

УДК 541.49, 546.719, 543.429.23

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ *трис*(ПИРАЗОЛИЛ)БОРАТ ТИОЛАТНОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ(V) С ДИСУЛЬФИДНЫМ МОСТИКОВЫМ ЛИГАНДОМ

©2024 г. И. В. Скабицкий^{1, *}, С. С. Шаповалов¹

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

*e-mail: skabitskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Реакцией $\text{TrReOCl}(\text{S}^i\text{Bu})$ ($\text{Tr} = \text{трис}(\text{пиразолил})\text{боратный анион}$) с дисульфидом натрия в диметоксиэтаноле получен новый биядерный комплекс рения $[\text{TrReO}(\mu\text{-S}^i\text{Bu})_2](\mu\text{-S}_2)$ (I). Комплекс I также может быть синтезирован реакцией $\text{TrReO}(\text{S}^i\text{Bu})_2$ с суспензией бромида марганца (II) в толуоле, сопровождающейся деалкилированием одного из лигандов; при этом еще образуется новый комплекс $[\text{TrReO}]_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$ (II), содержащий мостиковые сульфидный и дисульфидный лиганды. Методом РСА исследовано строение двух кристаллосольватов комплекса I с хлористым метиленом, содержащих молекулы с различными конформациями фрагмента Re_2S_2 (Ia и Ib), а также комплекса II (CCDC № 2262677, 2262678, 2267423 для Ia, Ib и II соответственно).

Ключевые слова: комплексы рения, тиолатные комплексы, дисульфидный лиганд, *трис*(пиразолил)борат
DOI: 10.31857/S0132344X24020087 **EDN:** ORENPO

Трис(пиразолил)боратные анионы, являющиеся тридентатными лигандами и образующие стабильные комплексы с переходными металлами, нашли широкое применение в координационной химии [1]. Комплексы рения с *трис*(пиразолил)боратным и тиолатными лигандами подробно изучались в качестве модели для каталитических процессов десульфирования [2], однако из комплексов с сульфидными лигандами был получен только $\text{Tr}^*\text{ReSCl}_2$, не охарактеризованный структурно [3]. *Трис*(пиразолил)боратные комплексы рения с дисульфидным лигандом не были описаны, а количество таких комплексов с другими металлами не велико.

Трис(пиразолил)боратные серосодержащие комплексы молибдена $\text{Tr}^{\text{Pr}}\text{MoO}(\text{OAr})\text{S}$ были получены присоединением триэтилфосфина к одному из атомов кислорода в диоксокомплексе $\text{Tr}^{\text{Pr}}\text{MoO}_2(\text{OAr})$ с последующим замещением OPEt_3 на атом серы при действии метилтиурана [4]. По данным рентгеновской спектроскопии поглощения XAS, такие комплексы являются мономерными в растворе, но в зависимости от арилоксидного заместителя могут существовать в кристаллической фазе как в мономерной форме ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}^s\text{Bu-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}^t\text{Bu-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph-4}$), так

и в виде димера с дисульфидным мостиковым лигандом ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Bu-3}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-3,5}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph-3}$, Ph). Гидролиз комплексов такого типа приводит к замещению двух алкоксидных групп на мостиковый оксолиганд, с сохранением дисульфидного фрагмента.

В реакции $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{S}$ с $\text{TrMoCl}_2(\text{NO})$ был выделен нитрозильный комплекс $[\text{TrMoCl}(\text{NO})]_2(\mu\text{-S}_2)$ с низким выходом [5].

Нейтральный димерный комплекс вольфрама $[\text{Tr}^*\text{WS}_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ был синтезирован при окислении Tr^*WS_3 аниона тиоцианатом серебра [6] и использован в качестве исходного соединения для получения ряда гетерометаллических сульфидно-галогенидных кластеров с медью и серебром, обладающих нелинейно-оптическими свойствами.

Взаимодействие $[\text{Tr}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{NO})_2(\text{MeCN})]$ с элементарной серой приводит к образованию тетраядерного комплекса рутения

$[(\text{Tr}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{NO}))_2(\mu\text{-S}_2)][\text{BF}_4]_2$, в котором мостиковый дисульфидный лиганд соединяет два димерных фрагмента наряду с трехмостиковым димером $\text{Tr}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-S}_2)$ [7].

Цель работы – синтез дисульфидного комплекса $[\text{TrReO}(\mu\text{-S'Bu})_2(\mu\text{-S}_2)]$ (I), единственного растворимого продукта в реакции $\text{TrReO}(\text{S'Bu})_2$ с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$. Для получения ряда гетерометаллических сульфидных кластеров на его основе представлялось важным найти другие способы его получения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции в ходе синтеза и выделения продуктов проводили в абсолютных растворителях в атмосфере чистого аргона. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО Bruker ATR Diamond. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AV 300; химические сдвиги ^1H приведены относительно тетраметилсилана. Синтез $\text{TrReO}(\text{S'Bu})_2$ и $\text{TrReOCl}(\text{S'Bu})$ [8] проводили согласно литературной методике.

Синтез $[\text{TrReO}(\mu\text{-S'Bu})_2(\mu\text{-S}_2)]$ (I). Метод 1. К 21 мг (0.91 ммоль) порошка натрия (приготовленного встряхиванием расплавленного натрия в ксилоле) в 5 мл диметоксиэтана добавляли 29 мг (0.91 ммоль) серы и 20 мг (0.16 ммоль) нафталина. Полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой при 60°C в течение 24 ч, затем к ней добавляли 100 мг (0.18 ммоль, 5-кратный недостаток) TrReOClS'Bu и реакционную смесь перемешивали при 40°C в течение 12 ч. Растворитель удаляли в вакууме, красно-коричневый остаток экстрагировали 10 мл толуола. Экстракт наносили на колонку с силикагелем (5×1 см) в толуоле. Элюировали непрореагировавший зеленый TrReOClS'Bu и желто-коричневый $\text{TrReO}(\text{S'Bu})_2$ 40 мл толуола, затем 20 мл смеси толуол – этилацетат 10 : 1 элюировали красный I. Элюат упаривали в вакууме, остаток растворяли в 1 мл CH_2Cl_2 и добавляли 5 мл гексана. Выпадавшие при выдерживании при -25°C красно-коричневые кристаллы отделяли декантацией, промывали 5 мл пентана и высушивали в вакууме. Выход – 16 мг (16%).

Метод 2. К 100 мг порошка магранца в 10 мл ацетонитрила добавляли 50 μl (недостаток) брома. Реакционную смесь перемешивали в течение часа при 60°C , светло-коричневый раствор отфильтровывали горячим и упаривали досуха в вакууме, остаток высушивали в вакууме при 150°C . К полученному бежевому порошку добавляли 107 мг (0.18 ммоль, недостаток) $\text{TrReO}(\text{S'Bu})_2$ и 5 мл толуола и образовавшуюся суспензию

перемешивали в течение 48 ч при 80°C . Далее темно-красный раствор отфильтровывали от темно-коричневого осадка. Комплекс I отделяли хроматографией от непрореагировавшего исходного и кристаллизовали аналогично методу 1. Выход – 24 мг (25%).

ИК (η , cm^{-1}): 3145 о.сл, 3123 ш, о.сл 2955 ш, о.сл 2912 о.сл, 2889 о.сл, 2854 о.сл, 2499 ш, о.сл 1501 сл, 1405 ср, 1391 о.сл, 1360 о.сл, 1309 с, 1216 ср, 1187 о.сл, 1158 о.сл, 1119 с, 1074 сл, 1047 о.с, 985 ср, 934 о.с, 917 о.сл, 889 о.сл, 856 о.сл, 818 о.сл, 793 сл, 765 с, 756 о.сл, 712 о.с, 661 сл, 615 ср, 576 о.сл, 551 о.сл, 532 о.сл, 485 о.сл, 462 о.сл, 436 о.сл, 418 о.сл.

ЯМР ^1H (толуол- d^8 ; 298 К; d, м.д.): 1.80 (с., 9H, $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 5.53 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Гц, 1H), 5.81 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 1H), 5.99 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 1H), 6.93 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.6$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \sim 0.7$ Гц, 1H), 7.23 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \sim 0.8$ Гц, 1H), 7.31 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \sim 0.8$ Гц, 1H), 7.57 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Гц, 1H), 8.50 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Гц, 1H), 8.54 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \sim 0.5$ Гц, 1H).

Найдено, %: C 28.68; H 3.47; N 15.02.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{S}_4\text{Re}_2$ ($M = 1073$)
вычислено, %: C 29.10; H 3.57; N 15.67.

Синтез $[\text{TrReO}]_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$ (II). При проведении синтеза I по методу 2 в течение 72 ч при перекристаллизации элюата, содержащего комплекс I, практически сразу выпадает порошок комплекса II. Выход – менее 1 мг.

ИК (η , cm^{-1}): 3116 ш, сл 3035 о.сл, 2514 ш, сл 1499 с, 1404 о.с, 1387 сл, 1308 о.с, 1262 сл, 1206 о.с, 1186 о.сл, 1117 с, 1073 сл, 1044 о.с, 984 ср, 931 ш, о.с 857 о.сл, 815 сл, 788 сл, 775 сл, 757 ср, 726 сл, 709 ш, о.с 667 о.сл, 651 сл, 616 ср, 570 о.сл, 531 о.сл, 511 о.сл, 493 о.сл, 470 о.сл, 437 о.сл.

Пригодные для PCA кристаллы I и II получали диффузией паров пентана в раствор I в CH_2Cl_2 .

PCA комплексов I и II выполнен на дифрактометре Bruker Venture D8. Поглощение учтено методом множественного измерения эквивалентных отражений по программе SADABS [9] для Ia и TWINABS [10] для Ib и II. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении неводородных атомов с использованием пакетов программ

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов I, II

Параметр	Ia	Iб	II
Брутто-формула	$C_{26}H_{38}B_2N_{12}O_2S_4Re_2$	$C_{13.62}H_{20.24}BN_6OS_2Cl_{0.52}Re$	$C_{19}H_{22}B_2N_{12}O_2S_3Cl_2Re_2$
<i>M</i>	1072.94	563.73	1011.58
Излучение (λ , Å)		MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$)	
Температура съемки, К	100	100	100
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	20.4820(16)	15.0275(6)	16.3187(6)
<i>b</i> , Å	11.0909(8)	18.8478(7)	12.9928(5)
<i>c</i> , Å	21.0234(15)	23.1384(9)	15.8950(6)
α , град	90	103.2280(10)	90
β , град	116.509(2)	93.7360(10)	116.2740(10)
γ , град	90	109.9580(10)	90
<i>V</i> , Å ³	4273.7(6)	5922.6(4)	3022.0(2)
<i>Z</i>	4	6	4
ρ (выч.), г/см ³	1.668	1.897	2.223
μ , мм ⁻¹	5.893	6.452	8.431
<i>F</i> (000)	2072.0	3274.0	1912.0
Интервал сканирования, град	4.292–65.49	3.622–61.114	4.242–55.812
Тип сканирования		ω	
Независимых отражений (<i>N</i> ₁)	7871 (<i>R</i> _{int} = 0.0544)	36882 (<i>R</i> _{int} = 0.05323)	7187 (<i>R</i> _{int} = 0.0574)
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	7354	33022	6719
Число уточняемых параметров	220	1393	408
GOOF	1.076	1.088	1.067
<i>R</i> ₁ для <i>N</i> ₂	0.0200	0.0341	0.0279
<i>wR</i> ₂ для <i>N</i> ₁	0.0442	0.0751	0.0664
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	1.42 / -1.41	1.78 / -1.38	1.23 / -1.76

SHELX-2014 [11] и OLEX2 [12]. Положения атомов H рассчитаны геометрически. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1. Основные длины связей и валентные углы в I приведены в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2262677, 2262678, 2267423 для Ia, Ib и II 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 [13]. Оптимизацию геометрии комплексов проводили с использованием функционала PBE [14, 15] с дважды расщепленным полноэлектронным базисом def2-SVP [16] и использованием эмпирической поправки к дисперсионным взаимодействиям

D3BJ [17, 18]. Энергию активации рассчитывали с использованием гибридного функционала PBE0 [19] с трижды расщепленным базисом def2-TZVP [16]. Расчет электронной плотности проводили с учетом скалярных релятивистских поправок методом ZORA [20, 21] в полноэлектронном трижды расщепленном базисе, адаптированном для данного метода [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция $TrReO(S^iBu)_2$ с избытком суспензии бромид марганца в толуоле при 80°C приводит к образованию нового комплекса $[TrReO(\mu-S^iBu)]_2(\mu-S_2)$ (I), который может быть отделен хроматографически от непрореагировавшего исходного. Попытки увеличить время реакции или избыток $MnBr_2$ приводят к образованию ряда неидентифицированных побочных продуктов, затрудняющих выделение комплекса, среди

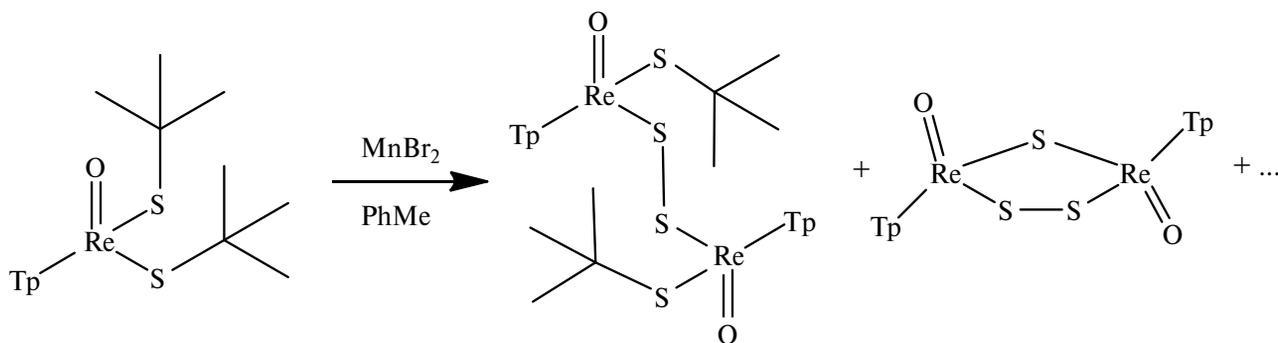


Схема 1.

которых один из продуктов дальнейшего деалкилирования и десульфирования был охарактеризован по данным РСА как [TpReO]₂(μ-S₂)(μ-S) (II), содержащий сульфидный и дисульфидный мостиковые лиганды. Аналогичная реакция с безводным MnCl₂ приводит к образованию только незначительных количеств TpReOCl(S'Bu) [8], идентифицированного с помощью ТСХ в сравнении с эталоном (схема 1).

Комплекс I также может быть получен замещением хлоридного лиганда в TpReOCl(S'Bu) при действии дисульфид-аниона. Наилучший выход составил только 16% при проведении реакции с избытком Na₂S₂ в диметоксиэтаноле. При этом образуется также смесь неидентифицированных не растворимых в толуоле или CH₂Cl₂ продуктов, кристаллизация которых из диметилформамида с диэтиловым эфиром с добавкой хлорида тетрафенилфосфония позволяет выделить небольшое количество красно-оранжевых кристаллов с параметрами ячейки, близкими к [Ph₄P][ReS₄] [24]. Проведение реакции с более растворимым Li₂S₂ в тетрагидрофуране приводит к быстрому исчезновению исходного комплекса, но I образуется только в следовых количествах по данным ТСХ (схема 2).

ИК-спектр I мало отличается от спектра исходного комплекса TpReO(S'Bu)₂; появляется слабый пик поглощения на 917 см⁻¹, а также уменьшается относительная интенсивность ряда полос деформационных колебаний СН (наиболее заметно для частот 1473, 1406, 1159, 1047, 936, 766, 756 см⁻¹), по-видимому, в связи с изменением соотношения количества групп пиразолат: третбутил.

ЯМР спектр на ядрах ¹H комплекса I содержит девять сигналов пиразольных протонов, что соответствует *трис*(пиразолил)боратному лиганду, координированному к атому рения совместно с тремя различными заместителями, а также синглетный сигнал *трет*-бутильной группы. В отличие от исходного соединения, при комнатной температуре в протонном спектре I отсутствуют признаки динамических процессов.

При кристаллизации I диффузией паров пентана в его раствор в CH₂Cl₂ образуются кристаллы двух типов **Ia** и **Ib**, строение которых было определено РСА (рис. 1). Оба кристалла содержат рацемическую смесь хиральных молекул I (два атома рения в димерной молекуле имеют одинаковую хиральность). Кристалл моноклинной

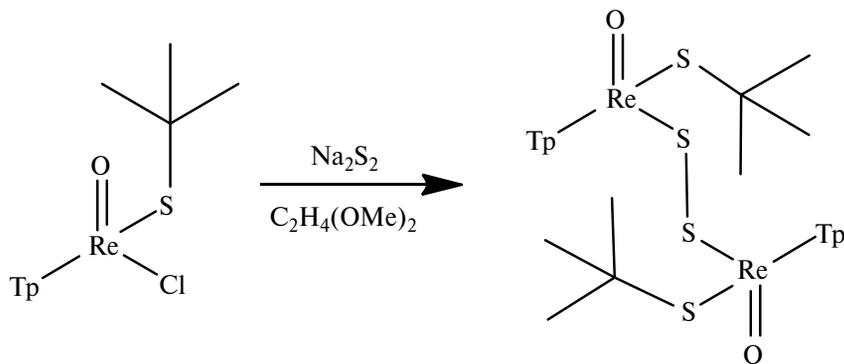


Схема 2.

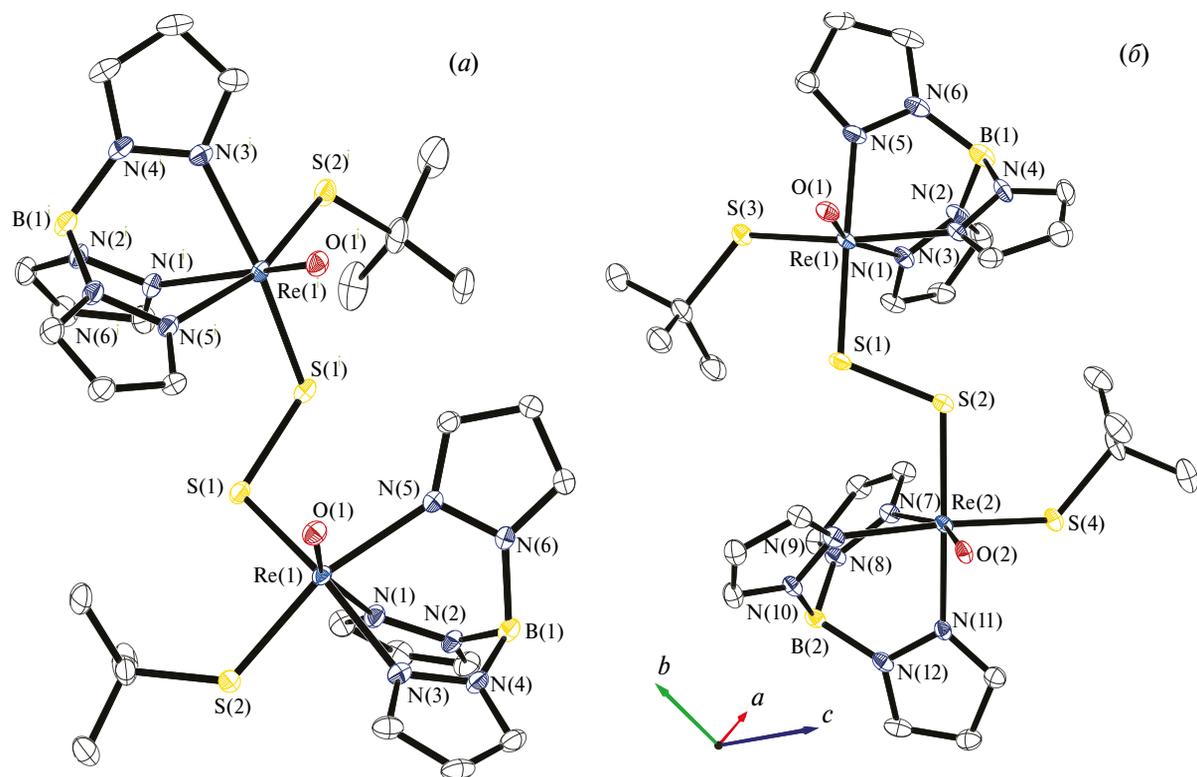
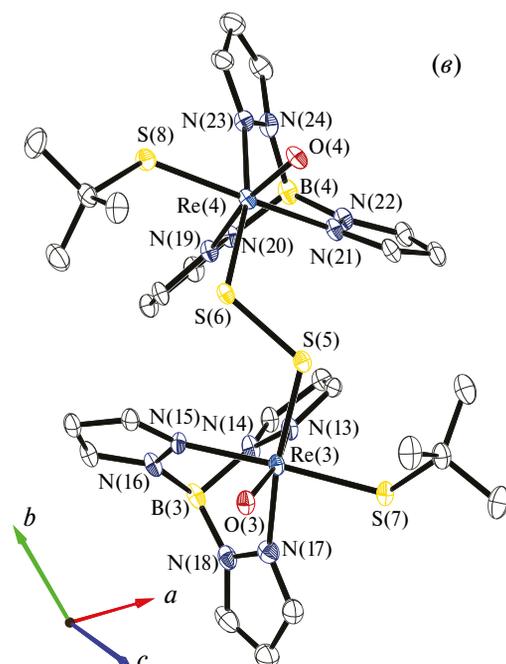


Рис. 1. Молекулярная структура Ia (a), Ib молекула 1 (b) и Ib молекула 2 (c) (независимые молекулы для Ib показаны в отдельных проекциях).



сингонии Ia содержит как молекулу комплекса, лежащую на винтовой оси второго порядка, так и разупорядоченную молекулу CH_2Cl_2 . Кристалл триклинной сингонии содержит три независимых молекулы I, молекулу CH_2Cl_2 и полость, содержимое которой наилучшим образом уточняется как смесь CH_2Cl_2 и пентана в соотношении ~2 : 1.

Различные конформации комплекса I, найденные в кристаллах Ia и Ib, показаны на рис. 1 (две из трех молекул в упаковке Ib имеют практически идентичную геометрию), основные геометрические параметры приведены в табл. 2. Интересно, что во всех независимых молекулах структур Ia и Ib наблюдается одна и та же конформация фрагмента ReS_2 , в которой оба заместителя при атомах серы практически не выходят из плоскости ReS_2 . Единственным значимым отличием в геометриях наблюдаемых конформеров является изменение диэдрального угла ReSSRe . В Ib присутствуют две молекулы с практически плоским фрагментом ReSSRe и одна молекула с диэдральным углом ReSSRe 128.07(6)°. Еще большее отклонение от плоского строения наблюдается в Ia (ReSSRe 112.98(3)°).

Изменение диэдрального угла ReSSRe только в незначительной степени влияет на остальные геометрические параметры, и дальше рас-

смотрение строения на примере Ia может быть отнесено и к другим конформерам.

Расстояния ReN в I заметно неэквивалентны (2.239(2), 2.211(2), 2.157(2) Å для связей в транс-положении к O, *S-трет*-Bu и $\mu\text{-S}_2$ соответственно), по-видимому, в силу различия транс-влияния трех разных заместителей. Короткое расстояние Re-O 1.700(2) Å, незначительно удлинено по сравнению с 1.682(4) Å в дитиолатном комплексе $\text{TrReO}(\text{S}^t\text{Bu})_2$. Длины связей Re-S как с тиолатным (2.2978(5) Å), так и с дисульфидным (2.2788(5) Å) заметно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР) Re и S (2.56 Å) [25], причем для дисульфидного лиганда укорочение даже чуть более заметно. Интересно, что значительное увеличение угла CSRe (124.00(8)°) по сравнению с идеальным тетраэдрическим не наблюдается для дисульфидного лиганда ReSS (109.89(3)°).

Расчетный поиск конформеров полуэмпирическим методом ХТВ-GFN2 с последующей оптимизацией геометрии и расчетом энергии методом DFT для комплекса I дает наименьшую энергию для конформера, наблюдаемого в PCA в кристалле Ia. Аналогичный поиск конформеров и расчет энергии для мезоформы (два атома рения имеют различную хиральность) показывают, что ее образование термодинамически менее выгодно на 3.5 ккал/моль.

Таблица 2. Длины связей и углы структуры комплексов и Ia и Ib

Связь	Ia	Ib молекула 1	Ib молекула 2	Ib молекула 3
	<i>d</i> , Å			
Re–O	1.700(2)	1.694(3) 1.704(3)	1.693(4) 1.700(3)	1.688(4) 1.692(3)
Re–S _g	2.2788(5)	2.297(1) 2.285(1)	2.297(1) 2.297(1)	2.295(1) 2.288(1)
Re–S _R	2.2978(5)	2.307(1) 2.322(1)	2.325(1) 2.303(1)	2.329(1) 2.316(1)
Re–N (транс к O)	2.239(2)	2.253(4) 2.238(4)	2.255(4) 2.253(4)	1.692(3) 2.264(4)
Re–N (транс к SR)	2.211(2)	2.191(4) 2.173(4)	2.169(4) 2.169(4)	2.160(4) 2.191(4)
Re–N (транс к SS)	2.157(2)	2.142(4) 2.155(4)	2.156(4) 2.153(4)	2.136(4) 2.150(4)
S–S	2.1023(1)	2.109(2)	2.112(2)	2.101(2)
	ω , град			
ReSC	124.00(8)	123.6(2) 120.64(2)	125.7(2) 121.4(2)	120.3(2) 119.0(2)
ReSS	109.89(3)	109.03(6) 112.36(6)	114.47(6) 116.19(6)	110.78(6) 111.34(6)
ReSSRe	112.98(3)	172.43(4)	128.07(6)	172.47(5)

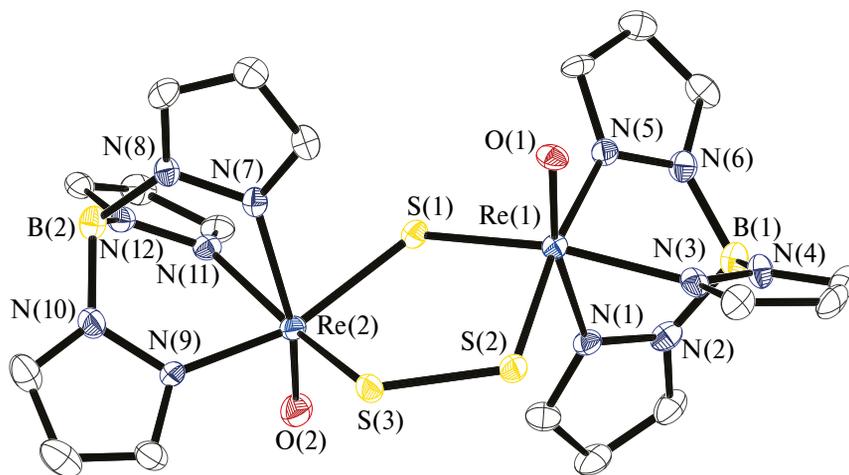


Рис. 2. Молекулярная структура II (сольватная молекула хлористого метилена не показана). Избранные длины связей: Re(1)—O(1) 1.702(4), Re(2)—O(2) 1.687(4), Re(1)—S(1) 2.320(1), Re(2)—S(1) 2.335(1), Re(1)—S(2) 2.237(2), Re(2)—S(3) 2.251(2), Re(1)—N(1) 2.251(5), Re(1)—N(3) 2.138(5), Re(1)—N(5) 2.165(5), Re(2)—N(7) 2.270(5), Re(2)—N(9) 2.106(5), Re(2)—N(11) 2.176(5), S(2)—S(3) 2.122(2) Å и валентные углы: Re(1) S(1) Re(2) 119.84(6)°, S(3) S(2) Re(1) 113.75(7)°, S(2) S(3) Re(2) 113.74(8)°.

Строение комплекса II было также определено РСА (рис. 2). Два фрагмента TrReO соединены в нем сульфидным и дисульфидным мостиковыми лигандами, при этом цикл Re_2S_3 оказывается практически плоским (отклонение атомов серы дисульфидного моста от плоскости 0.18 Å). Связи $\text{Re}-\text{S}$ с дисульфидным лигандом (2.237(2), 2.251(2) Å) укорочены даже сильнее чем в тиолат дисульфидном комплексе, тогда как связи с сульфидным мостом укорочены меньше (2.320(1), 2.3351(1) Å), по-видимому, в связи с тем, что только одна неподеленная пара серы участвует в дополнительном π -связывании с атомами рения. Аналогичное распределение расстояний металл – сера наблюдалось в циклах Re_2S_3 цепочечного четырехядерного комплекса $\text{Re(V)}[\text{NEt}_4]_2[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2\text{S}_2\}_2\text{Re}_4(\text{S})_4(\mu-\text{S})_4(\mu-\text{S}_2)_2]$ [26]. Для аналогичного II по строению комплекса молибдена(V) $[\text{Tr}^{\text{IPr}}\text{MoO}]_2(\mu-\text{S}_2)(\mu-\text{S})$ [27] больший электронный дефицит приводит к заметному увеличению угла MoSMo (136.5°), а связи с сульфидным мостом (2.28 Å) оказываются короче, чем с дисульфидным (2.33 Å).

Таким образом, была показана возможность получения дисульфидного *трис*(пиразолил)боратного комплекса рения(V) с тиолатными лигандами как при деалкилировании третбутил-тиолатной группы, так и в реакции замещения хлоридного лиганда на дисульфид анион.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trofimenko S. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 943.
2. Lail M., Pittard K. A., Gunnoe T. B. // Adv. Organomet. Chem. 2008. V. 56. P. 95.
3. Tisato F., Bolzati C., Duatti A. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 10. P. 2042.
4. Doonan C. J., Nielsen D. J., Smith P. D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 305.
5. McWhinnie S. L. W., Jones C. J., McCleverty J. A. et al. // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 3743.
6. Wei L.-P., Ren Z.-G., Zhu L.-W. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 4493.
7. Y. Arikawa, Y. Otsubo, T. Nakayama et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 45.
8. Скабицкий И. В., Сахаров С. Г., Пасынский А. А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 451.
9. SADABS (version 2008/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
10. Sheldrick G. M. TWINABS (version 2012/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
11. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
12. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. //

- J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
13. Neese F. The ORCA Program System. Wiley Interdisciplinary Reviews – Computational Molecular Science. 2012. V. 2. P. 73.
 14. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
 15. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396 (Errata).
 16. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
 17. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
 18. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
 19. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
 20. van Lenthe E., Baerend E. J., Snijders J. B. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 4597.
 21. van Wüllen C. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 392.
 22. Rolfes J. D., Neese F., Pantazis D. A. // J. Comput. Chem. 2020. V. 41. P. 1842.
 23. Pantazis D. A., Chen X. Y., Landis C. R. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 908.
 24. Diemann E., Muller A. // Z. Naturforsch. B. 1976. V. 31. P. 1287.
 25. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
 26. Goodman J. T., Rauchfuss T. B. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5040.
 27. Gourlay C., Taylor M. K., Smith P. D. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 1126.

Rhenium(V) Tris(pyrazolyl)borate Thiolate Complex with the Disulfide Bridging Ligand: Synthesis and Structure

I. V. Skabitskii¹ * and S. S. Shapovalov¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: skabitskiy@gmail.com

The reaction of $\text{TpReOCl}(\text{S}^i\text{Bu})$ (Tp = tris(pyrazolyl)borate anion) with sodium disulfide in dimethoxyethane affords the new binuclear rhenium complex $[\text{TpReO}(\mu\text{-S}^i\text{Bu})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ (I). Complex I can also be synthesized by the reaction of $\text{TpReO}(\text{S}^i\text{Bu})_2$ with a suspension of manganese(II) bromide in toluene accompanied by the dealkylation of one of the ligands to form one more new complex $[\text{TpReO}]_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$ (II) containing the bridging sulfide and disulfide ligands. The structures of two crystalline solvates of complex I with dichloromethane containing the molecules with different conformations of the Re_2S_2 fragment (Ia and Ib) and complex II are studied by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2262677, 2262678, and 2267423 for Ia, Ib, and II, respectively).

Keywords: rhenium complexes, thiolate complexes, disulfide ligand, tris(pyrazolyl)borate

REFERENCES

1. Trofimenko S. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 943.
2. Lail M., Pittard K. A., Gunnoe T. B. // Adv. Organomet. Chem. 2008. V. 56. P. 95.
3. Tisato F., Bolzati C., Duatti A. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 10. P. 2042.
4. Doonan C. J., Nielsen D. J., Smith P. D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 305.
5. McWhinnie S. L. W., Jones C. J., McCleverty J. A. et al. // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 3743.
6. Wei L.-P., Ren Z.-G., Zhu L.-W. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 4493.
7. Y. Arikawa, Y. Otsubo, T. Nakayama et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 45.
8. Skabitskii I. V., Sakharov S. G., Pasyanskii A. A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080086>
9. SADABS (version 2008/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
10. Sheldrick G. M. TWINABS (version 2012/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
11. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
12. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
13. Neese F. The ORCA Program System. Wiley Interdisciplinary Reviews – Computational Molecular Science. 2012. V. 2. P. 73.
14. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
15. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396 (Errata).
16. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
17. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
18. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
19. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110.

- P. 6158.
20. *van Lenthe E., Baerend E.J., Snijders J. B.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 4597.
21. *van Wüllen C.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 392.
22. *Rolfes J.D., Neese F., Pantazis D.A.* // J. Comput. Chem. 2020. V. 41. P. 1842.
23. *Pantazis D.A., Chen X.Y., Landis C. R. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 908.
24. *Diemann E., Muller A.* // Z. Naturforsch. B. 1976. V. 31. P. 1287.
25. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
26. *Goodman J. T., Rauchfuss T. B.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5040.
27. *Gourlay C., Taylor M. K., Smith P. D. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 1126.