

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.719

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ РЕНИЯ В СМЕСИ МЕТАНОЛА И АЦЕТИЛАЦЕТОНА

*О.В. Петракова, аспирант, Д.В. Дробот, заведующий кафедрой
кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: ola-la-la13@yandex.ru*

Исследованы процессы комплексообразования при анодном растворении рения в смеси *О*-донорных лигандов – метанола и ацетилацетона. Предложена схема термического разложения полученных продуктов и установлена зависимость фазового состава продуктов термического разложения от температуры.

The processes of complexing have been investigated for anodic dissolution of rhenium in a mixture of methanol and acetylacetone. A scheme of thermal decomposition of the obtained products has been suggested, and the temperature dependence of the phase composition of thermal decomposition products has been determined.

Ключевые слова: рений, алкоксипроизводное, ацетилацетонат, электрохимический синтез, термическое разложение.

Key words: rhenium, alkocho derivative, acetylacetonate, thermal decomposition, electrochemical synthesis.

Введение

Перспективным направлением в технологии получения новых функциональных материалов на основе рения с заданным составом, свойствами и размерными характеристиками является использование его оксоалкоксипроизводных, в частности, оксометилатов, в качестве соединений – предшественников [1].

В литературе имеются сведения о методах синтеза и свойствах оксометилатов рения: $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$, $\text{Re}_4\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$, $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$, $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$. Комплекс $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$ получен при взаимодействии ReOCl_4 и метанола в присутствии третичных аминов [2]. Анодное растворение металлического рения в метаноле приводит к образованию смеси $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$ и содержащих рений в формальной степени окисления (5+) оксоалкоксидов, которые при хранении или нагревании образуют нерастворимый и стабильный на воздухе $\text{Re}_4\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$. Последний можно получить также взаимодействием Re_2O_7 и метанола [3].

Анодное окисление металлического рения при высоких значениях плотности тока (≥ 0.8 А/см²) сопровождается образованием производного рения(V) – $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$, в то время как по мере уменьшения силы тока до 0.07 – 0.10 А/см² образуется комплекс рения(VI) – $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ [4, 5]. В процессе анодного окисления металлического рения в метаноле в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами образуется $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, а без разделения катодного и анодного пространств – $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ [6].

Сведений об анодном растворении рения в смеси метилового спирта и ацетилацетона обнаружить в литературе не удалось. Разнолигандные метоксо-ацетилацетонатные комплексы рения, которые могут обладать уникальными физико-химическими свойствами, не получены, и это обстоятельство послужило отправной

точкой для постановки настоящей работы. Выбор второго лиганда, ацетилацетона (асас), обусловлен тем, что он является бидентатным, хелатообразующим лигандом, а его элементный состав представлен углеродом, кислородом и водородом, что важно с позиций последующего использования предполагаемого комплекса в качестве прекурсора. В литературе описан ацетилацетонат рения(VI) состава $\text{Re}_2\text{O}_5(\text{асас})_2$, полученный в виде серо-зеленого мелкокристаллического порошка при взаимодействии Re_2O_7 с ацетилацетоном в среде углеводородного растворителя (гексана или толуола). Указанное вещество обладает значительной летучестью при пониженном давлении [7].

Цель данной работы состоит в выявлении возможности замещения монодентатных лигандов MeOH в оксометилате рения на бидентатный ацетилацетон и установлении влияния природы лигандов на свойства продуктов термического разложения (или иного воздействия на исходный комплекс).

Экспериментальная часть

Метанол (Merck KGaA, чистота $\geq 99.5\%$, вода $\leq 0.1\%$) обезвоживали кипячением в присутствии стружек металлического магния с последующей перегонкой с дефлегматором. Ацетилацетон обезвоживали при помощи цеолитов NaY, предварительно прокаленных до температуры 300°C под вакуумом. Хлорид лития для проведения электролиза в смеси метанола и ацетилацетона обезвоживали следующим образом: необходимое для проведения одного синтеза количество LiCl помещали в запаянную с одного конца трубку из пирекса, подсоединяли к роторному вакуум-наосу (P~1.3 Па) и нагревали при непрерывной откачке воздуха до 80÷90°C в течение 1 ч, затем температуру доводили до 180÷200°C в течение

40÷60 мин и после охлаждения отпаявали при работающем насосе. Запаянные трубки вскрывали непосредственно перед синтезом в сухом боксе. Вследствие чувствительности алкоксопроизводных рения к влаге и кислороду воздуха все операции, связанные с синтезом, анализом и изучением свойств комплексов, проводили в «сухом» боксе в атмосфере азота. Для синтезов брали смеси лигандов метанол-ацетилацетон в различных мольных соотношениях, но получить и выделить комплекс в твердую фазу без удаления растворителя удалось только при мольном отношении метанол : ацетилацетон 44:1. При соотношении метанол : ацетилацетон 6:1 твердый продукт не был выделен.

Синтез проводили в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами (рис. 1). Катодом служила пластинка из платины площадью 3.5 см², анодом – штабик металлического рения (чистота 99.99%, ТУ 48–19–92–88) с поперечным сечением 0.5×0.5 см.

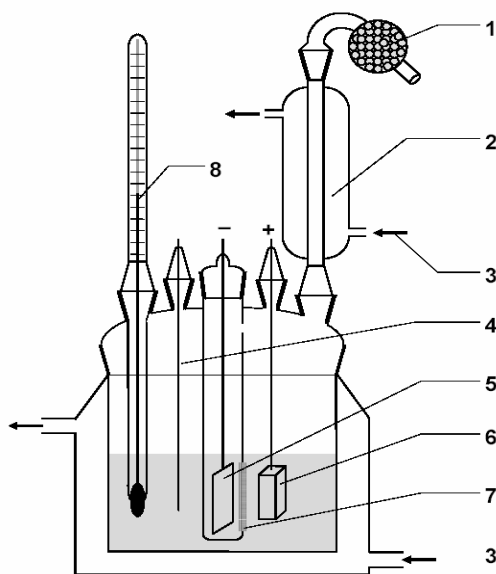


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для синтеза алкоксопроизводных: 1 – осушитель (P₂O₅); 2 – обратный холодильник; 3 – охлаждающая вода; 4 – электрод сравнения (Pt – проволока); 5 – катод; 6 – анод; 7 – мембрана из пористого стекла; 8 – термометр.

Содержание С, Н в выделенных продуктах определяли методом элементного анализа на приборе Negeus CHN–O–RAPID. Абсолютная погрешность анализа ~0.2%. Анализ на содержание Re проводили гравиметрически, осаждая рений в форме перрената нитрона [8].

Рентгеновские исследования порошков (излучение Co K_α) проводили на дифрактометре ДРОН–3М. Параметры съемки на дифрактометре: шаг 0.05°, экспозиция на точку съемки 2÷4. ИК спектры образцов между пластинами KBr регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany. Термический анализ (ТГА) на

воздухе проводили на дериватографе Q–1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия). Навеска образца – 141.5 мг (погрешность взвешивания ± 0.4 мг). Температуру измеряли термопарой платина–платинородий (ПП–1) с погрешностью ± 2° С в интервале температур от 22 до 420°С.

Синтез 1. Анодное растворение металлического рения проводили в смеси метанола и ацетилацетона (объем метанола 75 мл, объем ацетилацетона 5.54 мл, мольное отношение метанол : ацетилацетон = 44 : 1) в присутствии фонового электролита LiCl (0,0125 моль/л). Мольное отношение рений : ацетилацетон – 1 : 2.7. Продолжительность процесса составила 28 ч. Параметры электрохимического процесса: U = 40 – 100 В, I = 170 – 210 мА. В результате электрохимической реакции в раствор перешло 3.83 г рения. Цвет электролита первоначально был желтым, затем темно-зеленым, а в конце процесса темно-красным. Через 2 суток после окончания электролиза образовывались темные иглообразные кристаллы (продукт I) (рис. 2) с фиолетовым оттенком и блеском. Кристаллы извлекали из электролита и сушили в боксе в атмосфере азота. Кристаллы продукта (I) устойчивы на воздухе.

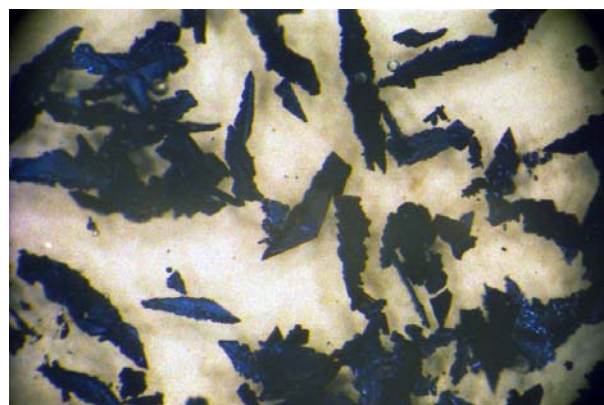


Рис. 2. Фото кристаллов продукта (I).

По данным химического анализа (ХА) для продукта (I): найдено, %: Re 60.2, С 12.2, Н 2.8. Вычислено для Re₄O₆(OMe)₁₂, %: Re 61.4, С 11.9, Н 3.0; для Re₄O₂(OMe)₁₆, %: Re 58.5, С 15.1, Н 3.8.

ИК спектр продукта (I): ν(C–O) = 1158 см⁻¹, ν(Re=O) = 964 – 1019 см⁻¹, ν(Re – O) = 722 – 781 см⁻¹, ν(Re – O(R)) = 427 – 596 см⁻¹.

Синтез 2. Анодное растворение металлического рения проводили в смеси метанола и ацетилацетона (объем метанола 37.5 мл, объем ацетилацетона 37.5 мл, мольное отношение метанол : ацетилацетон = 6:1) в присутствии фонового электролита LiCl (0.0125 моль/л); мольное соотношение рений : ацетилацетон – 1:19, в электрохимической ячейке с неразде-

ленными катодным и анодным пространствами (аналогично первому синтезу). Продолжительность опыта составила 27 ч. Параметры электрохимического процесса: $U = 60 - 130$ В, $I = 130 - 220$ мА. В результате электрохимической реакции в раствор перешло 3.66 г рения. Цвет электролита из ярко-желтого изменялся до оранжево-желтого, затем желто-зеленого, а в конце процесса электролит приобрел насыщенно-вишневый цвет и стал вязким. В результате выкристаллизовалось небольшое количество фиолетово-черных призматических кристаллов, которые расплывались при извлечении из электролита.

Результаты и их обсуждение

Из данных РФА следует (табл. 1), что кристаллизующийся продукт (**I**) представляет собой смесь фаз: известные оксометилаты рения

$\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ и $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ [4, 5] и новая фаза. Внешний вид кристаллов комплексов $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ и $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ чрезвычайно схож: оба комплекса кристаллизуются в триклинной сингонии. При индиферировании дифрактограммы продукта (**I**) (табл. 1), полученного при анодном растворении рения в смеси метанола и ацетилацетона, установлено, что есть отражения (помечены * в табл. 1) с достаточно сильной интенсивностью, которые не принадлежат рентгенограммам комплексов $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ и $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$. Они принадлежат новой фазе, вероятно, разнолигандному комплексу. Отличие в интенсивностях отдельных отражений является косвенным доказательством того, что получена смесь трех фаз. Судя по данным химического анализа, содержание комплекса $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ в смеси превышает содержание $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$.

Таблица 1. Индиферирование дифрактограммы продукта (**I**), полученного анодным растворением рения в смеси метанола и ацетилацетона.

| Экспериментальные данные | | | Данные [2] для комплекса $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ | | | | | Данные [2] для комплекса $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ | | | | |
|--------------------------|-------------|-----------------------------|---|----|----|-------------|-----------------------------|---|----|----|-------------|-----------------------------|
| $2\theta^\circ$ | $I/I_0, \%$ | $d_{\text{эксп}}, \text{Å}$ | h | k | l | $I/I_0, \%$ | $d_{\text{эксп}}, \text{Å}$ | h | k | l | $I/I_0, \%$ | $d_{\text{эксп}}, \text{Å}$ |
| 11.3 | 39 | 9.092 | 0 | 1 | 1 | 12 | 9.118 | 0 | 1 | 1 | 12 | 9.165 |
| 11.9 | 58 | 8.635 | 0 | 1 | -2 | 53 | 8.588 | 0 | 1 | -2 | 90 | 8.630 |
| 14.1 | 62 | 7.293 | | | | | | -1 | 0 | -1 | 28 | 7.284 |
| 15.3 | 100 | 6.724 | 1 | 1 | 0 | 100 | 6.707 | 1 | 1 | 0 | 66 | 6.707 |
| 20.5 | 22 | 5.031 | | | | | | 1 | 1 | -2 | 8 | 5.039 |
| 21.8* | 11 | 4.734 | | | | | | | | | | |
| 22.5 | 22 | 4.588 | 0 | 2 | 2 | 14 | 4.564 | | | | | |
| 23.5 | 34 | 4.396 | 1 | -3 | 2 | 16 | 4.385 | | | | | |
| 30.3 | 16 | 3.4251 | 0 | 1 | -5 | 23 | 3.427 | 1 | 4 | -1 | 11 | 3.4335 |
| 31.0* | 9,6 | 3.3496 | | | | | | | | | | |
| 33.0 | 13 | 3.1518 | | | | | | 1 | 4 | -4 | 7 | 3.1866 |
| 34.2 | 11 | 3.0443 | 0 | 2 | 4 | 6 | 3.0329 | 0 | 2 | 4 | 6 | 3.0329 |
| 36.2 | 12 | 2.8813 | 2 | -4 | 1 | 5 | 2.8711 | 2 | -4 | 1 | 11 | 2.8667 |
| 37.3* | 11 | 2.7992 | | | | | | | | | | |
| 37.7 | 56 | 2.7706 | 2 | -3 | -2 | 9 | 2.7757 | 2 | -3 | -2 | 9 | 2.7715 |
| 41.1* | 11 | 2.5501 | | | | | | | | | | |
| 46.7* | 16 | 2.2585 | | | | | | | | | | |
| 49.0 | 28 | 2.1586 | 0 | 6 | -7 | | 2.1536 | 1 | 7 | -4 | 14 | 2.1536 |
| 50.4 | 13 | 2.1024 | | | | | | 3 | 0 | 4 | 9 | 2.1151 |
| 52.3 | 20 | 2.0311 | 0 | 3 | 6 | 5 | 2.0251 | 1 | -6 | 7 | 10 | 2.0749 |

На основе данных РФА вычислены параметры кристаллической решетки для $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ по методу МНК. При сравнении этих параметров с данными для монокристалла (табл. 2) оказалось, что кристаллическая решетка искажена. Это может быть обусловлено, с одной стороны, качеством кристаллов, с другой стороны, не исключено, что в указанном комплексе часть метильных лигандов замещается на ацетилацетонатные с сохранением структурного мотива.

Получены ИК спектр суспензии кристаллов продукта (**I**) в вазелиновом масле и ИК спектр электролита над кристаллами, который

приведен на рис. 3. В ИК спектре электролита над кристаллами продукта (**I**) имеется полоса поглощения при 909 см^{-1} , относящаяся к колебаниям кратной связи $\text{Re}=\text{O}$, которой нет в ИК спектрах кристаллических комплексов $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ и $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$. В то же время в ИК спектре ацетилацетоната $\text{Re}_2\text{O}_5(\text{acac})_2$ имеется полоса поглощения 907 см^{-1} [7]. Указанный факт свидетельствует о том, что в электролите над продуктом (**I**), вероятно, присутствует комплекс рения, лигандное окружение которого представлено метанолом и ацетилацетоном.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки для комплекса $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})$

| Параметр | Данные для монокристалла $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ [4] | Данные для монокристалла $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ [3] | Расчет параметров по МНК для комплекса $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ |
|-------------------|---|---|---|
| a, Å | 7.892(1) | 7.893(8) | 7.88(1) |
| b, Å | 15.999(2) | 15.994(2) | 16.12(10) |
| c, Å | 17.501(3) | 17.501(1) | 17.473(55) |
| α , ° | 113.39(1) | 113.434(2) | 113.33(13) |
| β , ° | 93.04(1) | 93.048(2) | 92.12(73) |
| γ , ° | 92.76(1) | 92.736(2) | 93.10(85) |
| V, Å ³ | 2019(1) | 2020.1(6) | 2030(31) |

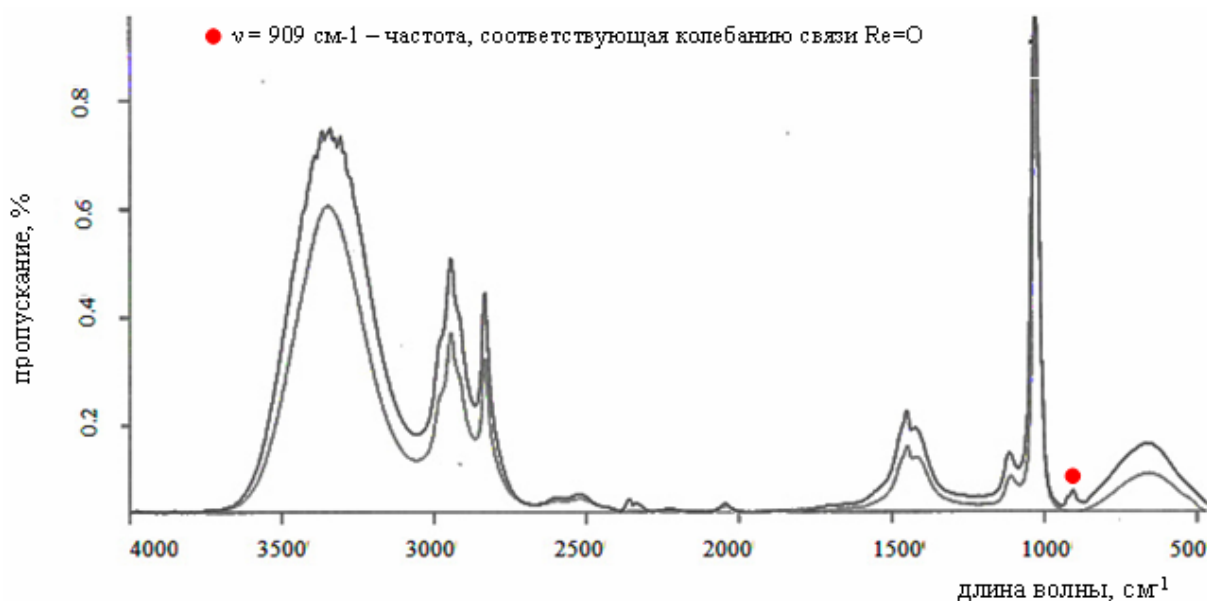


Рис. 3. ИК спектр электролита над продуктом (I)

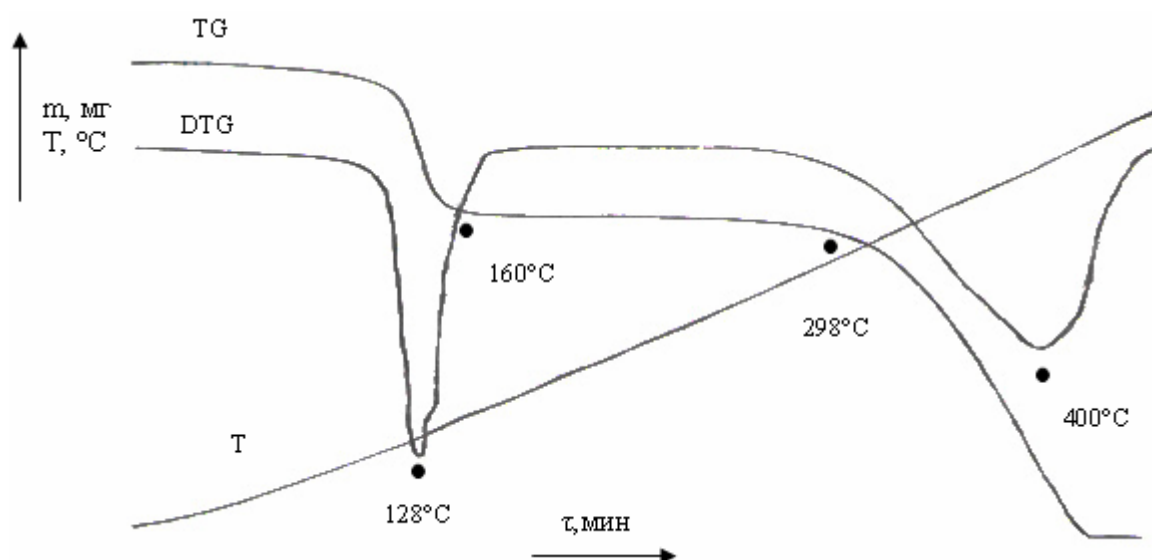


Рис. 4. Термограммы нагревания продукта (I). $T_{\text{max}} = 420^\circ\text{C}$.

Исследованы термические свойства продукта (I) в интервале температур от 22 до 420°C (рис. 4). На кривой DTG отмечены эффекты при 132 и 400°C , на кривой потери массы – эффект потери массы 17% в интервале температур от

100 до 160°C . Остаток от разложения продукта (I) при $t = 277^\circ\text{C}$ представлял собой $\text{ReO}_{3\text{куб}}$. В табл. 3 сопоставлены литературные данные по термическому разложению комплексов $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ и $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ на воздухе [6] с полученными

экспериментальными данными, которые удовлетворительно согласуются. При $t = 420^\circ\text{C}$ остаток от разложения продукта (I) представлял собой смесь ReO_3 , $\text{ReO}_{2\text{ромб}}$ и $\text{ReO}_{3\text{гекс}}$ (фаза высокого давления) (рис. 5, табл. 4, 5).

Кроме того, на дифрактограмме остатка от

разложения продукта (I) при $t = 420^\circ\text{C}$ есть некоторое количество линий, корректное отнесение которых не представляется возможным.

Рассчитаны параметры элементарной ячейки для $\text{ReO}_{3\text{куб}}$ по методу МНК: $a_{\text{расч}} = 3.752 \text{ \AA}$, $a_{\text{эксп}} = 3.748 \text{ \AA}$.

Таблица 3. Результаты исследования процессов термического разложения оксометилатов рения

| Образец | Условия эксперимента | | Стадии разложения | | Расчет | | Фазовый состав |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| | $t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ | $W_T, ^\circ\text{C}/\text{мин}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $-\Delta m, \%$ | $-\Delta m, \%$ | для продукта | |
| $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ [6] | 200 | 5 | 87÷146 | 24.2 | 26.4 | ReO_3 | ReO_3 |
| $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ [6] | 200 | 2.5 | 93÷135 | 24.0 | 26.4 | ReO_3 | ReO_3 |
| $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{12}$ [6] | 200 | 5 | 90÷134 | 20.1 | 22.8 | ReO_3 | ReO_3 |
| $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{12}$ [6] | 200 | 2.5 | 95÷132 | 19.2 | 22.8 | ReO_3 | ReO_3 |
| продукт (I) | 277 | 5 | 89-166 | 17.0 | | | ReO_3 |

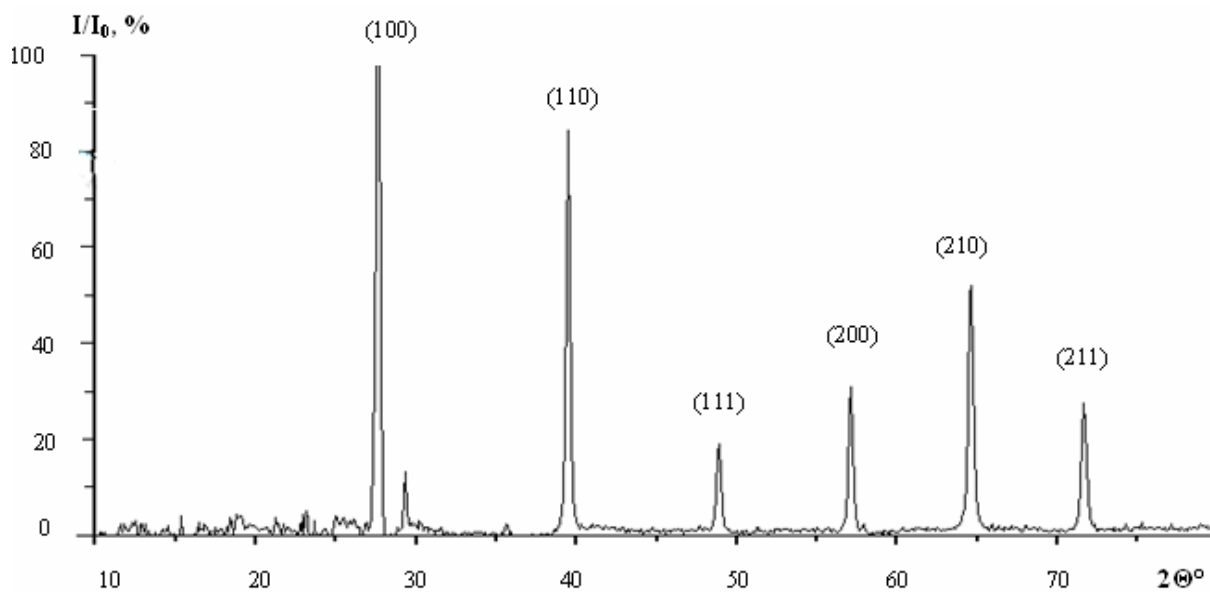


Рис. 5. Дифрактограмма ReO_3 , полученного после термического разложения продукта (I) при $t = 277^\circ\text{C}$, проиндексированная, согласно данным ICDD-JCPDS, No. 33-1096

Таблица 4. Индексирование дифрактограммы $\text{ReO}_{3\text{куб}}$, полученного после термического разложения продукта (I) при $t = 420^\circ\text{C}$

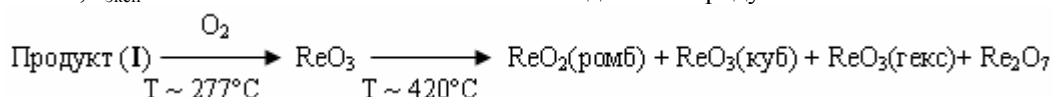
| Экспериментальные данные | | | | Данные ICDD-JCPDS, № 33-1096 | | | |
|--------------------------|-------------|--------------------------------|---|---------------------------------|---|------------------|-------------|
| $2\theta^\circ$ | $I/I_0, \%$ | $d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$ | h | k | l | $d, \text{ \AA}$ | $I/I_0, \%$ |
| 27.6 | 100 | 3.753 | 1 | 0 | 0 | 3.760 | 85 |
| 39.4 | 94 | 2.655 | 1 | 1 | 0 | 2.654 | 80 |
| 48.8 | 13 | 2.167 | 1 | 1 | 1 | 2.166 | 25 |
| 57.0 | 40 | 1.876 | 2 | 0 | 0 | 1.875 | 50 |
| 64.5 | 26 | 1.678 | 2 | 1 | 0 | 1.677 | 100 |
| 71.5 | 34 | 1.532 | 2 | 1 | 1 | 1.531 | 55 |

Таблица 5. Индексирование дифрактограммы $\text{ReO}_{2\text{ромб}}$, полученного после термического разложения продукта (I) при $t = 420^\circ\text{C}$

| Экспериментальные данные | | | | Данные ICDD-JCPDS, № 09-0274 | | | | |
|--------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|---|---|-------|----------------------|
| № | $2\theta^\circ$ | I/I ₀ , % | $d_{\text{эксп}}$, Å | h | k | l | d, Å | I/I ₀ , % |
| 1 | 28.4 | 10 | 3.649 | 1 | 1 | 0 | 3.659 | 100 |
| 2 | 37.0 | 27 | 2.821 | 1 | 1 | 1 | 2.864 | 100 |
| 3 | 43.1 | 14 | 2.437 | 2 | 0 | 0 | 2.405 | 80 |
| 4 | 46.3 | 22 | 2.277 | 0 | 0 | 2 | 2.299 | 80 |
| 5 | 55.2 | 12 | 1.932 | 1 | 1 | 2 | 1.947 | 80 |
| 6 | 57.9 | 25 | 1.849 | 2 | 2 | 0 | 1.830 | 10 |
| 7 | 61.6 | 20 | 1.748 | 1 | 3 | 0 | 1.752 | 30 |
| 8 | 63.3 | 17 | 1.706 | 2 | 2 | 1 | 1.701 | 100 |
| 9 | 71.2 | 37 | 1.538 | 3 | 1 | 0 | 1.542 | 50 |
| 10 | 75.5 | 16 | 1.462 | 3 | 1 | 1 | 1.462 | 50 |
| 11 | 77.3 | 15 | 1.433 | 2 | 2 | 2 | 1.432 | 10 |
| 12 | 78.3 | 10 | 1.419 | 1 | 1 | 3 | 1.415 | 50 |

Рассчитаны параметры элементарной ячейки для $\text{ReO}_{2\text{ромб}}$ по методу МНК: $a_{\text{расч}} = 4.815 \text{ \AA}$, $b_{\text{расч}} = 5.651 \text{ \AA}$, $c_{\text{расч}} = 4.594 \text{ \AA}$; $a_{\text{эксп}} = 4.809 \text{ \AA}$, $b_{\text{эксп}} = 5.643 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп}} = 4.600 \text{ \AA}$.

На основе полученных данных о термических свойствах продукта (I) можно предложить следующую схему термического разложения данного продукта:



Таким образом, при термическом разложении полученного анодным растворением в смеси метанола и ацетилацетона продукта (I) при температуре 420°C , образуется смесь оксидов Re(VI) (кубическая и гексагональная фазы) и Re(IV), а при разложении комплекса, полученного анодным растворением в метаноле, образуется $\text{ReO}_{3\text{куб}}$ [5].

Выводы

Впервые осуществлено анодное растворение рения в смеси лигандов – метанола и ацетилацетона. Показано, что образовавшийся твердый продукт (I) представляет собой смесь трех фаз, а именно $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ и разнолигандный комплекс рения. Методом ИК спектроскопии установлено, что в электролите над твердым продуктом (I) присутствует комплекс рения, содержащий

связь $\text{Re}=\text{O}$. Методами ХА, ИК спектроскопии, РФА и DTG установлены состав продукта (I) и остатка от его термического разложения на воздухе. Разложение (I) в окислительной атмосфере при 420°C приводит к получению в конденсированной фазе оксидов Re(VI) и Re(IV). Установлено, что, помимо кубического оксида рения(VI), возможна стабилизация в условиях эксперимента ($P \approx 1 \text{ атм}$, $t \approx 420^\circ\text{C}$) гексагональной модификации оксида рения(VI) – фазы высокого давления [9]. При добавлении небольшого количества хелатообразующего лиганда (молярное отношение $n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{ацетилацетона}) = 44:1$) в реакционную смесь гетеролигандный комплекс в достаточном количестве не образуется.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 06-03-32444).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Получение структур и свойств наноматериалов на основе редких элементов III–VII групп / Д. В. Дробот, П. А. Щеглов, Е. Е. Никишина, Е. Н. Лебедева // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 1–9.
2. Edwards, P. G. Improved syntheses of tetrachloro-oxorhenium(VI) and chlorotrioxorhenium(VII). Synthesis of alkoxy- and dialkylamido-rhenium compounds. The crystal and molecular structures of di- μ -methoxy-tetramethoxy- μ -oxo-dioxorhenium(VI) (Re–Re), bis[lithium pentaisopropoxy-oxorhenate(VI)–lithiumchloride–tetrahydrofuran(1/1/2)], and *trans*-tetraphenoxobis(trimethylphosphine)rhenium(IV) / P. G. Edwards, G. Wilkinson // J. of the Chemical Society: Dalton Transactions. – 1980. – № 12. – P. 2467–2475.

3. Seisenbaeva, G. A. Heterometallic alkoxide complexes of variable composition – a new way to ultrafine powders of metal alloys / G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler, A. V. Shevelkov // *J. Sol-Gel Science and Technology*. – 2001. – Vol. 19, № 1. – P. 285–288.

4. Электрохимический синтез и физико-химические свойства оксометилата рения(V) $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ / В. Г. Кесслер, А. В. Шевельков, Г. В. Хворых, Г. А. Сейсенбаева, Н. Я. Турова, Д. В. Дробот // *Журн. неорганической химии*. – 1995. – Т. 40, № 9. – С. 1477–1479.

5. Homo- and hetero-metallic rhenium oxomethoxide complexes with a $\text{M}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OMe})_4$ planar core – a new family of metal alkoxides displaying a peculiar structural disorder. Preparation and X-ray single crystal study / G. A. Seisenbaeva, A. V. Shevelkov, J. Tegenfeldt, L. Kloo, D. V. Drobot, V. G. Kessler // *J. of the Chemical Society: Dalton Transactions*. – 2001. – № 19. – P. 2762–2768.

6. Щеглов, П. А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксопроизводные рения (синтез, свойства и применение) : дис. . . . канд. хим. наук : 05.17.02 : защищена 25.12.02 / Щеглов Павел Александрович. – М., 2002. – 198 с.

7. Kessler, V. G. Rhenium and Rhenium alloys / V. G. Kessler, G. A. Seisenbaeva, D. V. Drobot // *Proceeding of the International Symposium, Orlando, Florida, USA, 10 - 14 Feb. 1997*. – Ed. B. D. Bryshkin, Publ. TMS, 1997. – P. 167.

8. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебранд [и др.]; пер. с англ.: под ред. Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1966. – 1112 с.

9. Dyuzheva, T. I. New high-pressure phases of ReO_3 / Т. И. Dyuzheva, N. A. Bendeliani, S. S. Kabalkina // *J. of the less common metals*. – 1987. – Vol. 133. – P. 313–317.