

УДК 541.49;546.719

Трис(ПИРАЗОЛИЛ)БОРАТТИОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ(V) КАК ЛИГАНДЫ В ПЛОСКО-КВАДРАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАДАДИЯ И ПЛАТИНЫ

© 2023 г. И. В. Скабицкий¹*, Ю. Я. Ильина¹, С. С. Шаповалов¹

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

*e-mail: skabitskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Реакцией $\text{TrReO}(\text{S}^{\text{II}}\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ($\text{Tr} = \text{трис(пиразолил)боратный анион}$) с ацетонитрильными комплексами $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ и $\text{PtI}_2(\text{MeCN})_2$ в толуоле получены новые гетерометаллические комплексы рения $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^{\text{II}}\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{MX}_2$ ($\text{MX}_2 = \text{PdCl}_2$ (I), $\text{MX}_2 = \text{PtI}_2$ (II)). Аналогичный комплекс $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^{\text{II}}\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PdI}_2$ (III) образуется при действии NaI в хлористом метиле на I, либо в реакции $\text{TrReO}(\text{S}^{\text{II}}\text{C}_3\text{H}_7)_2$ с суспензией PdI_2 в толуоле. Комплексы I–III охарактеризованы ИК- и ЯМР-спектроскопией, их строение установлено методом PCA (CCDC № 2172225–2172227).

Ключевые слова: комплексы рения, тиолатные комплексы, гетерометаллические комплексы, трис(пиразолил)борат, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22700086, EDN: ESDZQX

В случае процесса риформинга дезактивация катализаторов в основном вызвана отложением кокса на поверхности катализатора. Одним из наиболее значимых эффектов добавления рения к монометаллическому платиносодержащему катализатору на основе оксида алюминия является повышение стабильности [1]. Добавление хемосорбированной серы в каталитическую систему приводит к образованию неактивных звеньев ReS , которые разделяют большие ансамбли Pt на более мелкие, вследствие чего уменьшается количество осаждаемого кокса и увеличивается содержание водорода в нем [2]. Изменяется также и механизм протекания реакций: в случае сульфированных систем увеличивается селективность превращения метилциклопентана в бензол и циклогексан [3]. Таким образом, халькогенидные платина-рениевые комплексы могут представлять интерес для получения гетерогенных катализаторов.

Одним из способов получения гетерометаллических кластеров является использование комплексов, содержащих две концевые тиолатные группы как лигандов по отношению к изолиобальным металлофрагментам: трис-пиразолилборатные комплексы Ru [4] и Rh [5, 6] были использованы для получения димеров, содержащих также Pd , Pt , Re , Mo .

Однако гетерометаллические производные комплексов рения(V) с координированным трис-пиразолилборатным анионом и двумя концевыми

ми тиолатными лигандами ($\text{LReO}(\text{SR})_2$ ($\text{L} = \text{HBPz}_3$ или BPz_4 , где Pz — пиразол [7]) до сих пор не были получены. Более того, известно только малое число структур, в которых тиолатный комплекс, содержащий также концевой оксолиганд, координировался бы к другому металлу за счет образования тиолатных мостов [8, 9].

Низкая реакционная способность соединений такого типа может быть обусловлена участием неподеленных электронных пар на атоме серы в дополнительном π -донировании на разрыхляющие π -орбитали кратной связи $\text{Re}=\text{O}$, проявляющемся в заметном укорочении связей $\text{Re}-\text{S}$ по данным РСА и заторможенном вращении тиолатных лигандов в растворе по данным ЯМР [10]. В настоящем исследовании мы поставили задачу выявить условия, при которых недавно полученный нами комплекс $\text{TrReO}(\text{S}^{\text{II}}\text{C}_3\text{H}_7)_2$ будет участвовать в координации с металлами платиновой группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции в ходе синтеза и выделения продуктов проводили в абсолютных растворителях в атмосфере чистого аргона. ИК-спектры регистрировали при помощи спектрометра BrukerAlpha с приставкой НПВО BrukerATRDiamond. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{195}Pt регистрировали на

приборе BrukerAV 300; химические сдвиги ^1H , ^{13}C приведены относительно тетраметилсилана, ^{195}Pt — Na_2PtCl_6 в D_2O . Синтезы $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ [10], $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ [11], PtI_2 [12] проводили согласно литературной методике. $\text{PtI}_2(\text{MeCN})_2$ получали, обрабатывая $\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2$ иодидом натрия в ацетонитриле [13].

Синтез $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PdCl}_2$ (I). К раствору 212 мг (0.38 ммоль) $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ в 15 мл толуола добавляли 100 мг (0.38 ммоль) $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$. Полученную суспензию перемешивали при 60°C в течение 16 ч. Образующийся коричневый порошок I отделяли декантацией, промывали толуолом, пентаном и высушивали в вакууме. Выход 195 мг (70%).

ИК (ν , см^{-1}): 3145 о.сл, 3123 о.сл, 3091 о.сл, 2958 о.сл.ш, 2928 о.сл, 2868 о.сл, 2534 о.сл.ш, 1504 сл, 1456 о.сл, 1442 о.сл, 1407 с, 1390 о.сл, 1310 о.сл, 1297 ср, 1215 сл, 1200 ср, 1185 о.сл, 1173 сл, 1120 ср, 1106 о.сл, 1076 о.сл, 1045 о.с, 995 о.сл, 974 о.с, 903 о.сл, 879 о.сл, 814 о.сл, 782 о.с, 712 ср, 672 о.сл, 650 сл, 616 ср.

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 0.89 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 7.35$ Гц, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.76 (м., 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.79 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.07 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.43 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 1H), 6.61 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, 2H), 7.72 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.5$ Гц, 1H), 7.89 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, 2H), 8.02 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.6$ Гц, 2H), 10.9 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C { ^1H } DEPT (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 13.23, 26.72 (CH_2), 44.98 (CH_2), 108.65, 109.85, 137.1, 139.70, 147.57, 154.32.

Найдено, %: C 25.07; H 3.32; N 11.17.

Для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BN}_6\text{OS}_2\text{Cl}_2\text{PdRe}$ ($M = 743$)

вычислено, %: C 24.25; H 3.25; N 11.31.

Пригодные для PCA кристаллы I получали выдерживанием $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ в растворе $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение недели.

Синтез $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PtI}_2$ (II). К раствору 48 мг (0.085 ммоль) $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ в 15 мл толуола добавляли 45 мг (0.085 ммоль) $\text{PtI}_2(\text{MeCN})_2$. Полученную суспензию перемешивали при 80°C в течение 3 сут. Образовавшийся черный порошок II отделяли декантацией, промывали толуолом, пентаном и высушивали в вакууме. Выход 71 мг (83%).

ИК (ν , см^{-1}): 3120 о.сл, 3089 о.сл, 3054 о.сл, 2966 о.сл, 2925 о.сл.ш, 2864 о.сл, 2530 о.сл, 1503 сл, 1405 с, 1388 о.сл, 1310 о.сл, 1299 ср, 1211 сл, 1200 о.сл, 1185 о.сл, 1177 ср, 1119 ср, 1071 о.сл, 1047 о.с, 992 о.сл, 973 с, 913 о.сл.ш, 870 о.сл, 811 о.сл, 778 о.сл,

771 о.с, 723 о.сл, 710 ср, 670 о.сл, 650 сл, 613 сл, 500 о.сл, 461 о.сл, 414 о.сл.

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 0.84 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 7.34$ Гц, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 (м., 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.06 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.44 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.35 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 1H), 6.61 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 2H), 7.68 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.7$ Гц, 1H), 7.90 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Гц, 2H), 8.02 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.7$ Гц, 2H), 10.8 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C { ^1H } DEPT (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 12.77, 27.75 (CH_2), 44.97 (CH_2), 108.71, 109.63, 136.79, 139.56, 147.21, 151.28. ЯМР ^{195}Pt { ^1H } —3704.

Найдено, %: C 18.42; N 8.80; H 2.87.

Для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BN}_6\text{OS}_2\text{I}_2\text{PtRe}$ ($M = 1014$)

вычислено, %: C 17.76; N 8.29; H 2.38.

Синтез $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PdI}_2$ (III). Суспензию 33 мг (0.09 ммоль) PdI_2 в растворе 53 мг (0.09 ммоль) $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ в 10 мл толуола перемешивали при 60°C в течение 16 ч. Светло-коричневый раствор отфильтровывали, черный порошок промывали толуолом, пентаном и экстрагировали 5×5 мл CH_2Cl_2 . Экстракт упаривали до 1/4 объема и добавляли 5 мл гексана. Выпавший при выдерживании при -25°C черный мелкокристаллический порошок отделяли декантацией, промывали пентаном и высушивали в вакууме. Выход 46 мг (54%).

ИК (ν , см^{-1}): 3120 о.сл, 3090 о.сл, 2947 о.сл, 2925 о.сл, 2865 о.сл, 2530 о.сл, 1504 сл, 1455 о.сл, 1441 о.сл, 1431 о.сл, 1406 с, 1389 о.сл, 1311 о.сл, 1301 ср, 1212 ср, 1200 сл, 1186 о.сл, 1178 сл, 1120 ср, 1105 о.сл, 1073 о.сл, 1049 о.с, 993 о.сл, 974 о.с, 917 о.сл, 898 о.сл, 871 о.сл, 812 о.сл, 778 о.с, 770 о.сл, 724 о.сл, 711 с, 670 о.сл, 651 сл, 621 о.сл, 614 сл.

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 0.86 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 7.35$ Гц, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.59 (м., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.74 (м., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.04 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.45 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.36 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 1H), 6.60 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 2H), 7.69 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.7$ Гц, 1H), 7.91 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Гц, 2H), 7.99 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.7$ Гц, 2H), 10.5 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C { ^1H } DEPT (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 12.99, 27.15 (CH_2), 46.06 (CH_2), 108.19, 109.58, 136.79, 139.40, 147.31, 153.34.

PCA выполнен на дифрактометре BrukerAPEX II CCD. Поглощение учтено методом множественного измерения эквивалентных отражений по программе SADABS [14]. Структуры I—III определены прямым методом и уточнены мето-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{60}H_{96}B_4N_{24}O_4S_8Cl_8Pd_4Re_4$	$C_{15}H_{24}BN_6OS_2I_2PtRe$	$C_{15}H_{24}BN_6OS_2I_2PdRe$
M	2971.32	1014.42	925.73
Излучение (λ , Å)	MoK_α ($\lambda = 0.71073$)		
Температура съемки, К	100	100	100
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a , Å	18.6659(9)	35.0751(13)	34.9887(18)
b , Å	15.7179(9)	16.1705(6)	16.2134(8)
c , Å	17.8020(10)	17.7065(7)	17.7636(9)
α , град	90	90	90
β , град	118.456(4)	93.3590(10)	93.548(2)
γ , град	90	90	90
V , Å ³	4591.9(5)	10025.6(7)	10057.7(9)
Z	2	16	16
ρ (выч.), г/см ^{−3}	2.149	2.688	2.445
μ , мм ^{−1}	6.485	13.050	8.165
$F(000)$	2848.0	7360.0	6848.0
Интервал сканирования	3.588–59.206	2.774–54.3	3.404–54
Тип сканирования	ω		
Независимых (R_{int})	12883 (0.0789)	22208 (0.1180)	21965 (0.1013)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	12276	14508	15148
Число уточняемых параметров	529	1005	1053
GOOF (F^2)	1.080	1.147	1.137
R_1 для N_2	0.0289	0.0389	0.0399
wR_2 для N_1	0.0597	0.0929	0.1094
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å ^{−3}	2.58/−1.37	3.26/−2.88	2.23/−1.89

дом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении неводородных атомов с использованием пакетов программ SHELX-2014 [15] и OLEX2 [16]. Положения атомов H рассчитаны геометрически. В структурах II и III, содержащих независимые молекулы, попарно связанные трансляцией, близкой к (1/4, 0, 1/2) для

легких атомов пиразолатных лигандов применялось ограничение равенства тепловых параметров между эквивалентными атомами.

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I–III приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные — в табл. 2.

Таблица 2. Длины связей и валентные углы структуры комплексов I–III

Связь	TrReO(SC ₃ H ₇) ₂ [10]	I	II	III
	<i>d</i> , Å			
Re–O	1.697(1)	1.678(4)	1.668(7)	1.685(6)
Re–S	2.3045(5)	2.361(1)	2.390(3)	2.387(2)
	2.3018(5)	2.394(1)	2.385(3)	2.377(2)
Re–N (<i>транс</i> к O)	2.268(2)	2.252(4)	2.262(8)	2.264(7)
Re–N (<i>транс</i> к S)	2.143(2)	2.101(4)	2.095(8)	2.107(7)
	2.175(2)	2.127(4)	2.093(9)	2.109(7)
M–S		2.284(1)	2.310(3)	2.329(2)
		2.300(1)	2.310(3)	2.329(2)
M–X		2.326(2)	2.6090(8)	2.6006(8)
		2.310(2)	2.6007(9)	2.5914(9)
Угол	ω, град			
ReSC	115.63(7)	120.1(2)	110.4(4)	110.2(3)
	112.36(6)	113.8(2)	112.4(4)	112.5(3)
ReSM		98.34(5)	98.4(1)	97.77(8)
		96.98(5)	98.5(1)	98.05(8)
ReSRe	89.34	75.85(5)	78.29(9)	79.11(8)
SMS		79.24(5)	81.45(9)	81.27(8)

Координаты атомов и другие параметры структур I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2172225–2172227 соответственно; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

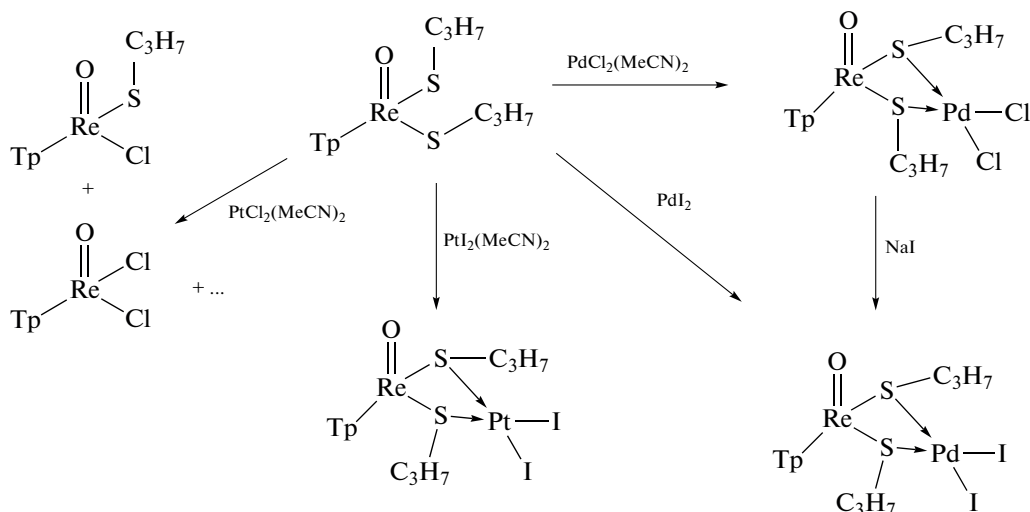
Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с помощью программного комплекса ORCA 5.03 [17]. Оптимизацию геометрии комплексов проводили с использованием функционала PBE [18, 19] с дважды расщепленным полноэлектронным базисом def2-SVP [20] и использованием эмпирической поправки к дисперсионным взаимодействиям D3BJ [21, 22]. Энергию активации рассчитывали с использованием гибридного функционала PBE0 [23] с трижды расщепленным базисом def2-TZVP [20]. Расчет электронной плотности проводили с учетом скалярных релятивистских поправок методом ZORA [24, 25] в полноэлектронном трижды расщепленном базисе адаптированном для данного метода [26, 27]. Топологический анализ электронной плотности проводили по программе AIMAll [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция TrReO(SⁿC₃H₇)₂ с ацетонитрильным комплексом палладия PdCl₂(MeCN)₂ в толуоле

при 60°C приводит к образованию осадка нового комплекса TrReO(μ-SⁿC₃H₇)₂PdCl₂ (I). Аналогичная реакция с PtCl₂(MeCN)₂ не идет при 80°C, а при нагревании до 100°C происходит образование TrReOCl₂, идентифицированного по ТСХ в сравнении с эталоном в смеси с ярко-зеленым комплексом (предположительно TrReOCl(SⁿC₃H₇), аналогичным известному TrReOCl(SⁿBu) [10]). Иодидный платиновый комплекс PtI₂(MeCN)₂ оказывается более реакционноспособным: его реакция с TrReO(SⁿC₃H₇)₂ при 80°C позволяет получить TrReO(μ-SⁿC₃H₇)₂PtI₂ (II) с высоким выходом. Исходный ацетонитрильный комплекс палладия PdI₂(MeCN)₂ неустойчив, поэтому TrReO(μ-SⁿC₃H₇)₂PdI₂ (III) может быть получен реакцией TrReO(SⁿC₃H₇)₂ с аморфным PdI₂ в толуоле, либо обменом галогенидных заместителей при действии NaI в CH₂Cl₂ на комплекс I.

Следует отметить, что попытка введения в аналогичную реакцию иодидного комплекса никеля NiI₂(MeCN)₂ приводит только к его превращению в NiI₂ без координации рениевого исходного.



Все три новых комплекса имеют крайне близкие спектральные характеристики. Координация MX_2 фрагмента приводит к заметному смещению частоты колебания B-H (2534 см^{-1} для $\text{X} = \text{Cl}$, 2530 см^{-1} для $\text{X} = \text{I}$) в коротковолновую область в твердой фазе по сравнению с исходным соединением (2479 см^{-1}). По-видимому, это смещение во многом связано с влиянием окружения молекулы в кристалле, так как для растворов в CH_2Cl_2 разница оказывается значительно меньше (2507 см^{-1} для $\text{TrpReO(S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$, 2525 см^{-1} для комплексов I–III). Данные DFT расчета колебательных частот показывают смещение в том же направлении на 17 см^{-1} . Также заметно (с 941 на 973 см^{-1}) смещается интенсивная полоса, приписываемая колебаниям Re-O [29], что неплохо согласуется с предположительным уменьшением дополнительного π -донирования с атомов серы на разрыхляющие орбитали Re-O , когда одна из неподеленных электронных пар на каждом атоме серы оказывается задействована в связывании со вторым металлом. Однако отметим, что по данным DFT расчетов, в этой области также находятся деформационные колебания пиразолатных колец, одно из которых оказывается в близком контакте со вторым металлом.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов I–III практически идентичны. Основным отличием от спектра исходного комплекса оказывается значительное смещение одного из сигналов протонов пиразольного кольца, находящегося в *транс*-положении к связи Re-O в слабое поле (до 10.5 – 10.9 м.д. по сравнению с исходным 7.79 м.д.). Кроме того, при комнатной температуре в спектрах I–III отсутствуют признаки динамических процессов. Это позволяет предположить, что комплексы сохраняют в растворе конформацию цикла ReS_2M , наблюдаемую в кристалле.

Следует отметить, что попытка растворения комплексов в d^6 -ДМСО приводит к быстрому разложению, причем только часть сигналов в спектре образующейся смеси может быть отнесена к исходному комплексу рения. По-видимому, кроме вытеснения тиолатного хелата из координационной сферы Pd или Pt , полярный ДМСО также ускоряет процессы обмена галогенидных и тиолатных лигандов между металлами, приводящие к сложной смеси соединений.

Строение комплексов было определено РСА. Структура комплекса I содержит две независимые молекулы, а изоструктурные комплексы II и III – четыре независимые молекулы, попарно связанные некристаллографической трансляцией, близкой к $(1/4, 0, 1/2)$. Строение одной из независимых молекул в I (рис. 1б) и всех четырех молекул в II и III оказывается практически идентичным. Координация второго металла приводит к значительному удлинению связей Re-S ($2.361(1)$ – $2.394(1)\text{ Å}$) по сравнению с исходным ($2.3018(5)$, $2.3045(5)\text{ Å}$). Интересно, что и самое длинное, и самое короткое расстояния наблюдаются в одной независимой молекуле в структуре I (рис. 1а), единственной, в которой наблюдается отличие в конформации ближней к сере связи C-C пропильной группы. При этом, атом серы с короткой связью Re-S также демонстрирует более короткую связь S-Pd ($2.284(1)$, $2.300(1)$ – $2.329(2)\text{ Å}$ в остальных молекулах в структурах I–III) и угол ReSC ($120.1(2)^\circ$) даже больший, чем в исходном ($115.63(7)^\circ$, $112.36(6)^\circ$), тогда как остальные углы ReSC в структурах I–III оказываются немного уменьшены по сравнению с исходным комплексом ($110.2(3)^\circ$ – $113.8(2)^\circ$). Наряду с некоторым укорочением связи Re-O такие изменения геометрических параметров хорошо согласуются с предположением, что координация второго металла будет приводить к снижению π -донирования с атомов серы на разрыхляющие орбитали Re-O .

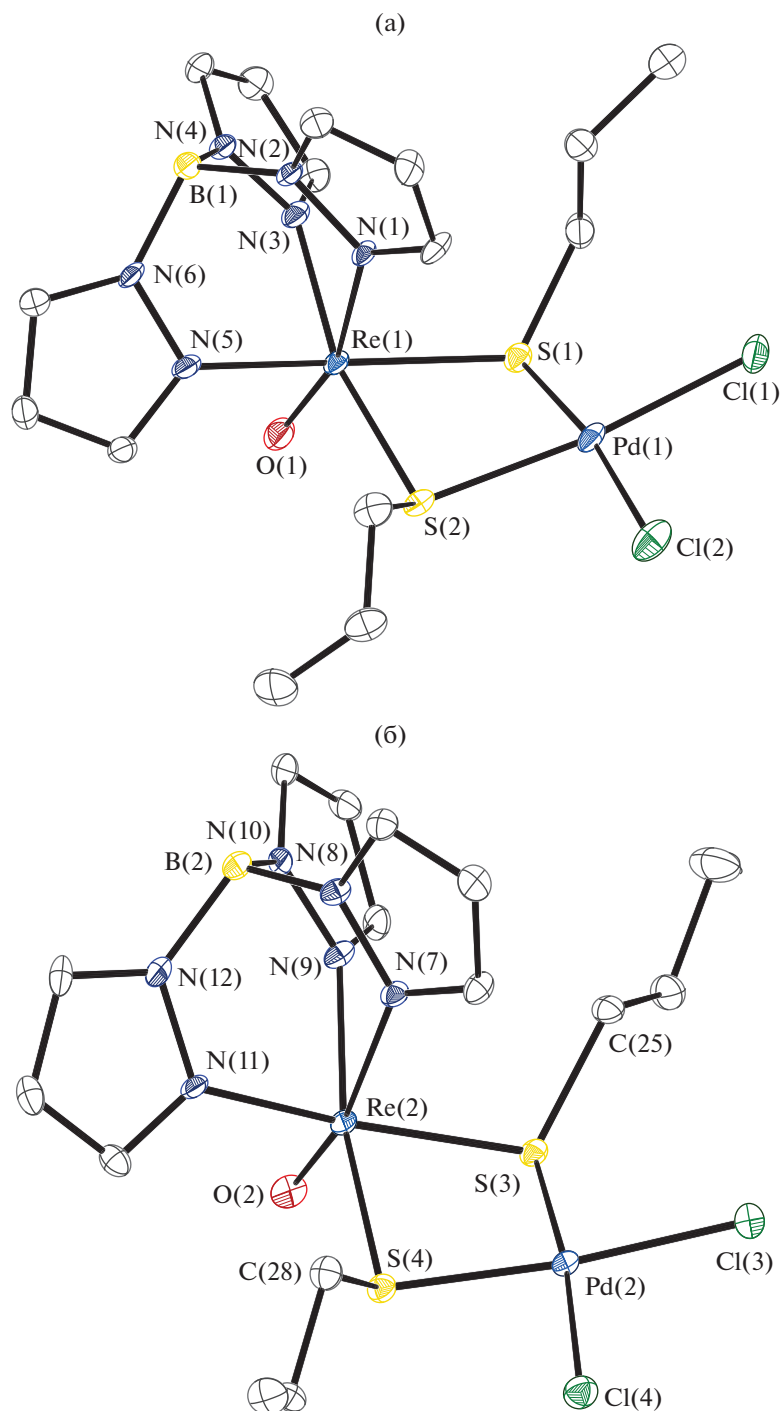


Рис. 1. Молекулярная структура I: независимые молекулы с различающимися между собой (а) и одинаковыми (б) конформациями пропильных групп.

Интересно, что во всех независимых молекулах структур I–III наблюдается одна и та же конформация цикла ReS_2M , в которой оба тиолатных лиганда находятся в антиположении к связи $\text{Re}=\text{O}$, а фрагмент MX_2 отклонен в том же направлении с образованием короткого контакта $\text{M}\cdots\text{N}$ (2.660–2.738 Å) с пиразолатным кольцом. Воз-

можно, это является основной причиной характерных изменений в ИК- и ЯМР-спектрах комплексов I–III по сравнению с исходным.

DFT-расчет энергий возможных конформеров комплекса I дает наименьшую энергию для конформера, наблюдаемого в РСА. Другие конфигурации тиолатных лигандов относительно кольца

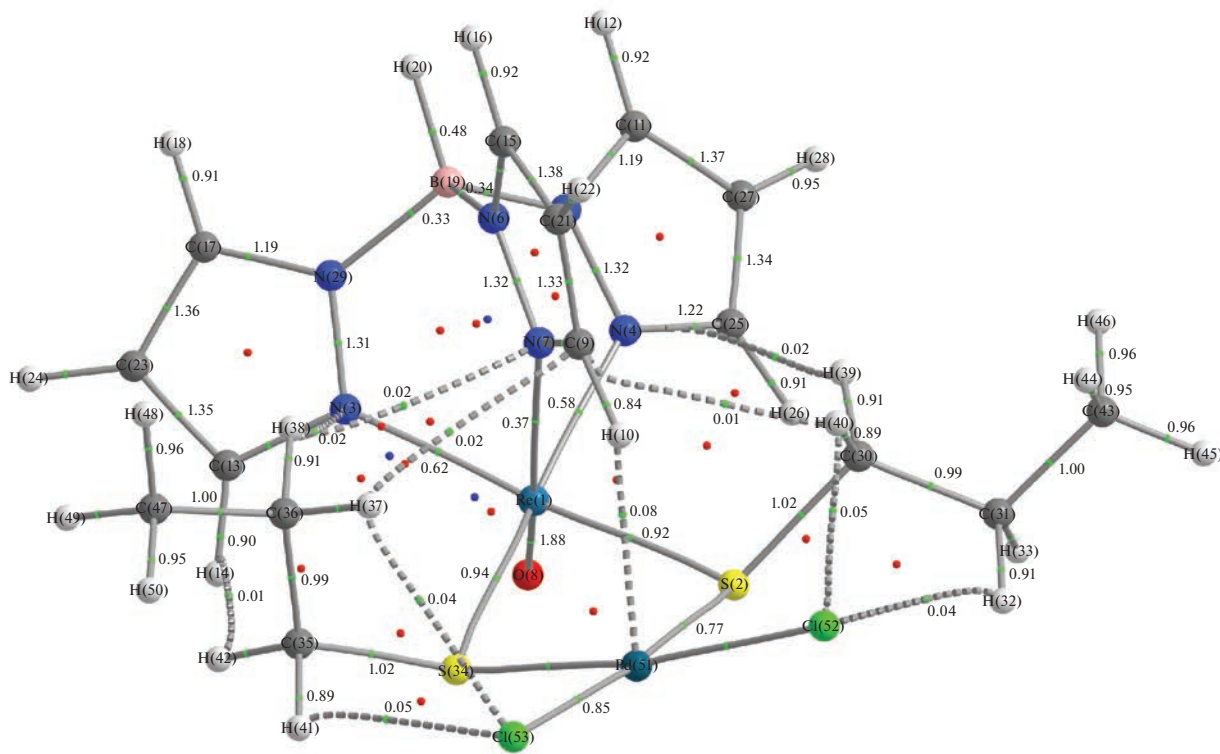
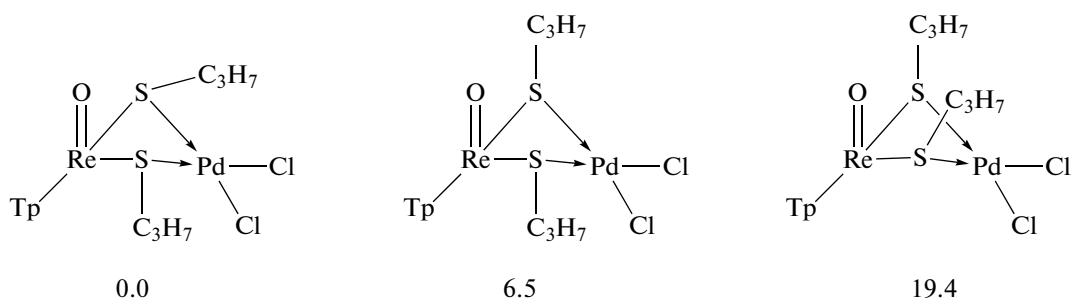


Рис. 2. Молекулярный граф комплекса I с указанием положения критических точек и связывающих путей. Индексы делокализации приведены для связевых критических точек.

ReS_2M оказываются выше по энергии на 6.5 и 19.4 ккал/моль, а минимумы, в которых фрагмент

PdCl_2 был бы отклонен от пиразолатного кольца, вообще не удается обнаружить.



Анализ топологии рассчитанной электронной плотности комплекса I (рис. 2) показывает не только наличие связевого пути $\text{Pd}-\text{H}$, но и достаточно большой для нековалентного взаимодействия индекс делокализации (0.083). Оценка энергии взаимодействия $\text{Pd}-\text{H}$, исходя из плотности потенциальной энергии в связевой критической точке [30], составляет 4.3 ккал/моль.

Таким образом, была показана возможность координации *трис*-пиразолилборатного комплекса рения(V) с тиолатными лигандами как хелатного лиганда. Полученные гетерометалличе-

ские комплексы устойчивы в некоординирующих растворителях, но разлагаются при растворении в ДМСО.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана грантом Российским научным фондом (грант № 18-73-10206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiao J., Puddephatt R.J. // *Coord. Chem. Rev.* 1995. V. 143. P. 457.
2. Augustine S.M., Alameddini G.N., Sachtler W.M.H. // *J. Catal.* 1989. V. 115. № 1. P. 217.
3. Dees M.J., Bol M.H.B., Ponc V. // *Appl. Catal.* 1990. V. 64. P. 279.
4. Mizobe M., Hosomizu M., Hidai // *Inorg. Chim. Acta.* 1998. V. 273. P. 238.
5. Misumi Y., Seino H., Mizobe Y. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. P. 4409.
6. Nagao S., Seino H., Hidai M. et al. // *Dalton Trans.* 2005. V. P. 3166.
7. Lail M., Pittard K.A., Gunnoe T.B. // *Adv. Organomet. Chem.* 2008. V. 56. P. 95.
8. Arikawa Y., Kawaguchi H., Kashiwabara K. et al. // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. P. 4549.
9. Pinder T.A., Montalvo S.K., Hsieh Ch.-H. et al. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 9095.
10. Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Пасынский А.А. и др. // *Коорд. химия.* 2019. Т. 45. С. 451 (Skabitskii I.V., Sakharov S.G., Pasunskii A.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. P. 539).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080086>
11. Rimoldi M., Ragaini F., Gallo E. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 3648.
12. Thiele G., Brodersen K., Kruse E. et al. // *Naturwissenschaften.* 1967. V. 54. P. 615.
13. Rochon F.D., Fleurent L. // *Inorg. Chim. Acta.* 1988. V. 143. P. 81.
14. SADABS (version 2008/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
15. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. P. 112.
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
17. Neese F. // *WIREs Computational Molecular Science.* 2012. V. 2. № 1. P. 73.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
19. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396 (Erratum).
20. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.
21. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
22. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.
23. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158.
24. van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.B. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 4597.
25. van Wüllen C. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 392.
26. Rolfes J.D., Neese F., Pantazis D.A. // *J. Comput. Chem.* 2020. V. 41. P. 1842.
27. Pantazis D.A., Chen X.Y., Landis C.R., Neese F. // *J. Chem. Theory Comput.* 2008. V. 4. P. 908.
28. AIMAll (version 19.10.12). Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019. <http://aim.tkgristmill.com/references.html>
29. Degnan I.A., Behm J., Cook M.R., Herrmann W.A. // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 2165.
30. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 285. P. 170.