

В. Г. ТРОНЕВ и С. М. БОНДИН

**О ПРИМЕНЕНИИ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСВЛИЯНИЯ
И. И. ЧЕРНЯЕВА ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
РЕНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 28 VI 1952)

Закономерность трансвлияния И. И. Черняева, устанавливающая связь между строением и реакционной способностью комплексных соединений, является одним из плодотворных обобщений в области неорганической химии, основанным на развитии теории химического строения А. М. Бутлерова и на законе взаимного влияния атомов в молекуле, открытом А. М. Бутлеровым и развитом В. В. Марковниковым. Как известно, принцип трансвлияния был установлен И. И. Черняевым ⁽¹⁾ при изучении комплексных соединений, главным образом, двухвалентной платины.

За последние 25 лет он блестяще подтвержден химиками советской школы. Многочисленные экспериментальные данные показали, что трансвлияние является в настоящее время руководящей теоретической идеей, которая, повидимому, правильно отражает объективно существующую зависимость между строением и реакционной способностью комплексных соединений элементов 8-й группы периодической системы Д. И. Менделеева, в особенности металлов платиновой группы. Наиболее отчетливо проявляется трансвлияние при реакциях замещения в водных растворах комплексных соединений платины и менее отчетливо — при реакциях комплексных соединений иридия, родия, палладия и рутения.

Вопрос о роли трансвлияния при реакциях комплексных соединений платиновых металлов в безводном состоянии и в неводных растворителях, а также при реакциях неплатиновых металлов оставался открытым.

В данном сообщении приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о вероятности расширения границ действия закономерности трансвлияния, с одной стороны, на реакции комплексных соединений в неводных растворах и, с другой стороны, на комплексные соединения неплатиновых металлов, в частности мало изученного двухвалентного рения, являющегося по ряду свойств аналогом как марганца, так и платины.

Известно, что валентность рения изменяется от 1 до 7, причем более или менее устойчивыми являются комплексные соединения 3-, 4- и 5-валентного рения.

В ряде работ уже было показано, что ацидокомплексные соединения 3-, 4- и 5-валентного рения очень неустойчивы в водных растворах и гидролизуются при комнатной температуре. Более устойчивыми являются комплексные соединения, содержащие 5-валентный рений в катионе, впервые описанные В. В. Лебединским и В. Н. Ивановым-Эминым ⁽²⁾. Ими были синтезированы оксо- и гидроксо-соединения 5-валентного ре-

ния с этилендиамином $[\text{ReO}_2\text{En}_2]\text{Cl}$, $[\text{ReO}_2\text{En}_2]\text{J}$, $[\text{ReO}(\text{OH})\text{En}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{ReO}(\text{OH})\text{En}_2]\text{J}_2$, $[\text{Re}(\text{OH})_2\text{En}_2]\text{Cl}_3$ и др. Но никаких указаний о роли трансвлияния при реакциях синтеза этих соединений не приведено.

Что касается комплексных соединений 2-валентного рения, то таковых в литературе описано не было до работ авторов данного сообщения, хотя неоднократно высказывалось предположение о возможности их получения.

Синтезированные в лаборатории высоких давлений Института общей и неорганической химии АН СССР ацидокомплексные соединения 2-валентного рения $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_4$ и K_2ReCl_4 , как и следовало ожидать, очень неустойчивы в водных растворах. Практически они не могут существовать в присутствии воды и легко гидролизуются при комнатной температуре. Поэтому исключалась возможность синтеза каких-либо производных двухвалентного рения в водных растворах, и изучение реакций этих соединений было возможно только в неводных растворителях, в частности в ацетоне.

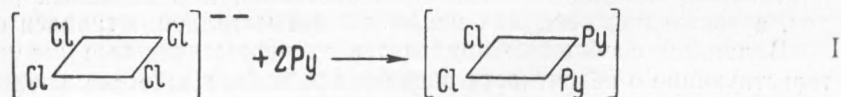
Результаты первых наших опытов по изучению взаимодействия $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_4$ с безводными аминами указывают на возможность синтеза ряда новых комплексных соединений 2-валентного рения, а также на возможность использования закономерности трансвлияния И. И. Черняева в этой новой области синтеза комплексных соединений 2-валентного рения в неводных растворителях.

В данном сообщении приводятся предварительные данные о синтезе геометрически изомерных соединений 2-валентного рения с пиридином. Исследования с другими аминами и аддендами продолжаются.

Экспериментальная часть

Исходным веществом для синтеза производных 2-валентного рения служило безводное кристаллическое соединение $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_4$, полученное восстановлением ранее синтезированного в нашей лаборатории хлорорената аммония $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ из перрената аммония NH_4ReO_4 в особых условиях действия водородом при повышенном давлении. В отличие от соединений 3- и 4-валентного рения, $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_4$ оказался хорошо растворимым в ацетоне.

При действии небольшого, желательно рассчитанного количества безводного пиридина на раствор $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_4$ в ацетоне при комнатной температуре выпадает серо-зеленый осадок, реакцию образования, состав и строение которого, в соответствии с закономерностью трансвлияния, можно представить следующим образом (I):



Таким образом, в первую очередь должно произойти замещение пиридином двух равноценных атомов хлора с образованием дипиридинхлорида рения цис-строения. Оказалось, что по своему составу полученный серо-зеленый продукт, после промывки ацетоном и высушивании до постоянного веса, действительно соответствует формуле RePy_2Cl_2 . Необходимо было далее попытаться получить соответствующий транс-изомер дипиридин дихлорида рения. Для этого RePy_2Cl_2 при действии избытка пиридина был переведен в тетрапиридиндихлорид рения по реакции

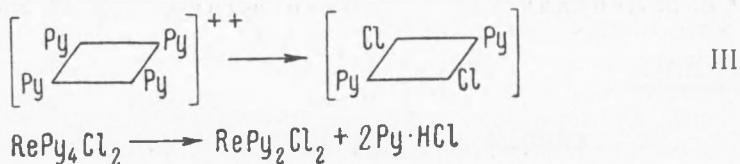


После перекристаллизации полученных желто-оранжевых кристаллов, промывки ацетоном и высушивании при температуре 50—60° были

произведены анализы на содержание Re, Cl, N, которые полностью подтвердили предположение о его составе.

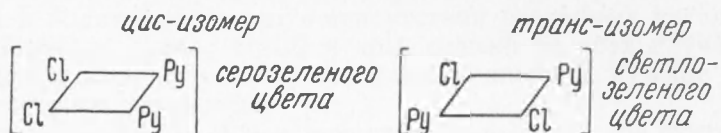
Найдено %: Re 32,65; Cl 12,39; N 9,01
 RePy₄Cl₂. Вычислено %: Re 32,46; Cl 12,21; N 6,77

Далее, в соответствии с принципом трансвляния, при нагревании тетрапиридиндихлорида рения с соляной кислотой по реакции (III)



были получены светозеленые кристаллы предполагаемого транс-изомера дипиридиндихлорида рения. Анализ этого изомера подтвердил его состав, аналогичный составу серо-зеленого изомера дипиридиндихлорида рения.

По способу получения этих изомерных соединений следовало приписать им строение *цис*- и *транс*-изомеров:



Для доказательства строения этих изомеров проводится детальное изучение их химических свойств, молекулярного веса, электропроводности, кристаллохимических, магнитных и других свойств.

В данном предварительном сообщении мы ограничимся описанием одной реакции этих изомеров — реакции Н. С. Курнакова с тиомочевинной. Как известно, по реакции Н. С. Курнакова *цис*-изомеры двухвалентной платины дают с тиомочевинной тетратиомочевинные соединения, в то время как *транс*-изомеры дают смешанные дитиомочевинные соединения.

Реакция Н. С. Курнакова, как известно, проводилась всегда в водных растворах, но мы попытались провести ее с предполагаемыми изомерами 2-валентного рения в растворе ацетона.

Оказалось, что *цис*-дипиридиндихлорид рения, так же как (NH₄)₂ReCl₄ и RePy₄Cl₂, при нагревании с раствором тиомочевинной в ацетоне дает вещество темнокрасного цвета, имеющее состав дихлорида тетратиомочевинной рения ReTh₄Cl₂.

Найдено %: Re 33,10; Cl 12,61
 Вычислено %: Re 32,53; Cl 13,12

Наоборот, предполагаемый *транс*-дипиридиндихлорид рения совершенно иначе реагирует в растворе ацетона с тиомочевинной, не давая красного осадка тетратиомочевинного соединения. Повидимому, в этом случае, как и следовало ожидать в соответствии с реакцией Н. С. Курнакова и с закономерностью трансвляния, получается смешанное дипиридиндитиомочевинное соединение рения, состав и строение которого в настоящее время устанавливаются.

На основании полученных данных можно ожидать, что закономерность трансвляния И. И. Черняева, а также реакция Н. С. Курнакова с тиомочевинной могут быть распространены на реакции комплексных соединений 2-валентного рения в неводных растворителях, причем трансвляние может оказаться руководящим принципом при синтезе новых рядов ком-

плексных соединений как платиновых, так и неплатиновых металлов в неводных растворах.

Поступило
18 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изуч. платины, в. 4, 249 (1926).
² В. В. Лебединский, Б. Н. Иванов-Эмин, ЖОХ, 13, 256 (1943).