Академия наук СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г. К. БАБЕШКИНА

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АМИНОГАЛОГЕНИДОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО РЕНИЯ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель—
доктор химических наук В. Г. ТРОНЕВ

МОСКВА—1963

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается _____ 196 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата _____ 1963 г.

Ученый секретарь ИОНХ канд. хим. наук М. А. ГЛУШКОВА.

64605-
Ав.

Накопление экспериментального материала по химии комплексных соединений элементов различных групп периодической системы Д. И. Менделеева позволило раздвинуть рамки понятия «типичного» комплексообразователя. Оказалось, что некоторые элементы, ранее считавшиеся «нетипичными» комплексообразователями, в определенных условиях (среда, температура, давление) образуют комплексные соединения, обладающие значительной устойчивостью в твердом состоянии и в водных растворах.

Такие соединения в последние годы начинают занимать видное место в синтетических и теоретических исследованиях, так как, полученные в «необычных» условиях, они обладают и столь же «необычными» физико-химическими свойствами, оказавшимися ценными для развития современной техники.

Интенсивное развитие химии комплексных соединений рения, которое происходит в настоящее время, привело к открытию новых типов соединений, исследование которых дает ценный материал по вопросам химической связи и строения, а также открывает новые области их применения.

Было установлено, что комплексным соединениям рения свойственна высокая термическая устойчивость и в то же время легкая гидролизуемость в водных растворах, окисление растворов кислородом воздуха, а также склонность к диспропорционированию. Ввиду этого синтез комплексных соединений при обычных условиях неизбежно приводил к выделению продуктов, содержащих во внутренней сфере кислород, гидроксильную группу или молекулы воды.

Известно, что четырехвалентный рений образует соединения типа M^{I}_{2} [Re x_6] [где x=F, Cl, Br, I), которые являются типичными комплексными соединениями с октаэдрическим расположением лигандов вокруг центрального атома рения и в то же время не содержат связи Re—O. Поэтому можно было предположить существование также бескислородных аминогалогенорентатов Re IV. Однако попытки синтеза бескислородных комплексов до сих пор давали отрицательный результат.

Данная работа имела своей целью разработать методы синтеза и изучить некоторые физико-химические свойства бескислородных аминохлоридов и аминобромидов Re IV с таки-

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

ми лигандами, как пиридин, α—α′-дипиридил, хинолин и наметить пути получения новых классов и генетических рядов, аналогичных известным классам и генетическим рядам такого типичного комплексообразователя, как Pt IV.

Так как методы синтеза, применяемые в классической химии комплексных соединений (взаимодействие реагентов при обычных условиях в водных растворах), ввиду особых свойств рения не могли быть применены, работа проводилась преимущественно в безводных органических растворителях и инертных газах при повышенных давлениях и температурах.

1. Получение и свойства гексагалогенноренатов (IV)

Исходными продуктами для синтеза комплексных аминохлоридов и аминобромидов Re IV служили гексагалогенноренаты типа M_2^I [Re X_6] [где $M = NH_4^+$, K^+, $(PyH)^+$, $(QhH)^+$ $dipyH)_2^{2+}$ и $X = Cl$, Br].

Гексахлороренат аммония был синтезирован по методике, разработанной в лаборатории высоких давлений ИОНХ АН СССР и основанной на восстановлении перренатов в солянокислых растворах молекулярным водородом под давлением.

Для синтеза соответствующих комплексных бромидов использовался гексаброморенат калия, полученный при восстановлении перрената калия иодистым калием в бромистоводородной кислоте.

При взаимодействии кислых растворов гексагалогенноренатов с пиридином, α-α′-дипиридилом и хинолином были получены комплексные соединения, содержащие органические основания в катионе и относящиеся к типу $(aH)_2[ReX_6]$.

Соединения выделены в виде кристаллов, имеют характерные рентгенограммы. По расположению линий и их интенсивности рентгенограммы гексагалогенноренатов с различными органическими аминами не одинаковы, что свидетельствует об отсутствии изоморфизма.

Определение магнитной восприимчивости показало, что синтезированные гексагалогенноренаты парамагнитны. Следовательно, в процессе получения их в кислых растворах при 100° не происходит разрушения первоначального комплекса и образования диамагнитных соединений со связями Re—O.

Данные определения электропроводности указывают на строение этих комплексов, как трехионных электролитов.

В водных растворах более легко гидролизуются комплексные соединения с бромом по сравнению с комплексами с хлором; нахождение во внешней сфере иона дипиридилия значительно упрочняет молекулу соединения.

Взаимодействие в обычных условиях водных растворов некоторых синтезированных гексагалогенноренатов с пиридином приводит к образованию диамагнитных комплексных сое-

динений пятивалентного рения, содержащих связь Re—O. Это подтверждает литературные данные о невозможности синтеза бескислородных аминогалогенидов Re IV в водных растворах на воздухе.

На основании изучения термической устойчивости веществ в инертных газах было показано, что комплексные соединения рения обладают значительной термической прочностью (260—470°), причем температуры разложения гексаброморенатов выше, чем гексахлороренатов.

Характер термического распада гексагалогенноренатов указывает на образование промежуточных продуктов разложения. При нагревании гексахлороренатов и гексаброморенатов пиридиния и дипиридилия при температуре первых эндотермических эффектов выделены соединения, в которых отношение рения к азоту и галогену составляет 1 : 2 : 4. Разложение, как было установлено, идет с отщеплением двух молекул HX и внедрением аминов во внутреннюю сферу комплекса. Таким путем были впервые выделены $[Re py_2Cl_4]$, $[Re dipy\ Cl_4]$ $[Re py_2Br_4]$ и $[Re dipy Br_4]$.

Термическое разложение гексагалогенноренатов хинолиния не сопровождается образованием подобных соединений. Первый эффект на кривых нагревания соответствует плавлению веществ; при температуре второго эндотермического эффекта $(QhH)_2[ReCl_6]$ разлагается с образованием комплексного соединения двухвалентного рения, относящегося к типу кислых солей комплексной кислоты H_2ReCl_4—$(QhH)HReCl_4$. Очевидно, стерические факторы препятствуют внедрению хинолина во внутреннюю сферу рениевого комплекса.

2. Синтез и свойства комплексных соединений типа $[Re a_2X_4]$

Изучение состава и свойств продуктов термического разложения гексагалогенноренатов пиридиния и дипиридилия при температуре первых эндотермических эффектов подтвердило образование в этих условиях соединений, относящихся к типу $[Re a_2X_4]$.

$$(aH)_2\,]Re\,X_6] \xrightarrow{t} [Re a_2X_4] + 2HX\uparrow$$

Необходимым условием данной реакции является проведение ее в сухих инертных газах, так как при нагревании комплексных галогенидов на воздухе соединения гидролизуются.

При разложении гексахлороренатa пиридиния при 300—320° и гексаброморенатa пиридиния при 320—340° были выделены мелкокристаллические порошки зеленовато-желтого $/Re py_2Cl_4/$ и оранжево-красного $/Re py_2Br_4/$ цвета. Соединения устойчивы на воздухе и в воде при комнатной температуре.

Особенно следует отметить исключительную устойчивость [Re*py*$_2$Cl$_4$], которую он проявляет в водных и щелочных растворах, так как они могут быть нагреты до кипения без видимых признаков гидролиза. Соединение также не окисляется такими окислителями, как перекись водорода и азотная кислота и не растворимо в кислотах и органических растворителях.

Температура термического разложения соединения составляет 425°.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой прочности связи Re—N в комплексных хлоридах четырехвалентного рения с пиридином, что наблюдается впервые для бескислородных комплексных соединений рения.

Менее устойчив в водных растворах дипиридинтетраброморенат. При длительном нагревании в воде соединение постепенно гидролизуется; в щелочных растворах гидролиз проходит в течение нескольких минут. В минеральных кислотах и органических растворителях соединение нерастворимо.

Данные измерения электропроводности подтвердили отсутствие распада молекулы [Re*py*$_2$Cl$_4$] на ионы. Величина молекулярной электропроводности составляет 12 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}, что характерно для соединений, относящихся к типу неэлектролитов [$M^{IV}a^2X_4$].

Устойчивость внутренней координационной сферы комплексных соединений рения этого типа проявляется в трудности вступления этих соединений в химические реакции. При 310—330° происходит взаимодействие [Re*py*$_2$Cl$_4$] и [Re*py*$_2$Br$_4$] с соляной и бромистоводородной кислотой, причем, происходит присоединение двух молекул HX и вытеснение пиридина во внешнюю сферу:

$$[Re py_2X_4] + 2\,HX \rightarrow (py\,H)_2(Re\,X_6].$$

Ниже 310° соединения с кислотами не реагируют.

С целью выяснения возможности замещения пиридина в [Re*py*$_2$Cl$_4$] на этилендиамин или получения высших аминов изучалось взаимодействие дипиридинтетрахлороренат с этилендиамином и пиридином. Было установлено, что при продолжительном кипячении Re*py*$_2$Cl$_4$ с 10% растворами этилендиамина и пиридина в присутствии воздуха соединение полностью растворялось и из раствора выделялись кристаллические осадки [ReO_2*en*$_2$]Cl и [ReO_2*py*$_4$]Cl соответственно. Проведенное определение окислительного числа рения в [ReO_2*en*$_2$]Cl подтвердило мнение В. В. Лебединского и Б. Н. Иванова-Эмина о состоянии окисления рения в этом соединении, равном +5.

Аналогично дипиридинтетрагалогеноренатам были выделены [Re*dipy*Cl$_4$] и [Re*dipy*Br$_4$], представляющие собой мелкокристаллические порошки устойчивые на воздухе и в воде при комнатной температуре. Значительным различием в свойствах

этих соединений по сравнению с [Re*py*$_2$Cl$_4$] и [Re*py*$_2$Br$_4$] является их отношение к воде при нагревании. В этих условиях [Re*dipy*Cl$_4$] и [Re*dipy*Br$_4$] подвергаются гидролитическому разложению, причем образуются растворимые продукты гидролиза, длительное время устойчивые в водных растворах. Лишь при продолжительном кипячении в осадок выделяется гидратированная двуокись рения.

Диаминотетрагалогенноренаты обладают довольно высокой термической устойчивостью и разлагаются с образованием нитридов рения.

Рентгенограммы [Re*py*$_2$Cl$_4$] и [Re*py*$_2$Br$_4$], [Re*dipy*Cl$_4$] и [Re*dipy*Br$_4$] обладают достаточным подобием, чтобы предположить изоморфизм этих соединений.

Синтезированные представители комплексных соединений четырехвалентного рения диаминотетрацидового типа парамагнитны. Значения эффективных магнитных моментов, приведенные в таблице 1, соответствуют наличию трех неспаренных электронов у четырехвалентного рения.

Предполагается, что аналогично гексагалогенноренатам, диаминотетрагалогенноренаты имеют электронную конфигурацию d^2sp^3 и октаэдрическое строение. Это подтверждается сходством коротковолновой тонкой структуры рентгеновских L_{III} спектров поглощения $(NH_4)_2ReCl_6$ и [Re*py*$_2$Cl$_4$], что может быть в том случае, если дипиридинтетрахлороренат имеет октаэдрическую конфигурацию или близкую к ней.

Октаэдрическое строение комплексных соединений четырехвалентного рения предполагает существование *цис-транс*-изомеров, а также возможность приложения принципа *транс*-влияния к внутрисферным реакциям их образования.

Цис-строение имеют, очевидно, [Re*dipy*Cl$_4$] и [Re*dipy*Br$_4$], так как дипиридил при координации занимает только *цис*-положение.

Образование [Re*py*$_2$Cl$_4$] и [Re*py*$_2$Br$_4$] может идти двумя различными путями, ведущими к получению *цис*- или *транс*-изомеров. Если для этих реакций справедлива закономерность транс-влияния И. И. Черняева, установленная на комплексных соединениях платины, то, учитывая степень лабилизации связи кислотными остатками и аминами, можно предположить, что внедрение второй молекулы пиридина будет проходить по координате X—Re—X. Реакция в этом случае будет идти с образованием *цис*-соединения.

Однозначное решение вопроса о строении [Re*py*$_2$Cl$_4$] и [Re*py*$_2$Br$_4$] может дать рентгеноструктурный анализ, для проведения которого требовались монокристаллы указанных соединений. Поэтому были предприняты поиски путей синтеза дипиридинтетрагалогенноренатов в кристаллическом виде. Для этого было изучено взаимодействие гексагалогенноренатов пи-

ридиния и калия с безводным пиридином при различных температурах.

Изучалась также аналогичная реакция с гексагалогенноренатами дипиридилия и безводным кристаллическим α—α'-дипиридилом.

Исследование реакций, протекающих в безводном пиридине в отсутствие воздуха показало, что при 200° (для хлоридов) и 170° (для бромидов) происходит внедрение двух молекул пиридина и образование $[Re py_2Cl_4]$ и $[Re py_2Br_4]$. Соединения выделяются из пиридинового раствора в кристаллическом виде: кристаллы дипиридинтетрахлороренатa представляют собой прямоугольные призмы желтого цвета длиною до 2 *мм*. Дипиридинтетраброморенат образует кристаллы красного цвета не длиннее 1 *мм*.

Если в качестве исходных соединений для этих реакций применялись гексагалогенноренаты калия, то $[Re py_2Cl_4]$ и $[Re py_2Br_4]$ выделялись в виде мелкокристаллических порошков, так как их растворимость значительно снижалась в пиридиновом растворе хлористого и бромистого калия.

Сравнение свойств соединений, полученных двумя различными путями подтвердило полную их идентичность, что наиболее убедительно проявляется при сопоставлении дебаеграмм.

Несмотря на то, что получение $[Re py_2Cl_4]$ и $]Re py_2Br_4]$ в кристаллическом виде сделало возможным проведение рентгеноструктурного анализа, к сожалению, кристаллы получены в виде друз, из которых пока не удалось отобрать пригодных для анализа монокристаллов.

С образованием $[Re dipy Cl_4]$ и $[Re dipy Br_4]$ проходит реакция между гексагалогенноренатами дипиридилия и α—α'-дипиридилом. Из дипиридилового расплава диаминотетрагалогенноренаты выделяются в виде кристаллов, свойства которых аналогичны со свойствами соединений, полученных при термическом разложении гексагалогенноренатов дипиридилия.

Возможность проведения реакций внутрисферного замещения в расплаве α—α'-дипиридила позволила осуществить обменную реакцию между этим бидентатным лигандом и $[Re py_2Cl_4]$, в результате которой был выделен дипиридилтетрахлороренат. Следовательно, в соответствие с методом определения конфигурации, применяемым в классической координационной химии, дипиридинтетрахлороренату может быть приписано *цис*-строение, если во время реакции не происходит перегруппировки.

3. Синтез и свойства соединений типа $M^1[Re aX_5]$

Поиски путей синтеза соединений моноаминопентацидового типа основывались на предположении о ступенчатом ха-

рактере разложения гексагалогенноренатов пиридиния или последовательном замещении галогенов при нагревании гексагалогенноренатов с безводным пиридином:

$$(py\mathrm{H})_2[\mathrm{ReX_6}] \xrightarrow{-\mathrm{HCl}} (py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{X_5}] \xrightarrow{-\mathrm{HCl}} [\mathrm{Re}py_2\mathrm{X_4}]$$

В том и другом случае можно было ожидать образования $(py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Cl_5}]$ и $(py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Br_5}]$, но с примесью $[\mathrm{Re}py_2\mathrm{Cl_4}]$ и $[\mathrm{Re}py_2\mathrm{Br_4}]$, так как температуры образования их близки. В итоге задача сводилась к разделению смеси этих веществ и некоторого количества исходного гексагалогенорената подходящим растворителем.

Оказалось, что при нагревании гексахлороренатa пиридиния (190°) и гексаброморената пиридиния (150°) с безводным пиридином создаются необходимые температурные условия для образования пиридинпентагалогенноренатов пиридиния и выделения их в виде индивидуальных веществ, так как отдельные компоненты этой реакции имеют различную растворимость в пиридине.

Твердая фаза состояла целиком из труднорастворимых $[\mathrm{Re}py_2\mathrm{Cl_4}]$ или $[\mathrm{Re}py_2\mathrm{Br_4}]$. Из пиридинового раствора этиловым спиртом высаливались мелкокристаллические осадки $(py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Cl_5}]$ светло-желтого цвета и $(py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Br_5}]$ оранжевого.

При испарении спиртово-пиридинового раствора в вакууме выделялись крупные зеленые кристаллы гексахлороренатa и гексаброморената пиридиния в смеси с пиридинпентагалогенноренатами пиридиния. Разделение их можно было провести дробной кристаллизацией из разбавленной соляной или бромистоводородной кислоты.

Полученные соединения устойчивы на воздухе. Растворимость $(py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Cl_5}]$ в воде при 20° составляет, примерно, 0,25 *г.* на литр. Водный раствор при комнатной температуре гидролизу не подвергается, но при нагревании до 65—70° происходит выделение гидратированной двуокиси рения. Данные молекулярной электропроводности, которая измерялась при 25°, подтверждают предполагаемое строение $(py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Cl_5}]$, как двухионного электролита.

По сравнению с пиридинпентахлороренатом пиридиния $(py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Br_5}]$ в водном растворе менее усточив. Визуально установлено, что гидролиз проходит при нагревании раствора до 40—45°, но начинается он при более низких температурах, так как молекулярная электропроводность при 25° интенсивно возрастала во времени.

В органических растворителях, за исключением пиридина, соединения нерастворимы. В кислотах растворимость их незначительна даже при нагревании.

Синтезированные комплексные соединения рения парамагнитны. Эффективные магнитные моменты их (3,45 и 3,66 м. Б.) соответствуют наличию трех неспаренных электронов у четырехвалентного рения.

К аминопентацидовому типу относятся также $Ag[Re\,py\,Cl_5]$ и $Ag[Re\,py\,Br_5]$, которые были получены в результате обменной реакции между растворами $(py\,H)[Re\,py\,Cl_5]$ и $(py\,H)[Re\,py\,Br_5]$ и азотнокислым серебром.

Соединения выделены в виде мелкокристаллических осадков оранжевого цвета и характеризуются очень малой растворимостью, что позволило провести почти количественное осаждение.

4. Восстановление ацидо- и аминокомплексов Re IV молекулярным водородом под давлением

С целью изучения характера восстановления комплексных соединений четырехвалентного рения были проведены опыты с соединениями, относящимися к двум различным типам: 1) гексахлоренаты пиридиния, дипиридилия, хинолиния и гексаброменат пиридиния; 2) диаминотетрагалогенренаты: $[Re\,py_2Cl_4]$, $[Re\,py_2Br_4]$, $[Re\,dipy\,Cl_4]$. Так как из литературных данных известно, что перренаты и гексахлоренаты калия и аммония при восстановлении молекулярным водородом под давлением образуют соединения типа $M\,HReCl_4$, которые являются кислыми солями комплексной кислоты H_2ReCl_4, то можно было ожидать получения аналогичных солей и при восстановлении гексагалогенренатов с органическими основаниями во внешней сфере. Для диаминотетрагалогенренатов более вероятным казалось восстановление по типу соединений четырехвалентной платины, т. е. превращения без разрыва связи рений—азот:

$$Re\,a_2X_4 + H_2 \rightarrow Re\,a_2X_2 + 2HCl.$$

Восстановление комплексных соединений рения проводилось в растворах концентрированной соляной и бромистоводородной кислоты молекулярным водородом под давлением 50—140 атм. (начальное и конечное давление) в автоклавах. Максимальная температура нагревания смеси составляла 330°, время восстановления—2—3 часа. Для восстановления комплексных бромидов требовалась более высокая температура (340°) и большая длительность процесса (3—4 часа).

На основании результатов проведенных экспериментов установлено, что гексагалогенренаты и диаминотетрагалогенренаты при восстановлении образуют соединения, относящиеся к одному и тому же типу, а именно $M\,HReX_4$ $[X = Cl, Br, M = (py\,H)^+, (dipy\,H_2)^{2+}, (Qh\,H)^+]$ Диаминогалогениды двухвалентного рения получить при этих условиях восстановления не удалось.

Соединения двухвалентного рения выделялись из кислых растворов в виде кристаллов, которые можно было перекристаллизовать из разбавленной соляной или бромистоводородной кислоты. На воздухе при комнатной температуре вещества устойчивы, но в воде гидролизовались при слабом нагревании. В органических растворителях не растворимы.

Тетрагалогеноренаты пиридиния, дипиридилия и хинолиния имеют значительную термическую устойчивость. Для тетрахлоррената и тетраброморената пиридиния температуры разложения составляют 420—435° и 430° соответственно. Менее устойчив $(QhH)HReCl_4$ (380, 390°) и $dipyH_2(HReCl_4)_2$ (335°).

Изучение магнитной восприимчивости синтезированных соединений показало, что они диамагнитны. Это указывало на возможную димеризацию соединений двухвалентного рения этого типа.

Получение соединений в кристаллическом виде позволило провести рентгеноструктурное исследование их, которое было выполнено П. А. Козьминым под руководством доктора химических наук В. Г. Кузнецова в ИОНХ АН СССР.

Расчет структуры $(pyH)HReCl_4$ установил, что решетка соединения состоит из ионов пиридиния и димерной группы $[Re_2Cl_8]^{4-}$. Уменьшение расстояния Re—Re (2,22±0,02 кх) в данной структуре по сравнению с расстоянием в металле (2,735 и 2,755 кх) указывает на то, что валентные электроны рения участвуют в образовании связи Re—Re, что может служить объяснением диамагнетизма этого соединения.

Предварительные данные рассчета структуры показали, что в нем имеется связь Re—Re и сохраняется структура димерной группы $[Re_2Br_8]^{4-}$. Однако, $(pyH)HReCl_4$ и $(pyH)HReBr_4$ не изоморфны.

Можно предположить, что аналогичное строение имеют и диамагнитные $dipyH_2(HReCl_4)_2$ и $(QhH)HReCl_4$.

5. О генетических рядах парамагнитных аминогалогенорентатов четырехвалентного рения

Состав полученных комплексных соединений четырех- и двухвалентного рения и их некоторые физико-химические характеристики приведены в следующей таблице.

Как видно из таблицы, комплексные галогениды Re IV представлены в работе тремя типами для хлоридов и бромидов, из которых ранее были получены только соединения типа $M^{I}_2[ReX_6]$.

Известно, что почти все элементы в состоянии окисления (IV) образуют комплексные соединения типа $M^{I}_2[M\ X_6]$, но существование устойчивых комплексных фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов характерно лишь для четырехвалентных

№	Соединение	Отношение к воде	Электропроводность, $ом^{-1}$ $см^{2}$	Эндотермические эффекты °С	Эффективный магнитный момент, М. Б.
1	2	3	4	5	6
1	$(pyH_2)[ReCl_6]$	Гидролиз при 80—85°	240	315, 350, 425	3,64
2	$dipyH_2[ReCl_6]$	Гидролиз при длительном кипячении		345, 455, 460	3,66
3	$(QhH)_2[ReCl_6]$	Гидролиз при 2 °		260, 300, 385, 400	3,48
4	$(pyH)_2[ReBr_6]$	Гидролиз при 20°		340, 380, 400, 440	3,69
5	$dipyH_2[ReBr_6]$	Гидролиз при 40—45°		380, 470	3,74
6	$(QhH)_2[ReBr_6]$	Гидролиз при 20°		290, 440	
7	$(pyH)[RepyCl_5]$	Гидролиз при 65—70°	100	310, 420	3,45
8	$Ag[RepyCl_5]$	—		—	—
9	$(pyH)[RepyBr_5]$	Гидролиз при 40—45°		330,440	3,66
10	$Ag[RepyBr_5]$	—		—	—
11	$Repy_2Cl_4$	Устойчив при длительном нагревании	12	425	3,3
12	$Redipy Cl_4$	Гидролиз при 100°		400, 440, 450	3,41

1	2	3	4	5	6
13	$Re\,py_2Br_4$	Частичный гидролиз при длительном кипячении		385, 400, 420	3,48
14	$Re\,dipyBr_4$	Гидролиз при нагревании		470, 500	3,48
15	$pyH\,HReCl_4$	Гидролиз при 20°		42 , 435	диамагнитен
16	$dipyH_2(HReCl_4)_2$	Гидролиз при 20°		335	„
17	$QhH\,HReCl_4$	„		380, 390	„
18	$pyH\,HReBr_4$	Гидролиз при 20°		430	„

Примечание. Подчеркнутые соединения ранее не были получены

рутения, осмия, иридия, платины и рения. В этом проявляется большее сходство рения с элементами платиновой группы, чем с четырехвалентными молибденом, вольфрамом и марганцем, аналогом которого является рений.

Для четырехвалентной платины существует законченный ряд аминогалогенидов, который получил название ряда Вернера—Миолатти. Другие элементы восьмой группы в четырехвалентном состоянии подобных переходных рядов не образуют за исключением Ir IV, для которого известен тип $M[IraX_5]$.

Осуществленный в данной работе синтез комплексных аминогалогенидов типа $M_2^I[ReX_6]$, $M^I[Rea X_5]$ и $[Rea_2X_4]$ подтверждает вероятность существования генетического ряда соединений четырехвалентного рения, т. е. $[Rea_6]X_4$ $[Rea_5X]X_3$ $[Rea_4X_2]X_2$ $[Rea_3X_3]X$ $[Rea_2X_4]$ $[Rea X_5]M^I[ReX_6]M_2^I$. Величина молекулярной электропроводности для последних трех членов этого ряда находится в соответствии с числом ионов, на которое распадается молекула комплексного соединения.

В отношении возможности синтеза соединений недостающих членов этого ряда можно привести результаты поисковых опытов по взаимодействию гексагалогенноренатов Re IV с сухим газообразным аммиаком под давлением. При этом образуются продукты присоединения шести молекул аммиака на молекулу гексагалогенорената, устойчивые до 320—330°. Соединения получены в смеси с NH_4Cl и KBr, из которых индивидуальные вещества пока не выделены.

Кроме того, имеются также предварительные данные, показывающие, что взаимодействие с безводным пиридином при температуре выше 200° ведет к получению продуктов, содержащих более двух молекул пиридина на атом рения, т. е. вероятно, соединений, относящихся к недостающим членам ряда, а именно: $[Rea_3Cl_3]Cl$ и $[Rea_4Cl_2]Cl_2$.

Таким образом, изложенный материал по синтезу новых классов комплексных соединений рения позволяет положительно ответить на вопрос о возможности существования подобных платине генетических рядов комплексных соединений рения, а также поставить вопрос о более глубоком сходстве по типу связи и строению соединений Re IV с типичными комплексными соединениями Pt IV.

ВЫВОДЫ

1. Получены бескислородные парамагнитные аминокомплексные соединения четырехвалентного рения при проведении синтеза в безводных средах—твердых фазах, органических растворителях и инертных газах при повышенных давлениях и температурах.

2. Подтверждены данные В. В. Лебединского и Б. Н. Иванова-Эмина о том, что при синтезе комплексных аминогалогенидов в водных растворах в присутствии воздуха происходит окисление рения до пятивалентного состояния и образование соединений, содержащих связь Re—O.

3. Попытки внедрения аминов (пиридина, α—α'-дипиридила, хинолина) во внутреннюю сферу комплексного иона, проводившиеся в кислых растворах при температурах 100—300°, привели к получению гексагалогенноренатов с органическими основаниями в катионе:

$$(py\mathrm{H})_2[\mathrm{ReCl_6}],\ (\mathrm{QhH})_2[\mathrm{ReCl_6}],\ dipy\mathrm{H}_2[\mathrm{ReCl_6}],\ (py\mathrm{H})_2[\mathrm{ReBr_6}],\ dipy\mathrm{H}_2[\mathrm{ReBr_6}],\ (\mathrm{QhH}^2)[\mathrm{ReBr_6}].$$

На основании данных по электропроводности водных растворов, а также обменных реакций, доказана принадлежность соединений к типу $(a\mathrm{H})_2[\mathrm{ReX_6}]$.

4. При взаимодействии гексагалогенноренатов $M^{I}_2[\mathrm{ReX_6}]$ /$M = K^+$, $(py\mathrm{H})^+$; $X = \mathrm{Cl, Br}$/ с безводным пиридином в отсутствие воздуха при температурах 190—200° (для хлоридов) и 150—170° (для бромидов) осуществлено последовательное замещение двух атомов галогена на пиридин с образованием монопиридинпентагалогенноренатов и дипиридинтетрагалогенноренатов в соответствии с реакцией:

$$M^{I}_2[\mathrm{ReX_6}] \xrightarrow{py} M[\mathrm{Re}py\mathrm{X_5}] + MX \xrightarrow{py} [\mathrm{Re}\,py_2\mathrm{X_4}] + MX$$

5. Найдены условия выделения в кристаллическом состоянии соединений:

$$(py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Cl_5}],\ (py\mathrm{H})[\mathrm{Re}py\mathrm{Br_5}],\ [\mathrm{Re}py_2\mathrm{Cl_4}],\ [\mathrm{Re}py_2\mathrm{Br_4}].$$

6. Методом обменных реакций, а также на основании изучения физико-химических свойств соединений, установлено, что полученные монопиридинпентагалогенноренаты пиридиния являются представителями неизвестного ранее для комплексных соединений рения пентацидомоноаминового типа $M^{I}[\mathrm{Re}a\mathrm{X_5}]$. Выделены соответствующие соли серебра: $\mathrm{Ag}[\mathrm{Re}py\mathrm{Cl_5}]$ и $\mathrm{Ag}[\mathrm{Re}py\mathrm{Br_5}]$.

7. Данные растворимости, электропроводности, термической устойчивости, магнитной восприимчивости и сравнение тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения гексахлоренната аммония и дипиридинтетрахлоренната указывают на то, что $[\mathrm{Re}py_2\mathrm{Cl_4}]$ и $[\mathrm{Re}py_2\mathrm{Br_4}]$ относятся, вероятно, к типу неэлектролитов $[\mathrm{Re}a_2\mathrm{X_4}]$, имеющих октаэдрическое строение.

8. Синтез гекса-, моноаминопента- и диаминотетрагалогенноренатов позволяет предположить возможность существования генетического ряда парамагнитных комплексных соедине-

ний четырехвалентного рения, аналогичного известному для комплексных соединений Pt IV ряду Вернера—Миолатти.

9. Изучено взаимодействие $(dipyH_2)[ReCl_6]$ и $dipyH_2[ReBr_6]$ с α—α'-дипиридилом при 150 и 200° в отсутствие воздуха в расплаве α—α'-дипиридила. Выделены в кристаллическом виде $[Re dipy Cl_4]$ и $[Re dipy Br_4]$, относящиеся к типу неэлектролитов цис-строения.

10. Доказана способность дипиридинтетрахлороренатa реагировать с одной молекулой α—α'-дипиридила с образованием цис-дипиридилтетрахлороренатa, что указывает на вероятное цис-строение $[Re py_2Cl_4]$.

11. Установлено, что восстановление комплексных соединений четырехвалентного рения молекулярным водородом под давлением в кислой среде проходит с образованием комплексных соединений рения общей формулы $(aH)HReX_4$ (A=*py*, *Qh*, *dipy*; X=Cl, Br). В кристаллическом виде выделены следующие соединения: $(pyH)HReCl_4$, $(pyH)HReBr_4$, $(QhH)ReCl_4$, $dipyH_2(HReCl_4)_2$.

На основании результатов рентгеноструктурного анализа, установившего наличие связи Re—Re, объяснен диамагнитный характер этих соединений.

12. Результаты термографического изучения комплексных аминогалогенорентатов показали, что в рядах аналогичных соединений комплексные бромиды термически более устойчивы, чем соответствующие хлориды.

13. Найдено, что термическое разложение гексагалогенорентатов пиридиния и дипиридилия при температуре первых эндотермических эффектов (315 и 340°) проходит с внедрением аминов во внутреннюю сферу и образованием соединений типа $[Re a_2X_4]$, аналогичных неэлектролитам, полученным при взаимодействии гексагалогенорентатов с аминами.

14. Измерение магнитной восприимчивости показало, что все указанные бескислородные комплексные соединения четырехвалентного рения парамагнитны в соответствии с наличием трех неспаренных электронов. Полученные значения эффективных магнитных моментов (3,3—3,74) согласуются с данными, имеющимися в литературе для гексагалогенорентатов четырехвалентного рения (3,09—3,4). Отклонения опытных значений от рассчитанного из теории (3.87 м. Б) объясняются наличием магнитного сверхобменного взаимодействия в комплексных соединениях.

15. Намечены пути синтеза недостающих членов генетического ряда парамагнитных комплексов Re IV.

Материалы диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. В. Г. Тронев, Г. К. Бабешкина. ЖНХ, т. III, вып. 10, 2276 (1958).

2. В. Г. Тронев, Г. К. Бабешкина. ЖНХ, т. III, вып. 11, 2458, (1958).

Г. К. Бабешкина, В. Г. Тронев. ЖНХ, т. IV, вып. 1, 215, (1962).

4. Г. К. Бабешкина, В. Г. Тронев. Доклады АН СССР, т. 142, № 2, 344, (1962).

5. Г. К. Бабешкина, В. Г. Тронев. Доклады АН СССР, т. 152, № 1, 100, (1963).

Результаты исследований докладывались на VIII Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (1959) и итоговой конференции ИОНХ АН СССР (1958 г.).

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Т 14040 13/XI 1963 г. Объем 1 п. л. Зак. 2369. Тир. 200

Типография Московского института радиоэлектроники и горной электромеханики.
Ленинский проспект, 6.