

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ $d^2$ -РЕНИЯ(V) С ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ И МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ , А ТАКЖЕ С ТЕТРАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$ (ОБЗОР)

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,  
Москва, 119991 Россия

\*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступило в редакцию 26 декабря 2023 г.

После доработки 5 апреля 2024 г.

Принято к печати 7 апреля 2024 г.

Рассмотрены особенности строения двадцати одного мономерного октаэдрического диоксокомплекса  $d^2\text{-Re(V)}^+$ , с моно-, три-, а также с тетрадентатными лигандами  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$ . Кратно-связанные лиганды  $\text{O}_{\text{оксо}}$  размещаются в 11 случаях в *транс*-положениях друг к другу (углы  $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$  172.9–180°). В 10 структурах фрагмент  $\text{ReO}_2$  имеет нетрадиционное *цис*-строение (углы  $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$  106.7–124.8°). Атомы рения имеют *транс*-октаэдрическую координацию  $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}$ ) или *цис*-октаэдрическое строение  $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{N}_2\text{O}_2$ . Связи  $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$  в мономерных октаэдрических диоксо соединениях  $d^2\text{-Re(V)}$  (среднее 1.772 Å) значительно длиннее, чем в монооксо комплексах  $d^2\text{-Re(V)}$  (среднее 1.694 Å).

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

DOI: 10.31857/S0044460X24020135, EDN: GULLIY

1. Введение	275
2. Строение соединений, содержащих комплексы $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ с одним тридентатно-хелатным и одним монодентатным лигандами	277
3. Строение соединений, содержащих комплексы $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$ с тетрадентатно-хелатными лигандами	279
4. Особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов рения(V) $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})$ , $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$	282
5. Заключение	283

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Особенности кристаллического строения мономерных октаэдрических комплексов  $d^0$ -,  $d^2$ -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратно-связанными оксолигандами подробно рассматриваются

в монографиях и обзорных статьях [1–7]. В Кембриджском банке структурных данных [8] содержатся данные по кристаллическим структурам более шестисот монооксо- и диоксокомплексов пятивалентного рения  $d^2\text{-ReO}^{3+}$  и  $d^2\text{-ReO}_2^+$ , определенным методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

**Таблица 1.** Основные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексов  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]^{\text{a}}$ .

Соединение	Re=O <sub>оксо</sub> , Å	Re–Lig, Å	Угол O <sub>оксо</sub> ReO <sub>оксо</sub> , град	Ссылка
$[\text{ReO}_2(\text{PNN})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (1)	1.751±0.011	2.026 C(CO), 2.296 N(PNN) <i>транс</i> к P(PNN), 2.119 N(PNN) <i>транс</i> к C(CO), 2.433 P(PNN) <i>транс</i> к N(PNN)	175.2	[11]
$[\text{ReO}_2)(\text{PNN})(\text{tert-BuNC})]\text{BF}_4$ (2)	1.768±0.002	2.057 C(BuNC), 2.292 N(PNN) <i>транс</i> к P(PNN), 2.123 N(PNN) <i>транс</i> к C(BuNC), 2.418 P(PNN) <i>транс</i> к N(PNN)	172.9	[11]
$[\text{ReO}_2(\text{PNN})\text{I}]\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\cdot 0.33(\text{HPy})\text{-ClO}_4\cdot 0.33\text{Me}_2\text{CO}$ (3)	1.767±0.001	2.786 I, 2.313 N(PNN) <i>транс</i> к P(PNN), 2.106 N(PNN) <i>транс</i> к I, 2.395 P(PNN) <i>транс</i> к N(PNN)	179.2	[11]
$[\text{ReO}_2(\text{PNP})(\text{PPh}_3)]\text{I MeOH}$ (4)	1.773(2)±0.010	2.226(3) N(PNP) <i>транс</i> к P(Ph <sub>3</sub> ), 2.481(1)±0.007 P(PNP) <i>транс</i> к P(PNP), 2.455(1) P(PPh <sub>3</sub> ) <i>транс</i> к N(PNP)	175.6(1)	[12]
$[\text{ReO}_2(\text{Me}_3\text{Tacn})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$ (5)	1.80(2)±0.02	2.26(1)±0.01 N(Tacn) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.199(8) N(Tacn) <i>транс</i> к O(H <sub>2</sub> O), 2.10(2) O(H <sub>2</sub> O)	106.7(5)	[13]
$[\text{ReO}_2(\text{S,S-BPBP})]\text{PF}_6$ (6)	1.757(4)±0.008	2.255(5)±0.003 N(BPBP) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.127(5)±0.005 N(BPBP) <i>транс</i> к N(BPBP)	122.5(2)	[17]
$[\text{ReO}_2(\text{BPMEN})]\text{PF}_6$ (7)	1.749(4)±0.002	2.285(4)±0.001 N(BPMEN) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.125(4)±0.001 N(BPMEN) <i>транс</i> к N(BPMEN)	123.1(2)	[18]
$[\text{ReO}_2(\text{B}^{\text{dm}}\text{PMEN})]\text{PF}_6 \text{ MeOH}$ (8)	1.746(3)±0.003	2.273(4)±0.007 N(B <sup>dm</sup> PMEN) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.119(4)±0.003 N(B <sup>dm</sup> PMEN) <i>транс</i> к N(B <sup>dm</sup> PMEN)	122.6(2)	[18]
$[\text{ReO}_2(\text{Ppd})] \text{PF}_6 2\text{CH}_3\text{OH}$ (9)	1.757(4)±0.008	2.255(5)±0.003 N(Ppd) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.127(5)±0.005 N(Ppd) <i>транс</i> к N(Ppd)	122.5(2)	[19]
$[\text{ReO}_2(\text{Me}_2\text{Ppd})] \text{BF}_4 \text{ MeOH}$ (10)	1.755(8)±0.014	2.272(7)±0.014 N(Ppd) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.179(7)±0.008 N(Ppd) <i>транс</i> к N(Ppd)	124.8(4)	[19]
$[\text{ReO}_2(\text{Bqcn})]\text{PF}_6$ (11)	1.746(3)±0.006	2.288(3)±0.004 N(Bqcn) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.103(3)±0.002 N(Bqcn) <i>транс</i> к N(Bqcn)	121.8(1)	[19]
$[\text{ReO}_2(\text{Puxn})]\text{PF}_6$ (12)	1.724(5)±0.002	2.244(6)±0.001 N(Puxn) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.114(6)±0.005 N(Puxn) <i>транс</i> к N(Puxn)	121.4(2)	[19]
$[\text{ReO}_2(\text{Puxn})]\text{PF}_6 \text{ H}_2\text{O}$ (13)	1.752(2)±0.002	2.276(3)±0.001 N(Puxn) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.123(3)±0.001 N(Puxn) <i>транс</i> к N(Puxn)	114.9(2)	[19]
<i>цис</i> - $[\text{ReO}_2(\text{Me}_2\text{Puxn})]\text{PF}_6$ (14)	1.742(2)	2.296(3) N(Puxn) <i>транс</i> к O <sub>оксо</sub> , 2.176(3) N(Puxn) <i>транс</i> к N(Puxn)	123.8(2)	[19]

Таблица 1. Продолжение.

Соединение	Re=O <sub>оксо</sub> , Å	Re–Lig, Å	Угол O <sub>оксо</sub> ReO <sub>оксо</sub> , град	Ссылка
<i>транс</i> -[ReO <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> Pyxn)]× 0.88ClO <sub>4</sub> ·0.12ReO <sub>4</sub> ( <b>15</b> )	1.768(4)	2.164(5)±0.033 N(Pyxn) <i>транс</i> к N(Pyxn)	179.5(3)	[19]
[ReO <sub>2</sub> (Cyclam)]Cl·2Ph <sub>3</sub> B H <sub>2</sub> O ( <b>16</b> )	1.756(3)	2.132(3)±0.004 N(Cyclam) <i>транс</i> к N(Cyclam)	180	[20]
[ReO <sub>2</sub> (Cyclam)]ReO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O ( <b>17</b> )	1.775(9)	2.139(9)±0.003 N(Cyclam) <i>транс</i> к N(Cyclam)	180	[21]
[ReO <sub>2</sub> (Cyclam)]PF <sub>6</sub> ( <b>18a</b> )	1.775(10)±0.005	2.125(10)±0.035 N(Cyclam) <i>транс</i> к N(Cyclam)	180	[22]
[ReO <sub>2</sub> (Cyclam)]PF <sub>6</sub> ( <b>18b</b> )	1.75	2.13±0.01 N(Cyclam) <i>транс</i> к N(Cyclam)	180	[23]
( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)[ReO <sub>2</sub> (Tpp)] ( <b>19</b> )	1.774(2)	2.089(2) N(Tpp) <i>транс</i> к N(Tpp)	180	[24]
( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)[ReO <sub>2</sub> (Tpp)]·2H <sub>2</sub> O ( <b>20</b> )	1.799(6)±0.002	2.084(6)±0.002 N(Tpp) <i>транс</i> к N(Tpp)	180	[24]
[ReO <sub>2</sub> (DTBP)]Cl·CH <sub>3</sub> OH ( <b>21</b> )	1.799(6)±0.013	2.422(10)±0.004 P(DTBP) <i>транс</i> к S(DTBP), 2.541(11)±0.009 S(DTBP) <i>транс</i> к P(DTBP)	177.2(3)	[25]

<sup>a</sup> PNN = 6-(ди-*трет*-бутилфосфинометил)-2-(N,N-диэтилминометил)-1,6-пиридин; PNP = 2,6-бис(дифенилосфинометил)-пиридин; SS-BPBP = (2S,2'S)-1,1-бис(пиридин-2-илметил)-2,2'-пирролидин; BPMEN = N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-диметил-N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(пиридин-1-илметилэтан-1,3-диамин); B<sup>mdm</sup>PMEN = N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(4-метокси-3,5-диметилпиридин-2-ил)метил-N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-диметилэтан-1,2-диамин; Ppd = 1,1'-бис[(R,R)-2-пиридинилметил]-2,2'-бипирролидин; Bqsp = N,N'-диметил-N,N'-ди(хинолин-8-ил)циклогексан-1,2-диамин; Pyxn = N,N'-диметил-N,N'-бис(2-пиридинметил)циклогексан-1,2-диамин; Cyclam = 1,4,8,11-тетразациклотетрадекан; Tpp = 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин; DTBP = бис[бис(гидроксиметил)фосфинопропилтиolato]пропан.

Ранее мы опубликовали две обзорные статьи по особенностям строения мономерных октаэдрических диоксикомплексов  $d^2$ -Re(V) с монодентатными [9], а также с монодентатными и бидентатно-хелатными лигандами [10].

Взаимное расположение двух кратно-связанных лигандов O<sub>оксо</sub> в октаэдрических диоксикомплексах переходных  $d^m$ -металлов ( $m = 0-2$ ) V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) по преимуществу определяется электронной конфигурацией металла (M): для  $d^0$ -M имеет место *цис*-расположение, а в случае  $d^2$  – в основном *транс*-строение [7] (за рядом исключений – см. далее). Комплексы  $d^1$ -металлов, как правило, имеют димерное строение с *цис*-расположением концевых и мостиковых лигандов O<sub>оксо</sub>.

В настоящей статье обсуждаются особенности строения мономерных октаэдрических диоксикомплексов [ReO<sub>2</sub>(L<sub>три</sub>)(L<sub>моно</sub>)], [ReO<sub>2</sub>(L<sub>тетра</sub>)] содержащих моно- и тридентатные или только тетрадентатные

лиганды с донорными атомами азота, фосфора, углерода, серы и кислорода. В табл. 1 приведены основные геометрические параметры рассматриваемых комплексов **1–21**.

## 2. СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ [ReO<sub>2</sub>(L<sub>три</sub>)(L<sub>моно</sub>)] С ОДНИМ ТРИДЕНТАТНО- ХЕЛАТНЫМ И ОДНИМ МОНОДЕНТАТНЫМ ЛИГАНДАМИ

**Строение комплексов *транс*-[ReO<sub>2</sub>(L<sub>три</sub>)(L<sub>моно</sub>)]<sup>n</sup> ( $n = 0, +1$ ).** Известна кристаллическая структура четырех соединений указанного состава. Два из них, [ReO<sub>2</sub>(PNN)(Lig)]BF<sub>4</sub> [11] [Lig = CO (**1**) и *трет*-BuNC (**2**) [PNN = 6-(ди-*трет*-бутилфосфинометил)-2-(N,N-диэтиламинометил)-1,6-пиридин] содержат однозарядный комплексный катион [ReO<sub>2</sub>(PNN)(Lig)]<sup>+</sup>. Соединение [ReO<sub>2</sub>(PNN)I] [11] (**3**, рис. 1) содержит нейтральную комплексную молекулу. Лиганд PNN

имеет тридентатную бисхелатную координацию двумя атомами азота и атомом фосфора, замыкая два сопряженных по связи Re–N пятичленных металлоцикла ReNC<sub>2</sub>P и ReNC<sub>2</sub>N. В кристаллической структуре всех трех соединений **1–3** две связи Re–N(PNN) неравноценны по длине: Re–N, *транс* к Re–P (2.296, 2.292, 2.313 Å соответственно в комплексах **1–3**) в среднем на 0.184 Å длиннее связей Re–N, *транс* к Re–Lig (2.119, 2.123, 2.106 Å). Валентные углы O<sub>оксо</sub>ReO<sub>оксо</sub> в структуре соединений **1–3** в той или иной степени близки к линейным (175.2, 172.9 и 179.2° соответственно).

Кристаллическая структура однозарядного катионного комплекса [ReO<sub>2</sub>(PNP)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> в структуре [ReO<sub>2</sub>(PNP)(PPh<sub>3</sub>)]I·MeOH (**4**) [12] сходна со структурой комплексов **1–3**, отличаясь лишь типом лиганда PNP [2,6-ди(фенилфосфинометил)пиридин], координирующего атом рения двумя атомами фосфора и атомом азота и замыкая соединенные связью Re–N два одинаковых пятичленных хелатных цикла ReNC<sub>2</sub>P. В данной структуре две связи Re–P(PNP) в *транс*-позициях друг к другу (2.474 и 2.488 Å) в среднем соответственно на 0.048, 0.063, 0.086 Å длиннее связей Re–P(PNN) в трех структурах **1–3** (2.433, 2.418, 2.395 Å).

**Строение соединения *цис*-[ReO<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>Tacn)(H<sub>2</sub>O)](BPh<sub>4</sub>).** Соединение **5** [13] содержит однозарядный комплексный катион (рис. 1) с *цис*-расположением группы ReO<sub>2</sub>, что является одним из исключений из общего положения о *транс*-геометрии диоксогруппы d<sup>2</sup>-металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) [7]. Комплекс **5** имеет иную, чем в структурах **1–4** (и в ряде других рассмотренных в данном обзоре соединениях), конфигурацию с парным *цис*-расположением как двух оксолигандов O<sup>1</sup> и O<sup>2</sup>, так и атома O<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>O) и одного из атомов азота N<sup>3</sup>(Me<sub>3</sub>Tacn). Остальные два атома азота N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup> размещаются в *транс*-позиции друг к другу. Связи Re–N в структуре **5** различаются по длине в зависимости от индивидуальности *транс*-партнера. Связи Re–N<sup>1,2</sup> в *транс*-положениях к Re=O<sub>оксо</sub> (2.26 и 2.26 Å) вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратно-связанных оксолигандов (СПТВ) удлинены на 0.06 Å по сравнению со связью Re–N<sup>3</sup>, *транс* к Re–O<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>O) (2.20 Å). Известны также 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 (**5a**) [14] и [ReO<sub>2</sub>(HDab)(Py)<sub>2</sub>] (**5b**) [15, 16], включающих 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>] (H<sub>2</sub>Dab =

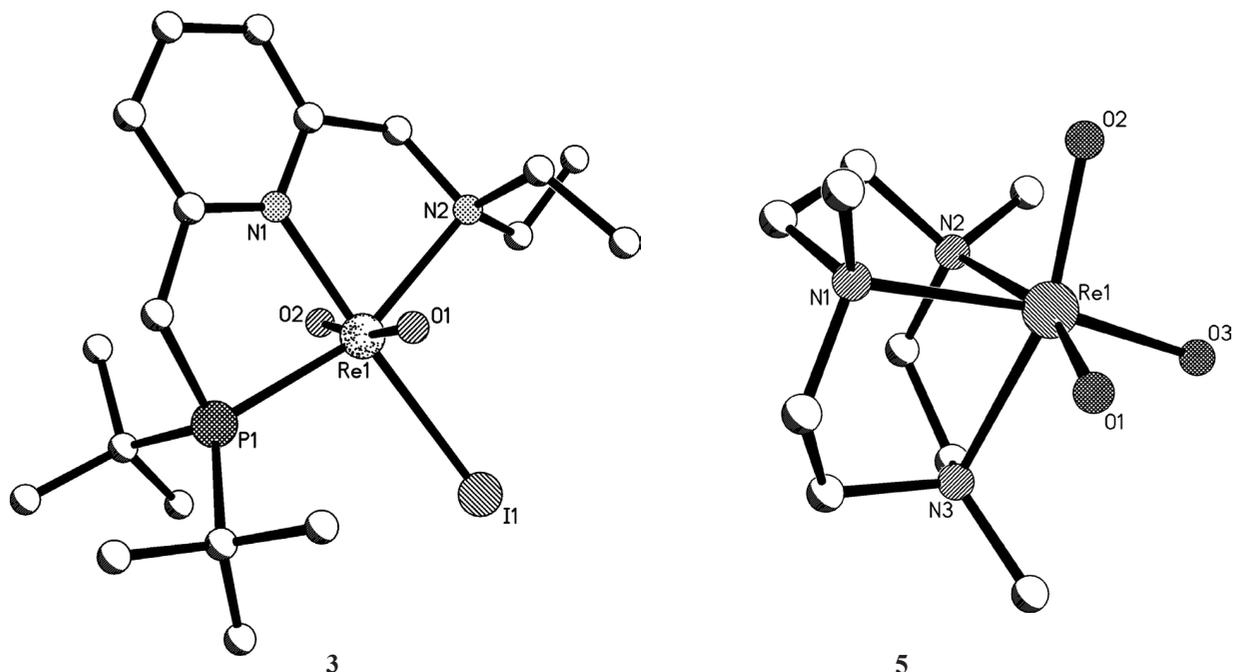


Рис. 1. Строение комплексов [ReO<sub>2</sub>(PNN)I] (**3**) и [ReO<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>Tacn)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (**5**) по данным РСА.

1,2-диаминобензол) соответственно. Эти два комплекса, также как комплексный катион в структуре **5** (и ряд других комплексов *cis*-[ReO<sub>2</sub>(L<sub>тетра</sub>)]<sup>+</sup>), имеют *cis*-строение группы ReO<sub>2</sub> и являются исключениями из общего правила о *trans*-строении диоксогруппы *d*<sup>2</sup>-металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) [7]. Углы O<sub>оксо</sub>ReO<sub>оксо</sub> в октаэдрических соединениях структуры **5a**, **5b** (121.4, 118.2°) существенно больше, чем в *cis*-диооксокомплексе **5** (106.7°). Связи Re<sup>V</sup>=O<sub>оксо</sub> в **5a**, **5b** (среднее 1.735, 1.729 Å) заметно короче, чем в комплексе **5** (среднее 1.80 Å). В структуре **5** при координации с атомом рения замыкаются три сочлененных по связям Re–N пятичленных хелатных цикла ReNC<sub>2</sub>N тридентатного *trans*-хелатного лиганда Me<sub>3</sub>Tacn.

### 3. СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ [ReO<sub>2</sub>(L<sub>тетра</sub>)] С ТЕТРАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

**Комплексы *cis*-[ReO<sub>2</sub>(L<sub>тетра</sub>)] с тетраден- татно-хелатными лигандами, содержащими четыре донорных атома азота.** Известна кристаллическая структура девяти соединений, содержащих однозарядные комплексные катионы [ReO<sub>2</sub>(L<sub>тетра</sub>)]<sup>+</sup> с нейтральными лигандами L<sub>тетра</sub> и нетипичным *cis*-расположением диоксогрупп: [ReO<sub>2</sub>(S,S-BPBP)]PF<sub>6</sub> [17] (**6**) [S,S-BPBP = (2*S*,2'*S*)-1,1-бис(пиридин-2-илметил)-2,2'-бипирролидин], [ReO<sub>2</sub>(BPMEN)]PF<sub>6</sub> [18] (**7**) [BPMEN = N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-димети- N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(пиридин-2-илметил)этан-1,2-диамин], [ReO<sub>2</sub>(B<sup>mdm</sup>PMEN)]PF<sub>6</sub>·MeOH [18] (**8**) [B<sup>mdm</sup>PMEN = N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(4-метокси-3,5-диметил-пиридин-2-ил)- N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-диметилэтан-1,2-диамин], [ReO<sub>2</sub>(Ppd)]- PF<sub>6</sub>·2CH<sub>3</sub>OH (**9**), [ReO<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>Ppd)]BF<sub>4</sub>·MeOH (**10**) [Ppd = 1,1'-бис(*R,R*)-2-пиридинилметил)-2,2'- бипирролидин], [ReO<sub>2</sub>(Bqcn)]PF<sub>6</sub> (**11**) [Bqcn = N,N'-диметил-N,N'-ди(хинолин-8-ил)циклогек- сан-1,2-диамин], [ReO<sub>2</sub>(Puxn)]PF<sub>6</sub> (**12**) [Puxn = N,N'-диметил-N,N'-бис(2-пиридилметил)циклогек- сан-1,2-диамин], [ReO<sub>2</sub>(Puxn)]PF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (**13**) и *cis*- [ReO<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>Puxn)]PF<sub>6</sub> (**14**) [19]. Во всех этих соединениях лиганды L<sub>тетра</sub> координируют атомы рения двумя пиридиновыми и двумя аминными атомами азота попарно в *trans*-позициях друг к другу. Во всех девяти комплексных катионах структуры **6–14** 10-членные макроциклы N<sub>4</sub>C<sub>6</sub> формируют три пяти- членных хелатных кольца ReNC<sub>2</sub>N, сочлененных по

связям Re–N. В работах [18, 19] отмечается нетипич- ность *cis*-строения диоксогруппы, реализованного в шести структурах **9–14**, по сравнению с *trans*-гео- метрией. Валентные углы O<sub>оксо</sub>ReO<sub>оксо</sub> в структурах **6–14** (121.4–124.8°) сопоставимы с аналогичным углом в структуре **5a** (121.4°), несколько больше (на 3.2–6.6°), чем в структуре **5b** и существенно больше (на 14.7–18.1°), чем в структуре **5**. Отмечено, что при наличии метильных групп в позициях 6 структуры **10** и **14** валентные углы O<sub>оксо</sub>ReO<sub>оксо</sub> (124.8 и 123.8°) несколько увеличены по сравнению с аналогичными углами в структурах **6–9**, **11–14** (121.4–123.1°) вслед- ствие отталкивания лигандов O<sub>оксо</sub> и Me-групп. Следует отметить, что связи Re–N<sub>тетра</sub> в *trans*-положениях к связям O<sub>оксо</sub> (интервал средних значений в девяти структурах **6–14** 2.244–2.296 Å) существенно длиннее (на 0.082–0.185 Å), чем Re–N<sub>тетра</sub> в *trans*-позициях к N<sub>тетра</sub> (среднее 2.103–2.179 Å) вследствие СПТВ. Строение комплексных катионов [ReO<sub>2</sub>(BPMEN)]<sup>+</sup>, [ReO<sub>2</sub>(B<sup>mdm</sup>PMEN)]<sup>+</sup>, *cis*-[ReO<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>Puxn)]<sup>+</sup> в трех структурах **7**, **8**, **14** приведено на рис. 2. Комплексы **6–11** диамагнитны. В ИК спектрах этих шести со- единений есть по две полосы в интервалах 910–930 и 880–890 см<sup>-1</sup>, относящиеся к симметричным и асимметричным колебаниям сигма(O–Re–O) соот- ветственно. В комплексных катионах структур **6–8** плоскости пиридиновых циклов повернуты относи- тельно связи Re–N(Py) на 1.9, 6.8 и 1.8° соответствен- но. В работе [19] описан синтез и результаты РСА второго *trans*-изомера комплекса [ReO<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>Puxn)]<sup>+</sup> структуры **11** (см. далее).

**Комплексы *trans*-[ReO<sub>2</sub>(L<sub>тетра</sub>)] с тетраде- нтатно-хелатными лигандами, содержащими четыре донорных атома азота.** Как указано выше, для комплексного катиона [ReO<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>Puxn)]<sup>+</sup> (Cat) синтезированы два геометрических изомера и оп- ределена кристаллическая структура содержащих эти катионы соединений [19] *cis*-Cat(PF<sub>6</sub>) (**14**) и *trans*-Cat(ClO<sub>4</sub>) (**15**). Угол O<sub>оксо</sub>ReO<sub>оксо</sub> во втором из них (рис. 2) близок к линейному (179.5°). Связи Re–O<sub>оксо</sub> и Re–N до атомов азота пиридиновых цик- лов лигандов Me<sub>2</sub>Puxn в *trans*-изомере **15** (1.769 и 2.197 Å соответственно) несколько длиннее, чем в *cis*-изомере **14** (среднее 1.742 и 2.176 Å). Связи Re–N<sup>1</sup> до атомов азота Py-колец лигандов Me<sub>2</sub>Puxn в *trans*-модификации на 0.066 Å длиннее связей Re–N<sup>2</sup> до атомов азота, примыкающих к гексановым циклам лигандов Me<sub>2</sub>Puxn.

Определена кристаллическая и молекулярная структура трех соединений, содержащих комплексные катионы  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]^+$  с лигандом 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом (Cyclam,  $\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$ ) и однозарядные противоионы:  $[\text{ReO}_2(\text{Cyclam})]\text{Cl} \cdot 2\text{BPh}_3(\text{H}_2\text{O})$  (**16**) [20];  $[\text{ReO}_2(\text{Cyclam})](\text{ReO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**17**) [21] и  $[\text{ReO}_2(\text{Cyclam})]\text{PF}_6$  [22, 23] (**18a**, **18b**). Четыре

единицы  $[\text{ReO}_2(\text{Cyclam})]^+$  в трех структурах **16**, **17**, **18** центросимметричны (в соединении **18** есть два независимых комплексных катиона). 14-Членные макроциклы  $\text{N}_4\text{C}_{10}$  при координации с атомами рения замыкают две пары металлоколец: шестичленные  $\text{ReNC}_3\text{N}$  и пятичленные  $\text{ReNC}_2\text{N}$ , сочлененные по связям  $\text{Re-N}$ . В каждой паре хелатные циклы распола-

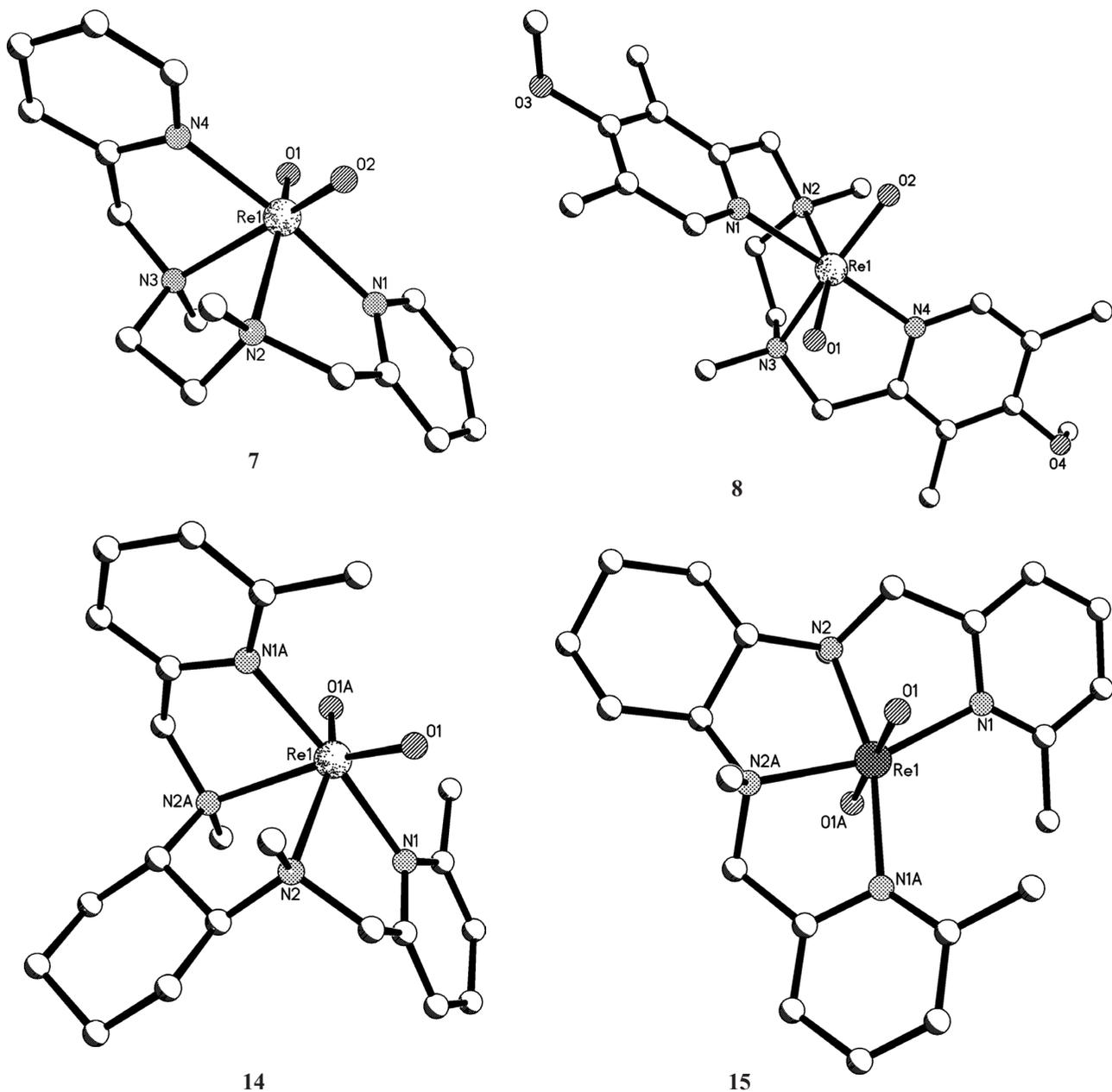


Рис. 2. Строение комплексов  $[\text{ReO}_2(\text{BPMEN})]^+$  (**7**),  $[\text{ReO}_2(\text{B}^{\text{mdm}}\text{PMEN})]^+$  (**8**), *цис*- $[\text{ReO}_2(\text{Pyxn})]^+$  (**14**) и *транс*- $[\text{ReO}_2(\text{Pyxn})]^+$  (**15**) по данным РСА.

гаются в *транс*-позициях друг к другу. Конфигурация всех макроциклических лигандов *Cyclam* в структуре **16–18** – *RRSS* (*транс*-III). Структура **16** стабилизирована разветвленной сетью Н-связей с участием  $O_{оксо}$ ,  $H_2O$ , Cl, Н(амин)(*Cyclam*). В структуре **17** авторы [21] отмечают наличие внутримолекулярных Н-связей  $N-H \cdots O_{оксо}$ . Структура **18** стабилизирована межмолекулярными Н-связями  $N-H \cdots O_{оксо}$  ( $N \cdots O$  2.89 и 2.90 Å, углы ННО 161° и 162°). Отмечено также наличие слабого межмолекулярного контакта  $F \cdots C$ (*Cyclam*) 3.06 Å. Кристаллическая структура **18** исследована дважды в разных сингониях: триклинной, пространственная группа *P*-1 (**18a**, [22]), и моноклинной, пространственная группа *I2/a* (**18b**, [23]). Моноклинная структура **18b** выводится из триклинной посредством трансляционных матриц:  $[-111]$ ,  $[111]$ ,  $[01-1]$ . Геометрические параметры дважды исследованной кристаллической структуры **18a**, **18b** близки: среднее  $Re-O_{оксо}$  1.775 и 1.759,  $Re-N$ (*Cyclam*) 2.125 и 2.130 Å соответственно. Также и средние расстояния в катионных комплексах  $[ReO_2(Cyclam)]^+$  трех структур **16–18** сопоставимы по длине [интервалы значений:  $Re-O_{оксо}$  1.750–1.775,  $Re-N$ (*Cyclam*) 2.125–2.139 Å]. В ИК спектре соеди-

нения **18a** [22] две полосы 809 и 776  $cm^{-1}$  относятся к симметричным и асимметричным колебаниям группировки  $O_{оксо}=Re=O_{оксо}$  соответственно. Определена кристаллическая структура двух соединений, содержащих однозарядные комплексные анионы (An)  $[ReO_2(Trp)]^-$  [24, рис. 3]: (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[An] (**19**) и (Et<sub>4</sub>N)[An]·2H<sub>2</sub>O (**20**),  $Trp^{2-}$  = тетрафенилпорфирин. 16-Членные макроциклы  $N_4C_{12}$  координируют атомы рения посредством четырех атомов азота, замыкая четыре шестичленных металлоцикла  $ReNC_3N$ , сочлененных по связям  $Re-N$ . Все три комплексных аниона в двух структурах (в структуре **20** – два независимых) centrosymmetric. Структура **20** стабилизирована межмолекулярными Н-связями  $(H_2O)O-H \cdots O_{оксо}$ .

**Комплекс *транс*-[ReO<sub>2</sub>(DTBP)]<sup>+</sup> с тетраден-татно-хелатным лигандом, содержащим по два донорных атома фосфора и серы.** Известна кристаллическая структура соединения  $[ReO_2(DTBP)]Cl$  (**21**) [25], содержащего однозарядный комплексный катион  $[ReO_2(DTBP)]^+$  (рис. 3) {DTBP = бис[бис(гидроксиметил)фосфинопропилтиолато]пропан,  $(HOH_2C)_2P(CH_2)_3S(CH_2)_2S(CH_2)_3P(CH_2OH)_2$ }. По

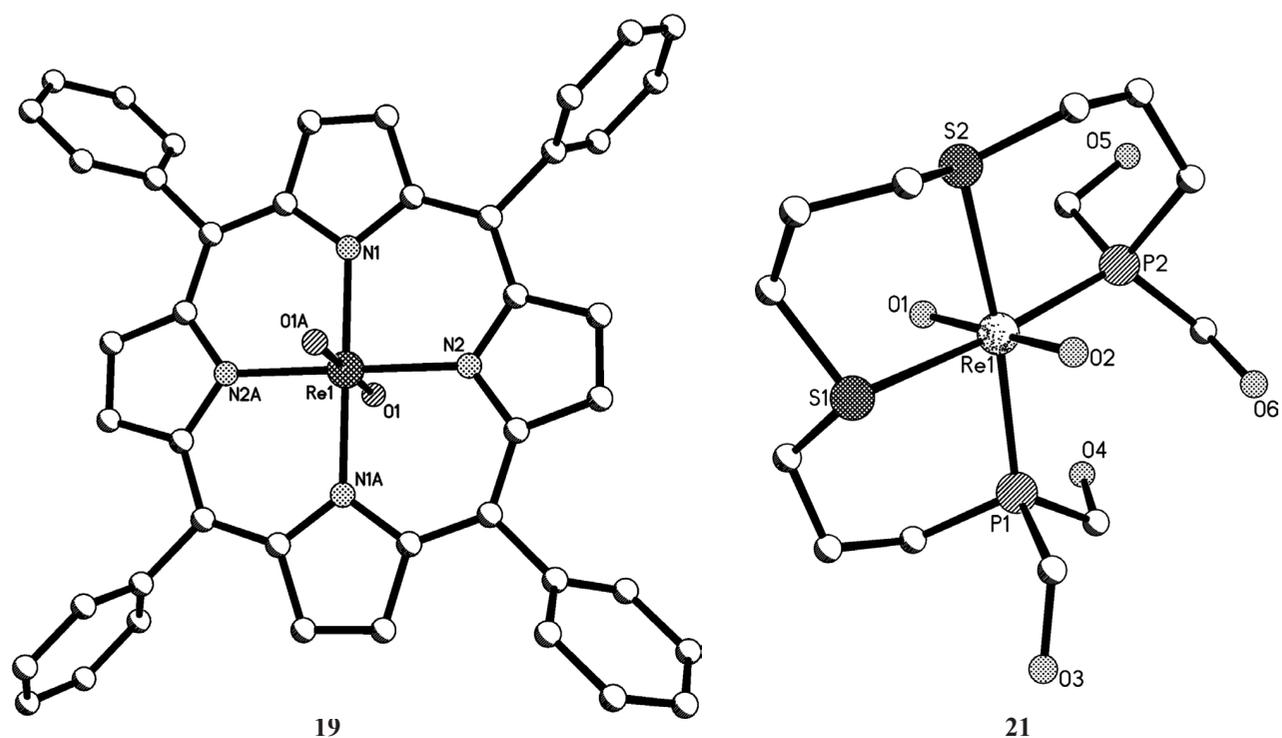


Рис. 3. Строение комплексов  $[ReO_2(Trp)]^+$  (**19**) и  $[ReO_2(DTBP)]^+$  (**21**) по данным РСА.

два атома фосфора и серы попарно располагаются в *транс*-позициях. Тринадцатичленный макроцикл  $S_2P_2C_9$  при координации с атомом рения замыкает три шестичленных металлоцикла: два  $ReSC_3P$  (А, Б) и один  $ReSC_3S$  (В), сочлененные по связям  $Re-S$ . Величины хелатных углов:  $SReS$   $88.10^\circ$ ,  $PReP$   $100.84^\circ$ ,  $SReP$   $84.07^\circ$  и  $87.02^\circ$ . Конформация хелатных циклов А, Б – искаженное *кресло*, металлоцикла В – *полукресло*. Средние длины связей в комплексном катионе соединения **21**:  $Re-O_{оксо}$  1.770,  $Re-S(DTBP)$  2.541,  $Re-P(DTBP)$  2.422 Å, валентный угол  $O_{оксо}ReO_{оксо}$   $177.2^\circ$ .

#### 4. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) [ $ReO_2(L_{три})(L_{моно})$ ], [ $ReO_2(L_{тетра})$ ]

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структурах **1–21**. Следует отметить, что почти половина рассмотренных в данной обзорной статье комплексов десять (**5–14**) имеют нетипичное для октаэдрических  $d^2$ -диоксокомплексов рения(V) *цис*-строение группы  $ReO_2$ . Валентные углы  $O_{оксо}ReO_{оксо}$  в этих десяти соединениях [ $ReO_2(L_{три})(L_{моно})$ ], [ $ReO_2(L_{тетра})$ ] лежат в широком интервале  $106.7–124.8^\circ$  (среднее значение  $120.3^\circ$ ). Интервал аналогичных углов в одиннадцати октаэдрических *транс*-диоксокомплексах  $d^2-Re(V)$  **1–4**, **15–21** [ $ReO_2(L_{три})(L_{моно})$ ], [ $ReO_2(L_{тетра})$ ] лежат в типичном интервале  $172.9–180^\circ$  (среднее  $178.3^\circ$ ).

Во всех комплексах *цис*- $ReO_2$  **5–14** в *транс*-позициях к оксолигандам располагаются атомы азота соответственно девяти и одного лиганда  $L_{тетра}$  и  $L_{три}$ . Эти связи  $Re-N(L)$  2.244–2.296 Å (среднее 2.274 Å) удлинены вследствие СПТВ кратного-связанного оксолиганда. Несколько неожиданным представляется тот факт, что связи  $Re-N(L)$  в *цис*-положениях к  $Re-O_{оксо}$  и в *транс*-позициях к  $Re-P(L)$  в трех комплексах *транс*- $ReO_2$  **1–3** (2.226–2.313 Å, среднее 2.277 Å) соизмеримы по длине (а не короче, как следовало бы ожидать) со связями  $Re-N(L)$ , *транс* к  $Re-O_{оксо}$ . Остальные связи  $Re-N(L)$  в *транс*-позициях к  $Re-N(L)$  в соединениях **6–21** (2.084–2.179 Å, среднее 2.141 Å), а также в *транс*-позициях к атомам С в комплексах **1**, **2** (2.119 и 2.123 Å) и к лиганду иоду в соединении **3** (2.106 Å) существенно короче, чем  $Re-N(L)$  в *транс*-положениях к  $Re-O_{оксо}$ . Проме-

**Таблица 2.** Основные усредненные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексов [ $ReO_2(L_{три})(L_{моно})$ ], [ $ReO_2(L_{тетра})$ ].

Параметр	Интервалы значений, Å, град <sup>a</sup>
$Re-O_{оксо}$	1.724–1.800 {21} (1.763±0.039)
Угол $OReO(транс)$	172.9–180 {11} (178.3±5.4)
Угол $OReO(цис)$	106.7 {1}, 114.9 {1}; 121.4–124.8 {8} (122.8±2.0)
$Re-N(L^b)$ <i>транс</i> к N(L)	2.084–2.179 {16} (2.141±0.057)
$Re-N(L^b)$ <i>транс</i> к I	2.106 {1}
$Re-N(L^b)$ <i>транс</i> к C(L)	2.119, 2.123 {2} (2.121±0.002)
$Re-N(L^b)$ <i>транс</i> к P(L)	2.226–2.313 {3} (2.277±0.051)
$Re-N(L^b)$ <i>транс</i> к $O_{оксо}$	2.244–2.296 {10} (2.271±0.027)
$Re-P(L)$ <i>транс</i> к N(L)	2.395–2.433 {3} (2.415±0.020)
$Re-P(L)$ <i>транс</i> к S(L)	2.422 {1}
$Re-P(L)$ <i>транс</i> к P(L)	2.481 {1}
$Re-P(PPh_3)$ <i>транс</i> к N(L)	2.455 {1}
$Re-C(L)$ <i>транс</i> к N(L)	2.026, 2.057 {2} (2.031±0.016)
$Re-I$ <i>транс</i> к N(L)	2.786 {1}
$Re-O(H_2O)$ <i>транс</i> к N(L)	2.10 {1}
$Re-S(L)$ <i>транс</i> к P(L)	2.540 {1}

<sup>a</sup> Число примеров (в фигурных скобках) и средние значения с их разбросом (в круглых скобках).

<sup>b</sup> L = PNN, PNP, Tасn, BPBP, BPMEN, B<sup>dm</sup>MEN, Ppd, Bqcn, Pухn, Cyclam, Tpp, DTBP.

жуточное расстояние имеет связь  $Re-N(L)$ , *транс* к  $Re-O(H_2O)$  в соединении **5** (2.199 Å).

Связи  $Re-O_{оксо}$  (1.750–1.799 Å, среднее значение 1.771 Å) в одиннадцати октаэдрических *транс*-диоксокомплексах  $d^2-Re(V)$  [ $ReO_2(L_{три})(L_{моно})$ ], [ $ReO_2(L_{тетра})$ ] в среднем несколько длиннее связей  $Re-O_{оксо}$  (1.724–1.800 Å, среднее 1.753 Å) в десяти *цис*-соединениях аналогичного состава. Сходное различие в длинах связей имеет место в 33 *транс*-диоксокомплексах рения(V) с монодентатными

лигандами  $d^2\text{-Re(V)}$  [ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{моно}})_4$ ] [9] (1.745–1.790 Å, среднее 1.768 Å) и в 32 *транс*-диоксоосоединениях с моно- и бидентатными лигандами  $d^2\text{-Re(V)}$  [ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{моно}})_2(\text{L}_{\text{би}})$ ] [10] (1.730–1.790 Å, среднее 1.772 Å), а также в двух *цис*-диоксокомплексах ( $\text{L}_{\text{моно}})_2(\text{L}_{\text{би}})$ ] [10] (1.720–1.759 Å, среднее 1.740 Å).

Длина связей Re–N с атомами азота моно- (Py) и бидентатных лигандов (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*-позициях к кратным связям Re=O<sub>оксо</sub> сопоставимы по величине (в среднем 2.140 и 2.159 Å соответственно), а длины связей Re–N(L<sub>би</sub>), *транс* к Re=O<sub>оксо</sub> существенно (и принципиально) различаются. Если в структуре **3** расстояния Re–N(Viру)<sub>транс</sub> как обычно, существенно увеличены по сравнению с Re–N(Py)<sub>цис</sub> (в среднем на 0.065 до 2.205 Å) вследствие СПТВ оксолигандов, то в структуре **4** связи Re–N(HDab)<sub>транс</sub> не удлинены, как обычно, по сравнению с Re–N(Py)<sub>цис</sub>, а наоборот, заметно укорочены (в среднем на 0.111 до 2.048 Å). Причину этой явной аномалии авторы [24, 25] оставляют без объяснений.

Длины связей Re–P в пяти соединениях в некоторой степени зависят от природы противоположащего донорного атома. Самые короткие связи Re–P(L) в *транс*-позициях к Re–N(L) в соединениях **1–3** (2.395–2.433 Å, среднее 2.415 Å). Эти расстояния близки по длине к связям Re–P(L), *транс* к Re–S(L) (2.422 Å) в структуре **21** и заметно короче (в среднем соответственно на 0.040 и 0.066 Å) связей Re–P(PPh<sub>3</sub>), *транс* к Re–N(L) (2.455 Å) и Re–P(L), *транс* к Re–P(L) (2.481 Å) (обе в структуре **4**).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности строения двадцати одного кристаллического моноядерного октаэдрического диоксокомплекса  $d^2\text{-Re(V)}$  [ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})$ ] и [ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})$ ] с три-, моно- и тетрадентатными лигандами. Два лиганда O<sub>оксо</sub> находятся в одинадцати структурах в характерных для комплексов  $d^2\text{-Re(V)}$  *транс*-позициях друг к другу, а в десяти случаях оксолиганды размещаются в нетипичных для  $d^2$ -комплексах металлов V–VII групп (V, Nb,

Mo, W, Tc, Re) *цис*-положениях. Связи Re=O<sub>оксо</sub> в мономерных октаэдрических диоксокомплексах [ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})$ ] и [ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})$ ] (среднее 1.772 Å) заметно длиннее, чем в монооксоосоединениях  $d^2\text{-Re(V)}$  (среднее 1.694 Å) из-за повышенной кратности этих связей во втором случае.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чураков Андрей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-4022>

## ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## 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. 397. doi 10.1039/J19680000397
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. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. (B). 2016. Vol. 72. N 2. P. 171. doi 10.1107/S2052520616003954
9. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Crystallogr. Rep. 2022. Vol. 67. N 7. P. 1160. doi 10.1134/S1063774522070276
10. Сергиенко В.С., Чураков А.В. // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 9. С. 1445. doi 1031857/S0044460X23090135; Sergienko V.S., Churakov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 9. P. 2311. doi 10.1134/S107036322309013X
11. Mazzooya M.G. Pichaandi K, Rm, Fanwick P.E., Abu-Ota M.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. N 32. P. 8329. doi 10.1002/anie.201403788

12. Korstannje T.Y., Lutz M., Jastrzebski Y.T.B.H., Gebbink R.J.M.K. // *Organometallics*. 2014. Vol. 33. N 9. P. 2201. doi 10.1021/om401228u
13. Che C.-M., Cheng J.Y.K., Cheung K.-K., Wong K.-T. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. N 13. P. 2347. doi 10.1039/A701300K
14. Blackburn R.L., Jones L.M., Ram M.S. Sabat M., Hubb J.T. // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29. N 10. P. 1791. doi 10.1021/ic00335a005
15. Bandoli G., Dolmella A., Gerber T.I.A., Luzipo D., du Preez J.G.H. // *Inorg. Chim. Acta*. 2001. Vol. 325. N 1–2. P. 215. doi 10.1016/S0020-1693(01)00655-7
16. Gerber T.I.A., Mayer P. // *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 2005. Vol. 6. N 3. P. 165. doi 10.14494/jnrs2000.6.3\_165
17. Raju S., van Slagmaat C.A.M.R., Li J., Lutz M., Jastrzebski J.T.B.H., Moret M.-E., Gebbink R.J.M.K. // *Organometallics*. 2016. Vol. 35. N 13. P. 2178. doi 10.1021/acs.organomet.6b00120
18. Li J., Lutz M., Gebbink R.J.M.K. // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. N 7. P. 754. doi 10.3390/catal10070754
19. Ng V.Y.-M., Tse C.-W., Guan X., Chang X., Yang C., Low K.-H., Lee K.H., Huang J.-S., Che C.-M. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. N 24. P. 15066. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02404
20. Blake A.J., Greig J.A.M., Schroder M. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988. N 10. P. 2645. doi 10.1039/DT9880002645
21. Wang Y.-P., Che C.M., Wong K.Y., Peng S.M. // *Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32. N 25. P. 5827. doi 10.1021/ic00077a029
22. Luna S.A., Bolzati C., Duatti A., Zucchini G.L., Bandoly G., Refosco F. // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. N 12. P. 2595. doi 10.1021/ic00038a052
23. Clemente D.A., Marzotto A. // *Acta Crystallogr. (B)*. 2004. Vol. 60. N 3. P. 287. doi 10.1107/S0108768104006391
24. Göldner M., Galich L., Gornlissen U., Homborg H. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2000. Vol. 626. N 4. P. 985. doi 10.1002/(SICI)1521-3749(200004)626:4<985::AID-ZAAC985>3.0.CO;2-3
25. Smith C.J., Katti K.V., Volkert W.A., Barbour L.J. // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. N 18. P. 3928. doi 10.1021/ic970097z

## Structural Features of $d^2$ -Rhenium(V) Monomeric Octahedral Dioxocomplexes with Tridentate-Chelate, Monodentate Ligands $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{tri}})(\text{L}_{\text{mono}})]$ , and Tetradentate-Chelate Ligands $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{tetra}})]$ (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 of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Received December 26, 2023; revised April 5, 2024; accepted April 7, 2024

Molecular geometry features of 21 structurally characterized mononuclear octahedral dioxocomplexes of  $d^2$ -rhenium(V) with mono-, tri- and tetradentate ligands  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{tri}})(\text{L}_{\text{mono}})]$ ,  $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{tetra}})]$  are discussed. In eleven cases, multiple-bonded  $\text{O}_{\text{oxo}}$  ligands are arranged in *trans*-positions to each other with  $\text{O}_{\text{oxo}}\text{ReO}_{\text{oxo}}$  angles ranging within  $172.9\text{--}180^\circ$ . In ten structures, the  $\text{ReO}_2$  unit adopts *cis*-configuration with  $\text{O}_{\text{oxo}}\text{ReO}_{\text{oxo}}$  angles vary within  $106.7\text{--}124.8^\circ$ . Re atoms possess either *trans*-octahedral coordination environment  $\text{ReO}_{\text{oxo}2}\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}$ ) or *cis*-structure  $\text{ReO}_{\text{oxo}2}\text{N}_2\text{O}_2$ . Bonds  $\text{Re}=\text{O}_{\text{oxo}}$  in monomeric octahedral dioxocompounds  $d^2\text{-Re(V)}$  (mean length  $1.772 \text{ \AA}$ ) are significantly longer those observed for monooxocomplexes  $d^2\text{-Re(V)}$  ( $1.676\text{--}1.699 \text{ \AA}$ ).

**Keywords:** octahedral complexes of dioxorenum(V), crystal structure, X-ray diffraction analysis