*-октаэдрическое строение  $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{N}_4$ . Связи  $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$  в мономерных октаэдрических диоксо соединениях  $d^2$ - $\text{Re}(\text{V})$  ( $d_{\text{ср}} 1.772 \text{ \AA}$ ) существенно длиннее, чем в монооксокомплексах  $d^2$ - $\text{Re}(\text{V})$  ( $d_{\text{ср}} 1.676\text{--}1.699 \text{ \AA}$ ).

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

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

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

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Особенности кристаллической структуры мономерных октаэдрических комплексов  $d^0$ -,  $d^2$ -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратносвязанными оксолигандами детально обсуждаются в работах [1–7]. Для монооксоком-

плексов  $d^2$ - $\text{ReO}^{3+}$  методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение более 500 соединений, для диоксокомплексов  $d^2$ - $\text{ReO}_2^+$  – порядка 100 соединений (Кембриджский банк структурных данных, версия 5.43, сентябрь 2022 г. [8]). Ранее мы опубликовали ряд обзорных статей по мономерным октаэдриче-

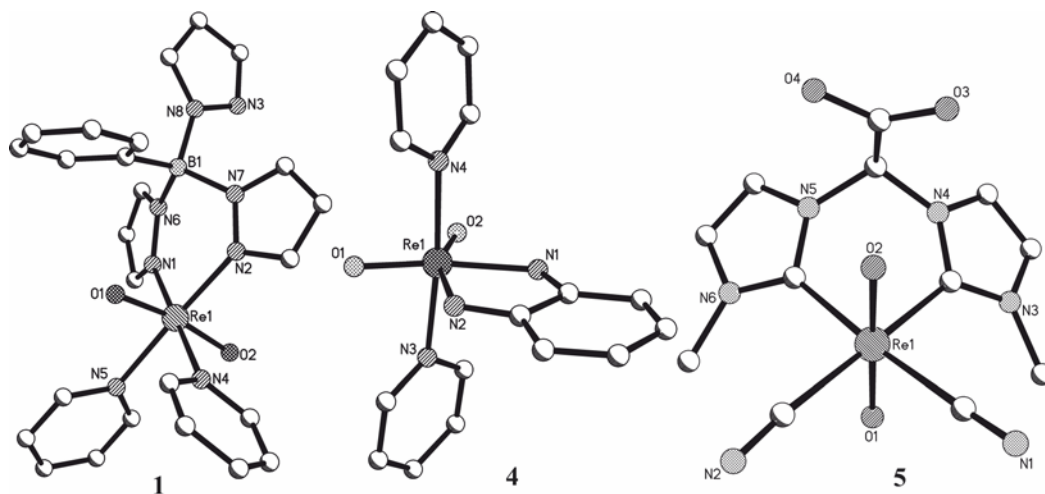


Рис. 1. Структура комплексов  $[\text{ReO}_2(\text{PhBPz}_3)(\text{Py})_2]$  (1),  $[\text{ReO}_2(\text{HDab})(\text{Py})_2]$  (4),  $[\text{ReO}_2(\text{BMImAc})(\text{CN})_2]^{2+}$  (5).

ским монооксокомплексам  $d^2\text{-Re(V)}$  с полидентатными лигандами – бидентатно-хелатными (O, O) [9], (O, S) и (O, C) [10], (O, P) [11], (O, N) [12, 13], тридентатно-хелатными (O, N, O) [14], (O, S, O) [15], (O, P, O) и (O, P, N) [16], (O, N, S) [17], тетрадентатно-хелатными [18] и пентадентатно-хелатными [19].

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

В настоящей работе рассмотрены особенности строения мономерных октаэдрических нейтральных, монокатионных или моноанионных диоксокомплексов  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ , содержащих моно- и бидентатные или только бидентатные лиганды с донорными атомами азота, фосфора, мышьяка, углерода и кислорода. Ранее мы рассмотрели особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов  $d^2$ -ренийя(V)  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{моно}})_4]$  с монодентатными лигандами [20]. В табл. 1 приведены основные геометриче-

ские параметры рассматриваемых комплексов  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ .

## 2. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ С ОДНИМ БИДЕНТАТНЫМ И ДВУМЯ ОДИНАКОВЫМИ МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

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

**Строение соединений *транс*- $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ , содержащих четыре донорных атома азота.** Описана структура двух соединений с комплексными молекулами близкого состава:  $[\text{ReO}_2(\text{PhBPz}_3)(\text{Py})_2]$  **1** [21] (рис. 1) и  $[\text{ReO}_2(\text{BPz}_4)(\text{PyNMe}_2)_2] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  **2** [22]. Оба комплекса имеют *транс,цис,цис*-конфигурацию с *транс*-расположением диоксогруппы, *цис*-расположением двух мондентатных пиридиновых лигандов и *цис*-положением двух донорных атомов азота бидентатно-хелатного поли(пиразолил)боратного лиганда. В обеих структурах при координации атома рения с поли(пиразолил)боратым лигандом замыкается шестичленный метал-

**Таблица 1.** Основные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексных катионов  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]^+$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]^+$  <sup>a</sup>

Соединение	Re=O <sub>оксо</sub> , Å	Re-L, Å	O <sub>оксо</sub> ReO <sub>оксо</sub> , град	Ссылка
$[\text{ReO}_2\{\text{PhB}(\text{Pz})_3\}(\text{Py})_2]$ ( <b>1</b> )	1.757(7)±0.007	2.172(8)±0.012 N(Py) 2.109(8)±0.009 N(Pz)	170.1(3)	[21]
$[\text{ReO}_2(\text{BPz}_4)(\text{PyNMe}_2)_2] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}$ ( <b>2</b> )	1.759(3)±0.003	2.174(4)±0.001 N(Py) 2.111(4)±0.007 N(Pz)	176.3(2)	[22]
$[\text{ReO}_2(\text{Bipy})(\text{Py})_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.33(\text{HPy})\text{ClO}_4 \cdot 0.33\text{Me}_2\text{CO}$ ( <b>3</b> )	1.759(3)±0.002	2.140(4)±0.001 N(Py) ( <i>цис</i> к O <sub>оксо</sub> ) 2.205(4)±0.003 N(Bipy) ( <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> )	121.4(4)	[23]
$[\text{ReO}_2(\text{HDab})(\text{Py})_2]$ ( <b>4</b> )	1.720(7)±0.004	2.159(9)±0.004 N(Py) ( <i>цис</i> к O <sub>оксо</sub> ) 2.048(9)±0.006 N(HDab) ( <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> )	118.2(3)	[24, 25]
$\text{K}_2[\text{ReO}_2(\text{BMImAc})(\text{CN})_2]$ ( <b>5</b> )	1.786(2)±0.003	2.155(3)±0.003 C(BMImAc)] 2.155(3)±0.003 C(CN)	178.65(9)	[30]
$[\text{ReO}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$ ( <b>6a</b> )	1.73(4)±0.04	2.18(5)±0.07 N(En)	178(2)	[31]
$[\text{ReO}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$ ( <b>6b</b> )	1.765(7)± 0.004	2.162(8)±0.029 N(En)	179.3(3)	[32]
$[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{ReO}_2(\text{EnEt})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ( <b>7</b> )	1.765(3)± 0.001	2.176(4)±0.020 N(En)	180	[33]
$[\text{ReO}_2(\text{EnEt}_2)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>8</b> )	1.769(2)	2.207(3)±0.035 N(En)	180	[34]
$[\text{ReO}_2(\text{EnEt}_2)_2]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> )	1.766(3)	2.190(7)±0.003 N(En)	180	[35]
$[\text{ReO}_2(\text{Dfed})_2](\text{BPh}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>10</b> )	1.774(8)	2.20(1)±0.01 N(En)	179.8(1)	[36]
$[\text{ReO}_2(\text{DACH})_2](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>11</b> )	1.761(3)±0.001	2.165(4)±0.008 N(DACH)	180	[37]
$[\text{ReO}_2(\text{Dpa})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> )	1.762(3)±0.002	2.141(4)±0.009 N(Dpa)	179.2(1)	[38, 39]
$[\text{ReO}_2(\text{Bdmpzm})_2]\text{Br} \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>13</b> )	1.779(2)	2.122(2) N(Bdmpzm)	180	[41]
$[\text{ReO}_2(\text{Py})_4][\text{ReO}_2\{\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2\}_2]$ ( <b>14</b> )	1.763(5)	2.145(5)±0.008 N(Pz) 2.146(6)±0.002 N(Py)	180	[42]
$[\text{ReO}_2\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}(\text{Dmpe})] \cdot \text{HPz}$ ( <b>15</b> )	1.763(5)±0.011	2.191(4) N(Pz) 2.401(1) P(Dmpe)	176.3(2)	[22]
$[\text{ReO}_2\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}(\text{Dmpe})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>16</b> )	1.748±0.007	2.184±0.003 N(Pz) 2.400 ±0.003 P(Dmpe)	174.5	[22]
$[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Apm dp})_2]\text{Cl} \cdot 0.75\text{MeOH}$ ( <b>17</b> )	1.761(5)±0.019	2.249(6)±0.010 N(H <sub>2</sub> Apm dp) 2.413(3)±0.011 P(H <sub>2</sub> Apm dp)	175.3(2)±0.1	[43]
$[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Apm dp})_2][\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Apm dp}) \cdot (\text{H}_2\text{Apm dp})]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>18</b> )	1.769(6)±0.007	2.204(6) N(H <sub>2</sub> Apm dp) 2.245(6) N(Apm dp) 2.420(2) P(Apm dp) 2.454(2) P(Apm dp)	176.3(3)	[43]
$[\text{ReO}_2(\text{Dmpe})_2]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>19</b> )	1.789(5)±0.001	2.462(2)±0.006 P(Dmpe)	178.8(2)	[44]
$[\text{ReO}_2(\text{Dhmpe})_2]\text{Cl}$ ( <b>20</b> )	1.774(5)	2.477(2)±0.003 P(Dhmpe)	180	[45]
$[\text{ReO}_2(\text{Dhmpp})_2]\text{I}$ ( <b>21</b> )	1.779(2)	2.459(1)±0.001 P(Dhmpp)	180	[45]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{I}$ ( <b>22</b> )	1.772(4)	2.485(3)±0.002 P(Dppe)	180	[46]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{ReO}_4$ ( <b>23</b> )	1.781(6)	2.491(3)±0.006 P(Dppe)	180	[47]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>24</b> )	1.780(4)	2.500(2)±0.013 P(Dppe)	180	[46]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>25</b> )	1.777	2.481±0.007 P(Dppe)	180	[48]
$[\text{ReO}_2(\text{Dmpps})_2]\text{PF}_6$ ( <b>26</b> )	1.790(4)	2.509(2)±0.001 P(Dmpps)	180	[50]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>27</b> )	1.778(8)±0.030	2.531(3)±0.020 P(Dppp)	178.0(3)	[51]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]$	1.770(6)±0.011	2.547(3)±0.082 P(Dppp)	177.0(3)	[51]
$\text{I}_{0.17}(\text{ReO}_4)_{0.83} \cdot 0.17\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>28</b> )				
$[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]\text{I}_{0.36}(\text{ReO}_4)_{0.64} \cdot 0.36\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>29</b> )	1.775(6)±0.019	2.531(3)±0.032 P(Dppp)	177.3(3)	[51]

Таблица 1. (Продолжение)

Соединение	Re=O <sub>оксо</sub> , Å	Re–L, Å	O <sub>оксо</sub> ReO <sub>оксо</sub> , град	Ссылка
[ReO <sub>2</sub> (Dppmap) <sub>2</sub> ]I·4.5(CH <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> ( <b>30</b> )	1.785±0.019	2.503±0.006 P(Dppmap)	180	[52]
[ReO <sub>2</sub> (Dppmap) <sub>2</sub> ]I·1.75CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>31</b> )	1.779	2.515±0.009 P(Dppmap)	180	[52]
[ReO <sub>2</sub> (Dppmap) <sub>2</sub> ]Cl·2CH <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> ( <b>32</b> )	1.780±0.001	2.512±0.014 P(Dppmap)	180	[52]
[ReO <sub>2</sub> (Dadpe) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> ( <b>33</b> )	1.776(8)±0.010	2.520(3)±0.057 P(Dadpe) 2.549(2)±0.008 As(Dadpe)	176.0(4)	[53]
(AsPh <sub>4</sub> ) [ReO <sub>2</sub> (Opdpp) <sub>2</sub> ]·0.5Me <sub>2</sub> CO·0.5EtOH ( <b>34</b> )	1.74(1)±0.01	2.402(6)±0.008 P(Opdpp) 2.125(10)±0.005 O(Opdpp)	175.3(6)	[54]

<sup>a</sup> В круглых скобках приведена погрешности в определении геометрических параметров, после знака «±» дан разброс одноименных величин. Условные обозначения лигандов: Pz – пиразол, H<sub>2</sub>Dab – 1,2-диаминобензол, BMImAc – 2,2-бис(3-метил-1*H*-имидазол-1-илацетат), Dfed – бис(N,N'-ферроценилметил)этилендиамин, DACH – 1,2-диаминоциклогексан, Дра – 2,2'-дипиридиламин, Vdmpzm – бис(2,5-диметилпиразол-1-ил)метан, Dmpe – бис(диметилфосфино)этан, Armdp – (аминофенилметил)дифенилфосфин, Ардр – (аминофенил)дифенилфосфин, Dhmpе – бис(дигидроксиметилфосфино)этан, Dppe – бис(дифенилфосфино)этан, Dmppe – бис(диметилфенилфосфино)этан, Dppp – бис(дифенилфосфино)пропан, Dppmap – бис(дифенилфосфинометил)аминофенол, Dppmapa – бис(дифенилфосфинометил)аминоуксусная кислота, Dppmapo – бис(дифенилфосфинометил)аминофосфоновая кислота, Dadpe – 1-дифениларсино-2-дифенилфосфиноэтан, Opdpp – окифенилдифенилфосфин.

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

**Строение комплексов *цис*-[ReO<sub>2</sub>(L<sub>би</sub>)(L<sub>моно</sub>)<sub>2</sub>] с четырьмя донорными атомами азота.** Две кристаллические структуры соединений [ReO<sub>2</sub>(Bipy)(Py)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·0.33(HPy)ClO<sub>4</sub>·0.33Me<sub>2</sub>CO **3** [23] и [ReO<sub>2</sub>(HDab)(Py)<sub>2</sub>] **4** [24, 25] (рис. 1) содержат однозарядный комплексный катион [ReO<sub>2</sub>(Bipy)(Py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и комплексную молекулу [ReO<sub>2</sub>(HDab)(Py)<sub>2</sub>] соответственно. Эти два комплекса имеют *цис*-строение группы ReO<sub>2</sub> и представляют исключения из общего правила о *транс*-расположении диоксогруппы  $d^2$ -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) [7]. Комплексы **3**, **4** имеют отличную от соединений **1**, **2** *цис,цис,транс*-конфигурацию с вынужденным (в соответствии с попарным *цис*-размещением диоксолигандов и атомов азота бидентатных ли-

гандов Bipy и HDab<sup>–</sup>, где H<sub>2</sub>Dab = 1,2-диаминобензол) *транс*-расположением атомов N монодентатных пиридиновых лигандов. Комплекс **3** получен на основе [Re<sup>V</sup>O<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. При этом происходит замещение 2Py на bipy, сопровождающееся *транс,цис*-изомерией. Комплекс **4** получен реакцией [Re<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>] с H<sub>2</sub>Dab в этаноле, сопровождаемой замещением 2Py на HDab<sup>–</sup> и, так же как и в случае комплекса **3**, *транс,цис*-изомерией. Моно- и дианионные лиганды HDab<sup>–</sup>, Dab<sup>2–</sup> при координации с  $d^2$ -переходными металлами принимают разную форму: например, имидную в [Re(Dab)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [26] и диимидную в [Re(Dab)<sub>2</sub>Cl(PPh<sub>3</sub>)] [27]. Следует отметить существенную разницу в некоторых геометрических параметрах комплексов **3** в то время как связи Re–N(Py) в *цис*-позициях к кратным связям Re=O<sub>оксо</sub> сопоставимы по длине (в среднем 2.140 и 2.159 Å соответственно), расстояния Re–N(L<sub>би</sub>) в *транс*-положении к Re=O<sub>оксо</sub> в двух комплексах принципиально различны. Если в структуре **3** связи Re–N(Bipy)<sub>транс</sub> как обычно, заметно удлинены по сравнению с Re–N(Py)<sub>цис</sub> (в среднем на 0.065–2.205 Å) вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов,

то в структуре **4** связи  $\text{Re-N}(\text{HDab})_{\text{транс}}$  не удлинены, как обычно, по сравнению с  $\text{Re-N}(\text{Py})_{\text{цис}}$ , а наоборот, заметно укорочены (в среднем на 0.111–2.048 Å). Причину этой явной аномалии авторы [24, 25] не обсуждают. В ИК спектре комплекса **3** есть два сильных пика 905 и 876  $\text{см}^{-1}$  – симметричная и асимметричная полосы группы  $\text{цис-ReO}_2$ . Углы  $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$  в октаэдрических соединениях **3**, **4** (121.4°, 118.2°) существенно больше, чем в шестикоординационных  $\text{цис}$ -диооксокомплексах семивалентного рения  $d^0\text{-Re(VII)}$  (100.2–108.3°) [28]. Еще больше угол  $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$  с двумя экваториальными оксолигандами (138.7°) в тригонально-бипирамидальном комплексе  $[\text{Re}^{5+}\text{O}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$  [29]. Связи  $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{оксо}}$  в комплексах **3**, **4** (в среднем 1.735, 1.729 Å) заметно длиннее, чем  $\text{Re}^{\text{VII}}=\text{O}_{\text{оксо}}$  (1.655–1.716 Å [26]). При координации с атомами рения в обеих структурах **3**, **4** замыкаются неплоские пятичленные металлоциклы  $\text{ReNC}_2\text{N}$ . В структуре **4** плоский лиганд  $\text{HDab}^-$  лежит в экваториальной плоскости  $\text{ReN}(1,2)\text{O}(1,2)$  и ортогонален двум  $\text{Py}$ -лигандам. Двугранный угол между плоскостями двух пиридиновых циклов равен 12.5°.

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

### 3. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ С ДВУМЯ БИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В данном разделе рассмотрено строение комплексов  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ , в которых  $\text{L}_{\text{би}}$  – два одинако-

вых (или разных) бидентатно-хелатных лиганда с одинаковыми (или разными) донорными атомами ( $\text{N}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{O}$ ).

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

*Строение соединений  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ ,  $\text{L}_{\text{би}}$  – незамещенный и замещенные этилендиаминовые лиганды.* В данном разделе обсуждаются комплексные молекулы и катионы, содержащие пятичленные металлоциклы  $\text{ReN}_2\text{C}_2$  этилендиаминовых лигандов, незамещенных либо замещенных по атомам азота или углерода.

Кристаллическая структура  $[\text{ReO}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$  с незамещенными этилендиаминовыми лигандами представлена двумя примерами: **6a** [31] и **6b** [32]. Структурные единицы кристалла объединены межмолекулярными водородными связями  $\text{N-H}\cdots\text{O}_{\text{оксо}}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  (по данным работы [32],  $\text{N}\cdots\text{O}$  2.86–3.02 Å,  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  3.25–3.41 Å). Изучена кристаллическая структура трех соединений, содержащих однозарядные комплексные катионы с одним или двумя этильными заместителями в этилендиаминовых лигандах:  $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{ReO}_2(\text{EnEt})_2]\cdot(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**7**) [33],  $[\text{ReO}_2(\text{EnEt})_2]\text{X}\cdot m\text{H}_2\text{O}$   $\{\text{X} = \text{Cl}, m = 3$  (**8**) [34];  $\text{X} = \text{I}, m = 2$  (**9**) [35] $\}$ . В структуре **8** две этильные группы замещают два атома водорода при одном атоме азота, в структуре **9** – при двух разных атомах  $\text{N}$ . В комплексах **7**, **8** связи  $\text{Re-N}(\text{Et}_n)$  ( $n = 1, 2$ ) (2.191, 2.242 Å соответственно) на 0.030, 0.070 Å длиннее связей  $\text{Re-N}(\text{H})$  (2.161, 2.172 Å). Средняя длина связей  $\text{Re-N}(\text{Et}_2)$  в структуре **9** составляет 2.190 Å. Во всех трех соединениях комплексные катионы (в комплексе **7** – два независимых) центросимметричны.

В структуре **7** атом лития имеет тетраэдрическую координацию двумя атомами кислорода анионов  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ( $\text{Li-O}$  1.965, 2.006 Å) и двумя оксолигандами двух комплексных катионов ( $\text{Li-O}$  1.887, 1.940 Å). Комплексные катионы  $[\text{ReO}_2(\text{EnEt})_2]^+$  и молекулы  $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$  объединяются в 1D-цепочки с альтернирующими атомами  $\text{Re}$  и  $\text{Li}$ . В комплексах **7**, **8** замещенные (как и незамещенные)

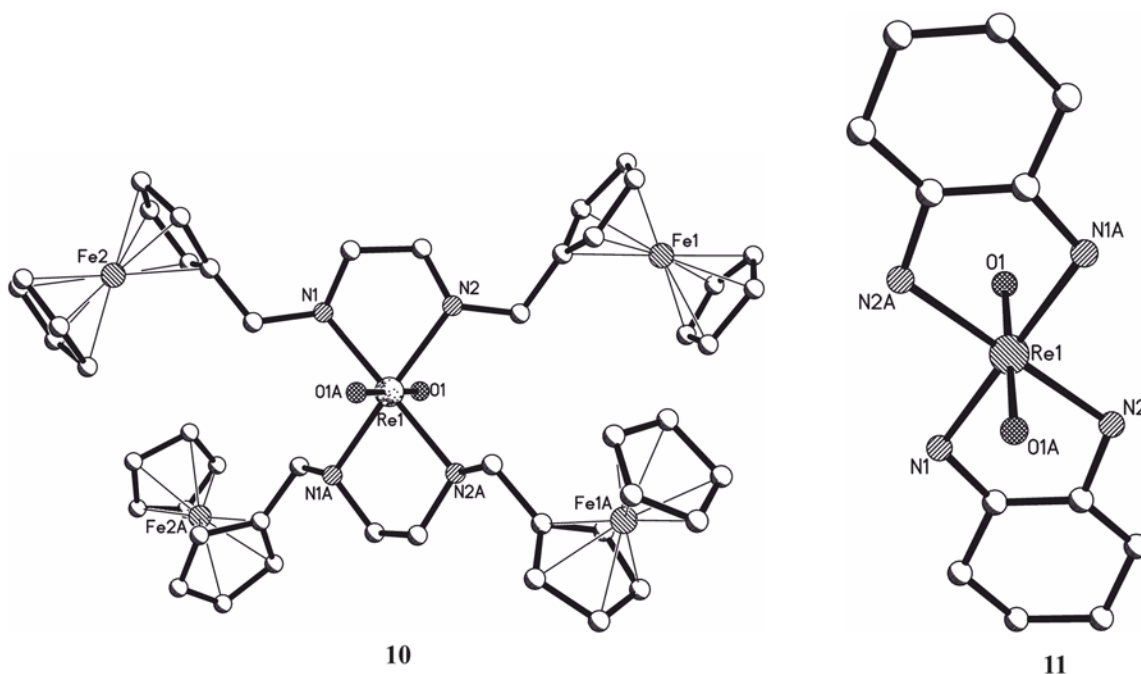


Рис. 2. Строение комплексов  $[\text{ReO}_2(\text{Dfed})_2]^+$  (**10**),  $[\text{ReO}_2(1,2\text{-DACH})_2]^+$  (**11**).

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

Реакцией  $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3]$  с бис( $N,N'$ -ферроценил)этилендиамином (*Dfed*) получен комплексный катион  $[\text{ReO}_2(\text{Dfed})_2]^+$  (*Kat*) (рис. 2), строение которого в соединении  $\text{Kat}^+(\text{BPh}_4)^-\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**10**) [36] определено методом РСА. В смешанно-валентном комплексе  $\text{Re}^{5+}-\text{Fe}^{2+}$ , лежащем на кристаллографической плоскости *m*, ферроценильные лиганды замещают оба атома азота в каждом из двух лигандов. Экваториальный фрагмент  $\text{ReN}_4$  плоский. Средняя длина связи  $\text{Re}-\text{N}(\text{Dfed})$  (2.204 Å) сопоставима с расстояниями  $\text{Re}-\text{N}(\text{Et})$  (2.190–2.242 Å) в комплексных катионах соединений **7–9**. В заместителе  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  (*Cp* – циклопентадиенил) ком-

плекса **10**, имеющем заслоненную конфигурацию, интервал расстояний  $\text{Fe}-\text{C}(\text{Cp})$  составляет 2.02–2.04 Å.

Взаимодействием рацемической смеси (+)-*транс*-1,2-DACH (*DACH* – диаминоциклогексан) с  $\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2$  после конверсии с  $\text{BPh}_4^-$  получен  $[\text{ReO}_2(\text{транс-1,2-DACH})_2]\text{BF}_4\cdot\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**11**) [37]. В комплексном катионе в лиганде *DACH* (рис. 2) в результате замещения атомов водорода оба атома углерода этилендиаминового фрагмента по связи  $\text{C}-\text{C}$  соединены с циклогексановым циклом. В двух независимых centrosимметричных комплексах лиганды *DACH* (в конформации *кресло*) имеют разную конфигурацию – *R,R* и *S,S*. Торсионные углы в двух циклогексильных циклах несколько различны: 21–26° и 38–51°. Средняя длина связи  $\text{Re}-\text{N}(\text{H})$  с незамещенными атомами азота в комплексе **11** (2.163 Å) сопоставима с аналогичными длинами связей в соединениях **7** (2.161 Å) и **8** (2.172 Å).

Строение соединений  $[\text{ReO}_2(L_{\text{би}})_2]$ ,  $L_{\text{би}}$  – лиганд, содержащий шестичленный  $N,N'$ -металлоцикл. Соединение  $\text{ReO}_2(\text{Dpa})_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**12**) [38, 39] по-

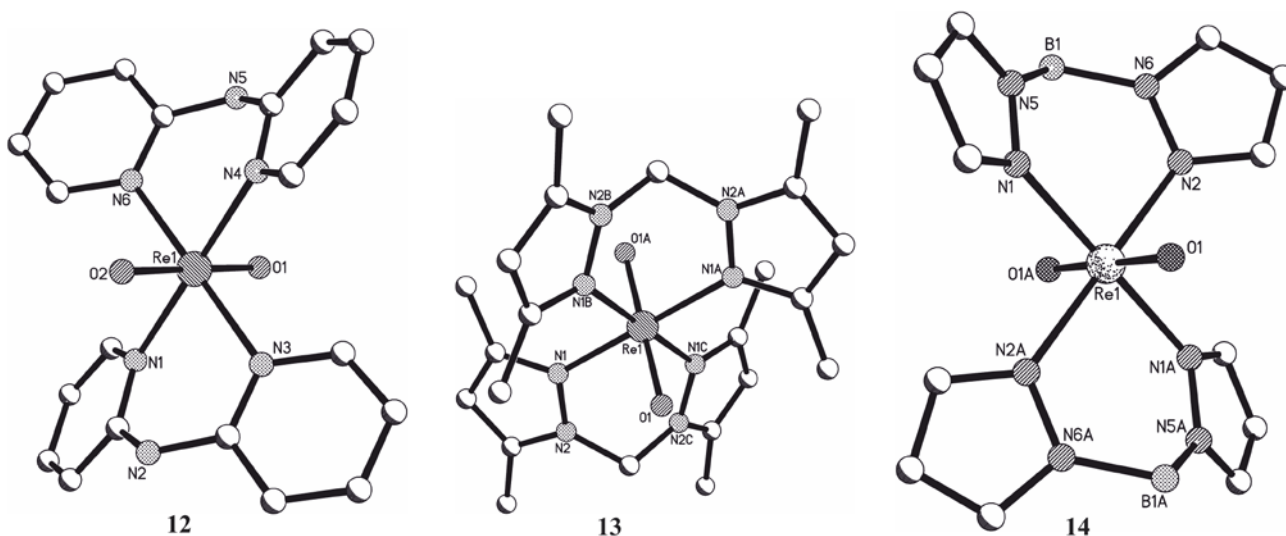


Рис. 3. Строение комплексов  $[\text{ReO}_2(\text{Dpa})_2]^+$  (**12**),  $[\text{ReO}_2(\text{Bdmpzm})_2]^+$  (**13**),  $[\text{ReO}_2\{\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2\}_2]^-$  (**14**).

лучено реакцией  $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  с 10-кратным молярным избытком 2,2'-дипиридиламина (Dpa). В комплексном катионе в октаэдре  $\text{ReO}_2\text{N}_4$  оксолиганды, как обычно, занимают аксиальные позиции, а в копланарной ( $\pm 0.009 \text{ \AA}$ ) экваториальной плоскости  $\text{ReN}_4$  находятся четыре атома азота каждого из двух шестичленных металлоциклов  $\text{ReNCNCN}$  трициклических систем с двумя периферийными пятичленными пиридиновыми кольцами, сочлененными с центральным триаминовым циклом по связи N–C (рис. 3). Ru-Циклы образуют двугранные углы  $35.16\text{--}36.15^\circ$  с плоскостью  $\text{ReN}_4$ . Плоские Ru-циклы каждого из двух лигандов Dpa практически копланарны, двугранные углы между их плоскостями составляют  $1.13^\circ$  и  $1.60^\circ$ . Сольватные молекулы воды участвуют в образовании водородных связей  $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}_{\text{оксо}}$ :  $\text{N}\cdots\text{O}$   $2.818 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}\cdots\text{O}$   $2.776\text{--}2.788 \text{ \AA}$ . В ИК спектре комплекса **12** полоса при  $814 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к диоксогруппе  $\text{ReO}_2$ , попадает в интервал  $810\text{--}820 \text{ см}^{-1}$  для *транс*-диооксикомплексов с ароматичными лигандами, содержащими донорные атомы азота [40]. Следует отметить, что данные о кристаллической структуре **12**, как и о строении кристалла **4**, изложены в работах [38, 39] и [24, 25] соответственно. В каждой паре статей содержатся абсолютно идентичные кристаллографические данные и геометрические параметры.

При этом ссылки в более поздних статьях на более ранние публикации не приводятся.

Два соединения содержат в  $\text{ReO}_2$ -комплексах трициклические лиганды, включающие по два периферийных пятичленных пиразольных кольца  $\text{N}_2\text{C}_3$ , сочлененных с центральными посредством шестичленных металлоциклов разного состава по связям N–N. Первое из них,  $[\text{ReO}_2(\text{Bdmpzm})_2]\text{Br}\cdot\text{HBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**13**) [41], содержащее катионный комплекс  $[\text{ReO}_2(\text{Bdmpzm})_2]^+$  (рис. 3), получено реакцией  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метанолом (Bdmpzm). Атом рения координирован бидентатно-хелатным способом (N,N) с лигандом Bdmpzm, образуя шестичленный металлоцикл  $\text{ReN}_2\text{CN}_2$  в конформации ванна с отклонением атомов Re, C в одну сторону от плоского фрагмента  $\text{N}_4$  на  $0.809$  и  $0.632 \text{ \AA}$  соответственно. Октаэдр  $\text{ReO}_2\text{N}_4$  имеет кристаллографическую симметрию  $2/m$ . Двугранные углы  $\text{ReN}_2/\text{N}_4$ ,  $\text{CN}_2/\text{N}_4$ ,  $\text{N}_4/\text{N}_2\text{C}_3$  равны соответственно  $30.9^\circ$ ,  $49.9^\circ$ ,  $63.1^\circ$ . Структура стабилизирована межионными и межмолекулярными водородными связями  $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{Br}$  ( $\text{O}\cdots\text{Br}$   $3.276 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{Br}$  ( $\text{C}\cdots\text{Br}$   $3.785 \text{ \AA}$ ), образующими двойные 2D-цепочки, а также слабыми внутримолекулярными водородными связями  $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}_{\text{оксо}}$  ( $\text{C}\cdots\text{O}$   $2.956 \text{ \AA}$ , угол  $\text{CHO}$   $124^\circ$ ). Полоса поглощения при  $845 \text{ см}^{-1}$  в структуре **13** типична для

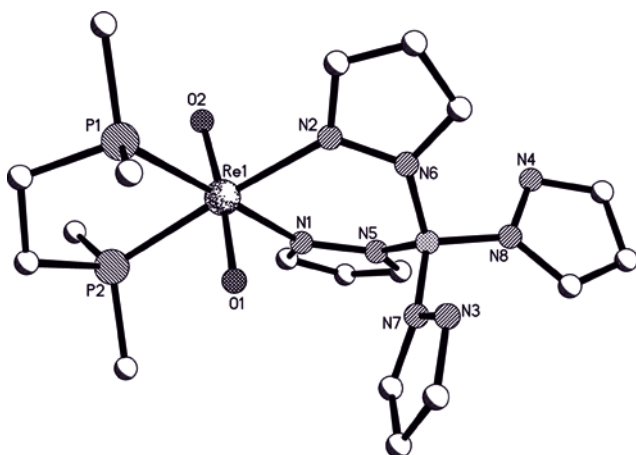


Рис. 4. Строение комплекса  $[\text{ReO}_2\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}(\text{Dmpe})]$  (15).

аналогичных фрагментов  $\text{ReO}_2$  в соединениях с лигандами типа пиридила.

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

**Строение соединений  $[\text{ReO}_2(\text{L}^1_{\text{би}})(\text{L}^2_{\text{би}})]$ ,  $\text{L}^1_{\text{би}}$  и  $\text{L}^2_{\text{би}}$  – бидентатно-хелатные лиганды с двумя парами донорных атомов азота и фосфора соответственно.** Известна кристаллическая структура двух соединений, содержащих комплексную молекулу  $[\text{ReO}_2\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}(\text{Dmpe})]\cdot\text{Solv}$  [22] (рис. 4) с разными сольватными молекулами:  $\text{Solv} = \text{HPz}$  (15) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (16). Лиганды  $\text{HB}(\text{Pz})_3$  [три(пиразолил)борат] и  $\text{Dmpe}$  (диметилфосфинотан) координируют атом рения бидентатно-хелатным способом двумя парами донорных атомов – азота и фосфора соответственно, замыкая два металлоцикла: шестичленный  $\text{ReN}_2\text{BN}_2$  и пя-

тичленный  $\text{RePC}_2\text{P}$ . В структуре 15 комплексная молекула лежит на кристаллографической плоскости *m*. Две связи  $\text{Re}-\text{O}_{\text{оксо}}$  в структуре 15 неравны по длине: связь  $\text{Re}-\text{O}(2)$  до участвующего в образовании водородной связи  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^2$  ( $\text{N}\cdots\text{O}$  2.846 Å) оксолиганда несколько длиннее другой связи  $\text{Re}-\text{O}^1$  (соответственно 1.773 и 1.752 Å). Длины координационных связей в комплексах 15 и 16 соответственно (средние значения):  $\text{Re}-\text{N}$  2.191 и 2.184 Å,  $\text{Re}-\text{P}$  2.401 и 2.400 Å. Углы  $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$  в обоих структурах не строго линейны: 176.3° (15) и 174.5° (16).

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

В кристаллической структуре соединения  $\{[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Armdp})_2][\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Armdp})(\text{H}_2\text{Apdp})]\}\text{Cl}_2\cdot 2.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18) два комплексных катиона имеют неодинаковый состав, различаясь бидентатно-хелатными лигандами. В одном из них есть два одинаковых лиганда  $\text{H}_2\text{Armdp}$ , в другом – разные лиганды  $\text{H}_2\text{Armdp}$  и (аминофенил)дифенилфосфин ( $\text{H}_2\text{Apdp}$ ). Первый лиганд замыкает шестичленный металлоцикл  $\text{RePC}_3\text{N}$ , второй формирует пятичленное хелатное кольцо  $\text{RePC}_2\text{N}$ . В этом лиганде, в отличие от первого, отсутствует связанная с фосфором метильная группа. В двух бидентатно-хелатных лигандах координационные связи несколько различаются по длине. В шестичленном хелатном кольце лиганда  $\text{H}_2\text{Armdp}$  эти связи несколько короче, чем в пятичленном металлоцикле, построенном лигандом  $\text{H}_2\text{Apdp}$  ( $\text{Re}-\text{N}$  2.204



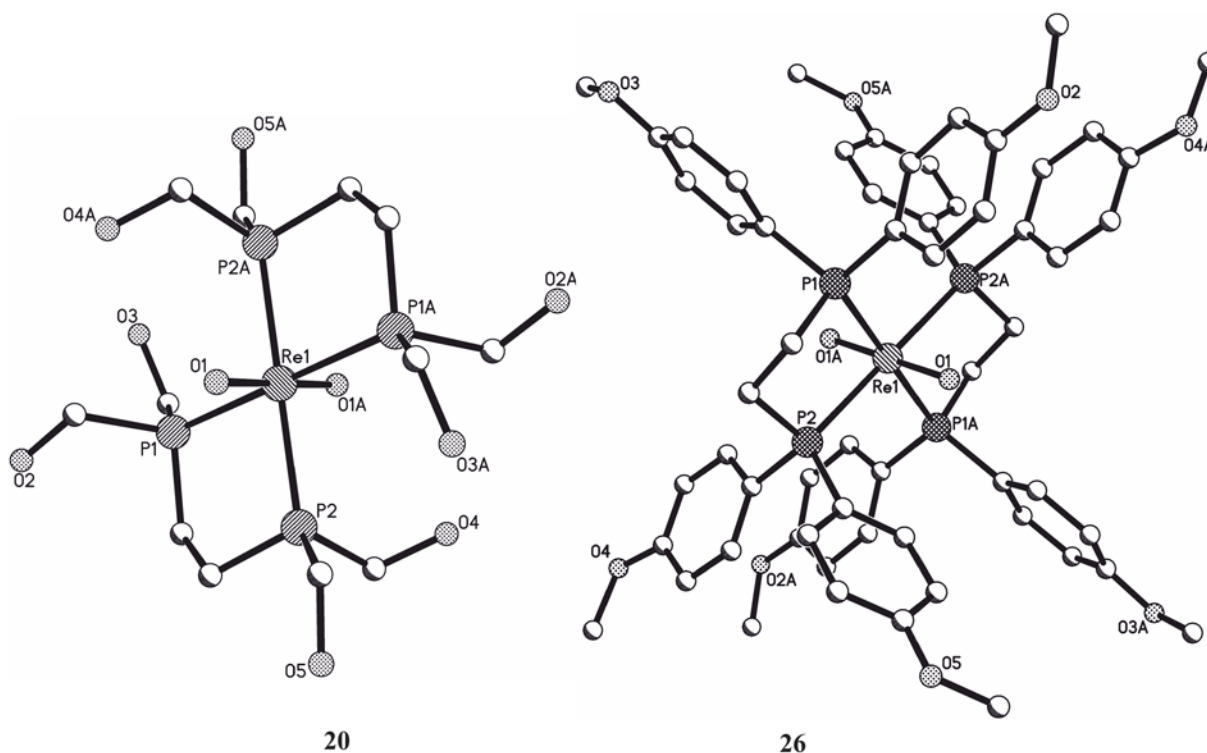


Рис. 5. Строение комплексов  $[\text{ReO}_2(\text{Dhmpre})_2]^+$  (**20**) и  $[\text{ReO}_2(\text{Dmpre})_2]^+$  (**26**).

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

**Строение соединений  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ ,  $\text{L}_{\text{би}}$  – бидентатно-хелатный лиганд с двумя координирующими атом рения атомами фосфора.** Известна кристаллическая структура ряда соединений, содержащих комплексы  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ , в которых каждый атом рения координирован четырьмя донорными атомами фосфора двух бидентатно-хелатных лигандов  $\text{L}_{\text{би}}$ . Эти комплексы содержат девять разных лигандов с общей формулой  $(\text{X}_2\text{P})_2\text{Y}$  (X – четыре одинаковых заместителя, по два у каждого атома фосфора; Y – центральный фрагмент металлоцикла лиганда  $\text{L}_{\text{би}}$ ): Y = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, X = Me (Dmpre), Ph (Dpre), CH<sub>2</sub>OH (Dhmpre), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe (Dmpre); Y = Ph, X = CH<sub>2</sub>OH (Dhmp); Y = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, X = Ph (Dppp); Y = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, X = Ph (Dppmap); Y = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COOH, X = Ph (Dppmapa); Y = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H(OH)<sub>3</sub>, X = Ph (Dppmapo).

В комплексном катионе  $[\text{ReO}_2(\text{Dmpre})_2]^+$  соединения  $[\text{ReO}_2(\text{Dmpre})_2]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**19**) [44], содержащем два пятичленных металлоцикла  $\text{RePC}_2\text{P}$ , два бис(дифетилфосфино)этановых лиганда, как и в соединениях  $[\text{Re}^{5+}\text{O}(\text{OH})(\text{Dmpre})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**19a**) [43],  $[\text{Re}^{5+}\text{N}(\text{Cl})(\text{Dmpre})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**19b**) [43],  $[\text{Re}^{3+}(\text{Cl})_2(\text{Dmpre})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**19в**) [43], имеют заклоненную конформацию. Средняя длина связей Re–P в четырех соединениях уменьшается в ряду **19a** (2.475 Å) > **19** (2.462 Å) > **19b** (2.445 Å) > **19в** (2.430 Å) с возрастанием электронной плотности на атоме металла. Структура **19** стабилизирована водородными связями H···F между атомом фтора аниона и атомами водорода комплексного катиона и кристаллизационной молекулы воды.

Комплексный катион  $[\text{ReO}_2(\text{Dhmpre})_2]^+$  (рис. 5) структуры  $[\text{ReO}_2(\text{Dhmpre})_2]\text{Cl}$  (**20**) [45] отличается от катиона  $[\text{ReO}_2(\text{Dmpre})_2]^+$  комплекса **19** заменой в каждом из четырех метильных заместителей при двух атомах фосфора лиганда Dmpre одного атома водорода на гидроксогруппу. Комплексный катион centrosymmetric.

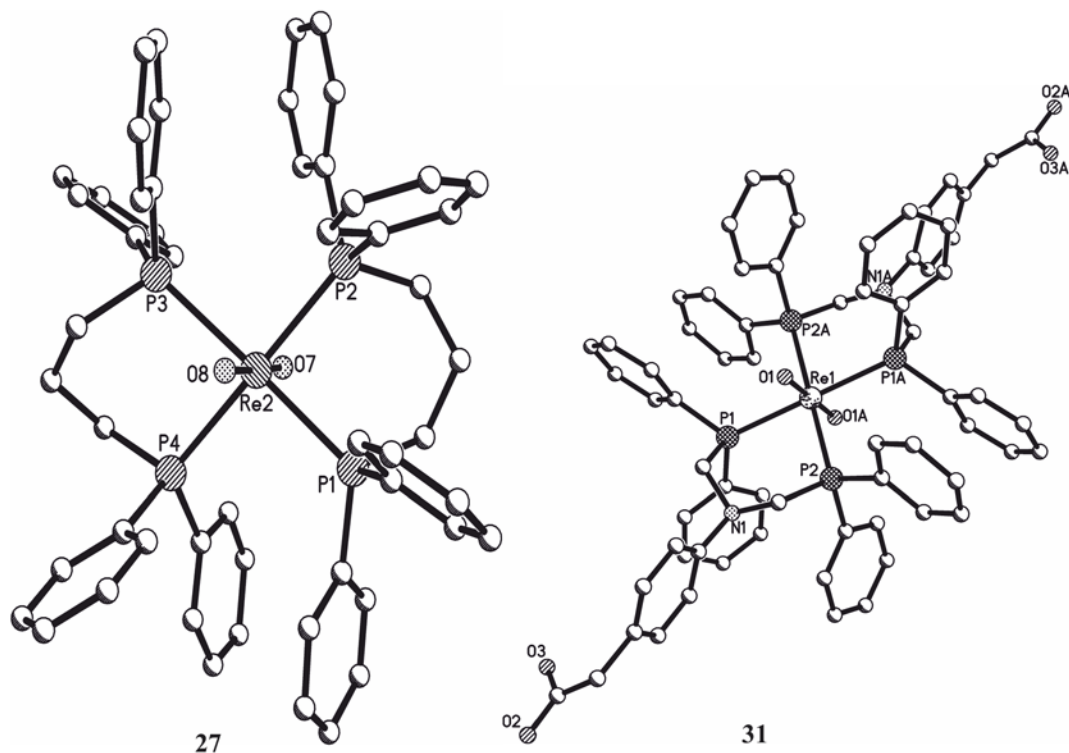


Рис. 6. Строение комплексов  $[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]^+$  (27),  $[\text{ReO}_2(\text{Dppmapa})_2]^+$  (31).

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

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

Известна кристаллическая структура четырех соединений, содержащих комплексные катионы  $[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]^+$  [Dppe – бис(дифенилфосфино)-этан] и различающиеся противоионами (X), а также сольватными молекулами (Solv) или отсутствием последних:  $[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{X}$ , X = I (22 [46]) и  $\text{ReO}_4$  (23 [47]);  $[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{X} \cdot n\text{Solv}$ , X =  $\text{PF}_6$ , Solv =  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $n = 2$  (24 [46]) и X = Cl, Solv =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $n = 3$  (25 [48]). Все четыре комплексных катиона в структурах 22–25 центросимметричные.

В комплексе 25 есть два статистически равновероятно неупорядоченных в двух позициях каждый независимых комплексных катиона. Два пятичленных металлоцикла  $\text{RePC}_2\text{P}$  в структуре 22 имеют энергетически предпочтительную заслоненную конформацию. В структуре 23 противоион  $\text{ReO}_4^-$  частично неупорядочен. Структура 24 стабилизирована посредством водородной связи  $(\text{MeOH})\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{оксо}}$  ( $\text{O} \cdots \text{O}$  2.77 Å). В ИК спектре комплекса 22 полоса валентных колебаний  $786.3 \text{ см}^{-1}$  попадает в интервал значений 775–835  $\text{см}^{-1}$  [49], характерный для асимметричных колебаний линейных связей  $\text{O}=\text{Re}=\text{O}^+$ .

В кристаллической структуре  $[\text{ReO}_2(\text{Dmppe})_2] \cdot \text{PF}_6$  (26 [50]) бидентатно-хелатный лиганд бис[ди(метоксофенил)фосфино]этан (Dmppe) центросимметричного комплексного катиона  $[\text{ReO}_2(\text{Dmppe})_2]^+$  (рис. 5) отличается от лиганда Dppe комплекса  $[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]^+$  в комплексах 22–25 заменой атома водорода в положении 4 каждого фенильного заместителя лиганда на метоксигруппу. Строение пяти соединений 22–26 сходно, как

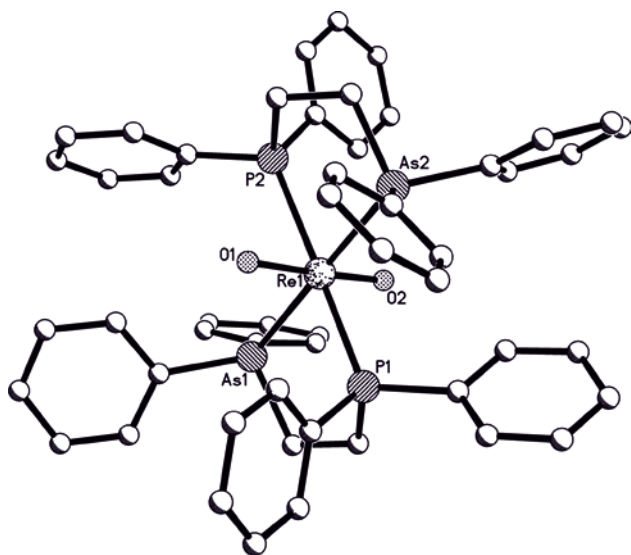


Рис. 7. Строение комплекса  $[\text{ReO}_2(\text{Dadpe})_2]^+$  (33).

и одноименные межатомные расстояния:  $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$  1.772–1.790 Å,  $\text{Re}-\text{P}$  2.481–2.509 Å.

Известна кристаллическая структура трех соединений, содержащих два комплексных катиона бис(дифенилфосфин)пропана (Dppp) (рис. 6) и различающихся составом противоионов, а также числом кристаллизационных молекул воды:  $[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]\text{I}_x(\text{ReO}_4)_{1-x} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  [51],  $x = 1$  (27), 0.17 (28), 0.36 (29). Кристаллы комплексов 27–29 изоструктурны. С уменьшением количества анионов иода и молекул кристаллизационной воды (и с увеличением числа перренат-ионов) увеличивается объем кристаллической решетки:  $V$  5095, 5173 и 5217 Å<sup>3</sup> соответственно в соединениях 27–29. Анионы  $\text{I}^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  статистически неупорядочены. Экваториальные атомы  $\text{ReP}_4$  примерно копланарны (в пределах 0.127–0.129 Å), атомы рения отклоняются от плоскости  $\text{P}_4$  всего на 0.018–0.021 Å. В каждой из трех структур два шестичленных металлоцикла  $\text{RePC}_3\text{P}$  имеют разную конформацию: *кресло* и *твист*. Двугранные углы между плоскостями фенильных циклов при одном атоме фосфора больше 60°, двугранные углы между Ph-кольцами двух соседних атомов P лежат в широком интервале 7.9–74.1°. Межмолекулярные расстояния  $\text{I} \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$  в структуре 27 (3.64 Å) существенно больше, чем  $\text{I} \cdots \text{O}(\text{ReO}_4)$  в комплексах 28 (3.34 Å) и 29 (3.28 Å). Интервалы основных средних расстояний и валентных углов

в трех структурах:  $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$  1.770–1.778 Å,  $\text{Re}-\text{P}$  2.531–2.547 Å,  $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$  177.0–178.0°.

В работе [52] определена кристаллическая структура трех соединений:  $[\text{ReO}_2(\text{Dppmap})_2]\text{I} \cdot 4.5(\text{CH}_2\text{Et})_2$  (30),  $[\text{ReO}_2(\text{Dppmapa})_2]\text{I} \cdot 1.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (31),  $[\text{ReO}_2(\text{Dppmapo})_2]\text{Cl} \cdot 2(\text{CH}_2\text{Et})_2$  (32). Молекулы близкого состава содержат комплексные катионы с бидентатно-хелатными лигандами бис(дифенилфосфинометил)амино-R, различающимися заместителями при атомах азота:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  (Dppmap),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$  (Dppmapa),  $\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2\text{O}$  (Dppmapo). Три соединения также различаются сольватными молекулами и соотношением противоионов иода и перрената (отсутствием последнего в структуре 30). Строение комплексного катиона  $[\text{ReO}_2(\text{Dppmapa})_2]^+$  структуры 31 показано на рис. 6. Во всех трех однозарядных комплексных катионах при координации дифосфорных лигандов с атомами рения замыкаются шестичленные металлоциклы  $\text{RePCNCP}$ . Все три молекулы 30–32 (и комплексные катионы в них) центросимметричны; в структуре 32 есть две независимые молекулы сходного строения. Интервалы основных средних межатомных расстояний в трех структурах:  $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$  1.779–1.785 Å,  $\text{Re}-\text{P}$  2.503–2.515 Å.

**Строение соединения  $[\text{ReO}_2(\text{Dadpe})_2]\text{ClO}_4$ , Dadpe – бидентатно-хелатный лиганд с координирующими атом рения атомами фосфора и мышьяка.** В кристаллической структуре комплексного катиона  $[\text{ReO}_2(\text{Dadpe})_2]^+$  (рис. 7) соединения  $[\text{ReO}_2(\text{Dadpe})_2]\text{ClO}_4$  (33) [53] бидентатно-хелатный (As,P)-1-дифениларсино-2-дифенилфосфиноэтановый лиганд Dadpe замыкает пятичленный металлоцикл  $\text{ReAsC}_2\text{P}$ . Две пары одноименных атомов As, P в двух лигандах занимают *транс*-позиции. Связи  $\text{Re}-\text{As}$  близки по длине (2.541 и 2.557 Å), тогда как длина двух связей  $\text{Re}-\text{P}$  существенно различна (2.463 и 2.576 Å). Разницу в 0.113 Å длины связей  $\text{Re}-\text{P}$  авторы не объясняют [53]. Значение валентного угла составляет  $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$  176.0°.

**Строение соединения  $(\text{AsPh}_4)[\text{ReO}_2(\text{Opdpp})_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{EtOH}$ , Opdpp – бидентатно-хелатный лиганд с координирующими атом рения атомами фосфора и кислорода.** В кристаллической структуре соединения  $(\text{AsPh}_4)[\text{ReO}_2(\text{Opdpp})_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{EtOH}$  (34)

**Таблица 2.** Основные усредненные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексов  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]^a$ 

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

<sup>a</sup> L = Py, Pz, En, Dra, DACH, Vdmpz, Armpz, Ardm. <sup>b</sup> В фигурных скобках приведено число примеров, в круглых скобках – средние значения с их разбросом.

[54] имеет место нечастый случай наличия не катионного или нейтрального, а анионного комплекса  $[\text{ReO}_2(\text{Opdpp})_2]^-$ . Два пятичленных металлоцикла  $\text{ReOC}_2\text{P}$ , образованных бидентатно-хелатными (O,P) однозарядными оксифенилдифенилфосфиновыми лигандами  $\text{Opdpp}^-$ , имеют конформацию *конверт* с отклонениями атома рения от плоскостей  $\text{OC}_2\text{P}$  двух лигандов на 0.26 и 0.40 Å. Атомы кислорода, как и атомы фосфора, попарно располагаются в *цис*-положениях. Сольватные молекулы этанола и ацетона неупорядочены. Экваториальные атомы  $\text{O}_2\text{P}_2$  копланарны с точностью 0.02 Å. Двугранные углы между плоскостями металлоциклов и экваториальной плоскости  $\text{PC}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_2$  равны 5.5° и 7.2°. Связи  $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$  в диоксокомплексе **34** (1.73, 1.75 Å), как обычно, существенно длиннее аналогичных связей в монооксокомплексах пятивалентного рения (Hbu<sub>4</sub>)[ $\text{ReOCl}_3(\text{Opdpp})$ ] [54], [ $\text{ReOCl}(\text{Opdpp})_2$ ] [54], [ $\text{ReOCl}(\text{Opdpp})(\text{L})$ ] [54], HL – аминифенилдифенилфосфин ( $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$  1.669, 1.69, 1.70 Å соответственно). Средние длины связей в структуре **34**: Re–O(Opdpp) 2.125 Å, Re–P 2.402 Å.

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

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структуре со-

единений **1–34**. Интервал длин связей Re–O<sub>оксо</sub> составляет 1.730–1.790 Å (среднее значение 1.772 Å) в 32 *транс*-диоксокомплексах  $d^2\text{-Re(V)}$ . Эти связи заметно короче аналогичных связей в мономерных октаэдрических монооксокомплексах  $d^2\text{-Re(V)}$  с полидентатными лигандами – би-, три-, тетра- и пентадентатно-хелатными лигандами [9–19] (средние значения 1.689–1.699 Å). Как видно, среднее расстояние Re–O<sub>оксо</sub> в диоксокомплексах  $d^2\text{-Re(V)}\text{O}_2$  на 0.07–0.08 Å больше аналогичных средних величин в монооксо соединениях  $d^2\text{-Re(V)}$  O. Этот факт вполне закономерен, учитывая более высокую кратность связей Re–O<sub>оксо</sub> во втором случае.

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

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

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

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

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности кристаллической структуры тридцати четырех мооядерных октаэдрических диоксокомплексов  $d^2\text{-Re(V)}$  [ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{моно}})_2(\text{L}_{\text{би}})$ ] и [ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2$ ] с одинаковыми или разными моно- и бидентатными лигандами L, координирующими атомы металла одним или двумя вариантами донорных атомов (N, C, P, As, O, S). Лиганды  $\text{O}_{\text{оксо}}$  находятся в 32 структурах в типичных для соединений  $d^2\text{-Re(V)}$  *транс*-положениях друг к другу, за исключением двух нетипичных случаев: в комплексах [ $\text{ReO}_2(\text{Виру})(\text{Пу})_2$ ]<sup>+</sup> и [ $\text{ReO}_2(\text{HDab})(\text{Пу})_2$ ] оксолиганды расположены в *цис*-позициях друг к другу. Атомы рения во всех соединениях имеют *транс*-октаэдрическую координацию  $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{X}_4$  (X = N, C, P, As, O, S). Связи  $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$  в мономерных октаэдрических диоксокомплексах  $d^2\text{-Re(V)}$  (в среднем 1.772 Å) существенно длиннее, чем в монооксокомплексах  $d^2\text{-Re(V)}$  (в среднем 1.689–1.699 Å) вследствие повышенной кратности данных связей во втором случае.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А.* // Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники. 1966. С. 126.
2. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* // Коорд. хим. 1975. Т. 1. № 8. С. 1271.
3. *Griffith F., Wicing C.* // J. Chem. Soc. (A). 1968. N 3. P. 379.
4. *Порай-Кошиц М.А.* // Изв. Югосл. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. *Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A.* // Coord. Chem. Rev. 1975. Vol. 17. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0010-8545(00)80300-8
7. *Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С.* // Усп. хим. 1990. Т. 59. № 1. С. 86.
8. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. N 2. P. 380.
9. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 14. P. 1708. doi 10.1134/S0036023616140047
10. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 6. С. 766. doi 10.7868/S0044457X27060198; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 6. P. 751. doi 10.1134/S0036023617060195
11. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 10. С. 1337. doi 10.7868/S0044457X17070212; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 10. P. 1326. doi 10.1134/S0036023617100151
12. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 5. С. 601. doi 10.7868/S0044457X18050112; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 5. P. 631. doi 10.1134/S0036023618050121
13. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 6. С. 718. doi 10.7868/S0044457X19030313; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg.

- Chem. 2018. Vol. 63. N 6. P. 753. doi 10.1134/S0036023618060219
14. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 14. P. 1757814. doi 10.1134/S0036023618140048
15. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 5. С. 473. doi 10.1134/S0044457X1905167; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 64. N 5. P. 583. doi 10.1134/S1070328419030072
16. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 6. С. 376. doi 10.1134/S0132344X19060070; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 45. N 6. P. 439. doi 10.1134/S1070328419060071
17. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 9. С. 553. doi 10.1134/S0132344X19080073; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 64. N 9. P. 651. doi 10.1134/S1071328419080074
18. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 1. С. 49. doi 10.31857/S044457X21010062; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 1. P. 42. doi 10.1134/S003602362101006X
19. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 7. С. 869. doi 10.31857/S0044457X21070114; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 7. P. 975. doi 10.1134/S0036023621070111
20. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2022. Vol. 67. N 7. P. 1160 doi 10/1134.S1063774522070276
21. *Garcia R., Xing Y.H., Domingos A., Paulo A., Santos I.* // Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 343. P. 27. doi 10.1016/S0020-1693(02)01184-2
22. *Paulo A., Reddy K.R., Domingos A., Santos I.* // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. N 26. P. 6807. doi 10.1021/ic980422y
23. *Blackborn R.L., Jones L.M., Ram M.S., Sabat M., Hupp J.T.* // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. N 10. P. 1791. doi 10.1021/ic00335a005
24. *Bandoli G., Dolmella A., Gerber T.I.A., Luzipo D., du Preez J.G.H.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. Vol. 325. P. 215. doi 10.1016/S0020-1693(01)00655-7
25. *Gerber T.I.A., Mayer P.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2005. Vol. 6. N 3. P. 165. doi 10.14494/jnrs2000.6.3\_165
26. *Bandoli G., Gerber T.I.A., Perils J., du Preez J.G.H.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. Vol. 278. P. 96. doi 10.1016/S0020-1693(97)06164-1
27. *Bandoli G., Dolmella A., Gerber T.I.A., Perils J.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. Vol. 303. P. 24. doi 10.1016/S0020-1693(99)00497-1
28. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 341. doi 10.7868/S0023476114030199; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2014. Vol. 59. N 3. P. 300. doi 10.1134/S1063774514030171
29. *Ciani G.F., dV'Alfonso G., Romiti P., Sironi A., Freni N.* // Inorg. Chim. Acta. 1983. Vol. 72. P. 29. doi 10.1016/S0020-1693(00)81690-4
30. *Bornemann D., Schlemper L., Trapp N., Togni A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 1004. doi 10.1002/ejic.201901077
31. *Сергиенко В.С. Порай-Кошиц М.А., Ходашова Т.С.* // ЖСХ. 1974. Т. 15. № 2. С. 275.
32. *Lock C.I.L., Turner G.* // Acta Crystallogr. (B). 1978. Vol. 34. P. 923. doi 10.1107/S0567740878004367
33. *Engelbrecht H.P., den Drijver L., Steyl G., Roodt A.* // C. R. Chimie. 2005. Vol. 8. P. 1660. doi 10.1016/j.crci.2005.04.001
34. *Engelbrecht H.P., Otto S., Roodt A.* // Acta Crystallogr. (C). 1999. Vol. 55. P. 1648. doi 10.1107/S0108270199007507
35. *Gancheff J.S., Kremer C., Ventura O.N., Dominguez S., Bazzicalupi C., Bianchi A., Suescun L., Mombri A.W.* // New J. Chem. 2006. Vol. 30. P. 1650. doi 10.1039/B606797B
36. *Knoesen O., Görls H., Lotz S.* // Inorg. Organomet. Chem. 2000. Vol. 598. P. 108. doi 10.1016/S0022-328X(99)00688-9
37. *Marzilli L., Hansen L., Taylor A., Lachicotte R.* // Metal Based Drugs. 2000. Vol. 7. N 3. P. 141.
38. *Gerber T.I.A., Abrahams A., Mayer P., Hosten E.* // J. Coord. Chem. 2003. Vol. 56. N 16. P. 1397. doi 10.1080/00958970510001641691
39. *Gerber T.I.A., Abrahams A., Mayer P.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2003. Vol. 6. N 3. P. 169. doi 10.14494/jnrs2000.6.3\_169
40. *Iengo E., Zangrando E., Mestroni S., Fronzoni G., Stenera M., Alessio E.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. P. 1338. doi 10.1039/B009295I
41. *Machura B., Kruszynski R., Penczek R., Mroziński J., Kusz J.* // Polyhedron. 2008. Vol. 27. P. 797. doi 10.1016/j.poly.2007.11.013
42. *Reddy K.R., Domingos A., Paulo A., Santos I.* // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38. P. 278. doi 10.1021/ic990229j
43. *Schroer J., Wagner S., Abram U.* // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 22. P. 10694. doi 10.1021/ic101792j
44. *Engelbrecht H.P., Jurisson S.S., Cutler C.S., den Drijver I., Roodt A.* // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-

- Met. Chem. 2005. Vol. 35. P. 83. doi 10.1081/SIM-200047553
45. Reddy V.S., Berning D.E., Katti K.V., Barnes C.L., Volkert W.A., Ketring A.R. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 1753. doi 10.1021/ic9510167
46. Kremer K., Rivero M., Kremer E., Siescun L., Mombro A.W., Mariezcurrena R., Dominguez S., Mederos A., Midolini S., Castineiras A. // Inorg. Chim. Acta. 1999. Vol. 294. P. 47. doi 10.1016/S0020-1693(99)00272-8
47. Meyer K.E., Root D.E., Fanwick P.E., Walton R.A. // Inorg. Chem. 1992. Vol. 31. P. 3067. doi 10.1021/ic00040a016
48. Bera J.K., Lau S.S., Fanwick P.E., Walton R.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 4277. doi 10.1039/b005975g
49. Jezowska-Tzebiatowska B., Hantuza J., Baluka M. // Acta Phys. Pol. (A). 1970. Vol. 38. P. 563.
50. Yam V.W.-W., Pui Y.-L., Wong K.M.-C., Cheung K.-K. // Inorg. Chim. Acta. 2000. Vol. 300–302. P. 721. doi 10.1016/S0020-1693(00)00018-9
51. Suescun L., Mombro A.W., Mariezcurrena P.A., Kremer C., Rivero M., Kremer E., Domingue S., Mederos A. // Acta Crystallogr. (C). 1999. Vol. 55. P. 1785. doi 10.1107/S0108270199008628
52. Cooper S.M., Siakalli C., White A.J., Frei A., Miller P.W., Long N.J. // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 12791. doi 10.1039/D2DT02157A
53. Yam V.W.-W., Tam K.-K., Chang M.-C., Pang S.-M., Wang Y. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. P. 1717. doi 10.1039/DT9920001717
54. Bolzati C., Tisato F., Refosco F., Bandolli G., Dolmella A. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 6221. doi 10.1021/ic9604041

## Structural Features of Monomeric Octahedral $d^2$ -Rhenium Dioxo Complexes with Mono- and Bidentate Ligands $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{bi}})(\text{L}_{\text{mono}})_2]$ , $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{bi}})_2]$ (A Review)

V. S. Sergienko<sup>a,\*</sup> and A. V. Churakov<sup>a</sup>

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

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

Structural features of mononuclear octahedral dioxo complexes  $d^2\text{-Re}^{5+}$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{bi}})(\text{L}_{\text{mono}})_2]$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{bi}})_2]$  with mono- and bidentate ligands were considered. The multiply bound  $\text{O}_{\text{oxo}}$  ligands are located predominantly in *trans*-positions to each other, with two exceptions, with the *cis*-orientation of the  $\text{ReO}_2$  fragment. Rhenium atoms in most complexes have the *trans*-octahedral  $\text{ReO}_{\text{oxo}2}\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}$ ) coordination, in two cases they have the *cis*-octahedral  $\text{ReO}_{\text{oxo}2}\text{N}_4$  structure.  $\text{Re}=\text{O}_{\text{oxo}}$  bonds in  $d^2\text{-Re(V)}$  monomeric octahedral dioxo compounds ( $d_{\text{average}} 1.772 \text{ \AA}$ ) are much longer than in  $d^2\text{-Re(V)}$  monooxo complexes ( $d_{\text{average}} 1.676\text{--}1.699 \text{ \AA}$ ).

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