

Посвящается 70-летию члена-корреспондента РАН  
профессора В.П. Федина

УДК 546.719:546.15

## КЛАСТЕРНЫЙ ИОДИД РЕНИЯ $\text{Re}_3\text{I}_9$ КАК ПРЕКУРСОР В СИНТЕЗЕ [ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ] И $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$

© 2024 г. Е. В. Горбачук<sup>1, 2</sup>, М. А. Михайлов<sup>3</sup>, Д. Г. Шевень<sup>3</sup>,  
М. Н. Соколов<sup>3</sup>, Д. Г. Яхваров<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН", Россия

<sup>2</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>3</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: yakhvar@iorg.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 09.04.2024 г.

Установлено, что кластерный иодид рения  $\text{Re}_3\text{I}_9$  в присутствии концентрированных кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{HCOOH}$  при  $130^\circ\text{C}$  восстанавливается в [ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ] с выходом 55%. В расплаве диметиламмония хлорида [ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ ]Cl треугольный кластерный полимер  $\text{Re}_3\text{I}_9$  трансформируется в дианионный биядерный кластерный комплекс [ $\text{Re}_2\text{Cl}_8$ ]<sup>2-</sup>, который был выделен в виде тетрабутиламмонийной соли  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  с выходом 46%. Структура полученного комплекса [ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ] подтверждена методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионной спектроскопии, ИК-спектроскопии, а также спектров комбинационного рассеяния света.  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  идентифицирован по данным элементного анализа, энергодисперсионной спектроскопии, ИК- и КР-спектроскопии. Для раствора  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  в ацетонитриле получены данные масс-спектрометрии и характеристический электронный спектр поглощения.

**Ключевые слова:** кластеры, иодид рения(III), иодопентакарбонил рения, октахлородиренат(III) тетра-*n*-бутиламмония

**DOI:** 10.31857/S0132344X24090073, **EDN:** LXJFNO

Разнообразие соединений рения объясняется широким диапазоном его возможных степеней окисления от  $-1$  до  $+7$  и возможностью образовывать металлокластеры различной нуклеарности со связями  $\text{Re}-\text{Re}$  кратности от 1 до 4, что характерно для невысоких ( $< +3$ ) степеней окисления металла [1–3]. Соединения рения в степени окисления 0 и  $+1$  – карбонильные комплексы [ $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ] и [ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ], где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , имеют особое значение для систематики, поскольку заполняют пробел между полным рядом гексакарбониллов [ $\text{M}(\text{CO})_6$ ] группы VI ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), полной серией пентакарбониллов [ $\text{M}'(\text{CO})_5$ ] и карбонилгалогенидов [ $\text{M}'(\text{CO})_4\text{X}_2$ ] подгруппы железа ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ). Карбонилгалогениды

рения [ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ] обладают высокой стабильностью [4] и проявляют каталитические свойства в реакциях полимеризации оксида циклогексена [5], гидросилилирования стирола [6], алкилирования аренов по Фриделю–Крафтсу [7], этерификации бензиловых спиртов [8], тандемной циклизации  $\omega, \omega$ -ацетилендиеносилиловых эфиров [9], конденсации Кневенагеля между альдегидами и активными метиленовыми соединениями [10],  $[2 + 2 + 2]$ -циклоприсоединения между 1,3-дикарбонильными соединениями и концевыми алкинами [11], метатезиса концевых и внутренних олефинов, дегидратационной тримеризации ариальдегидов [12], в реакции между эпоксидами и сверхкритическим  $\text{CO}_2$  без

растворителей с образованием циклических карбонатов [13], что обусловлено тем, что они вступают в реакции как кислоты Льюиса и способны активировать связи  $\text{C}(sp^2)\text{-H}$  и  $\text{C}(sp^3)\text{-H}$  [14]. Известно, что  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$  также способны реагировать с третичными моно- и дифосфинами, такими как  $\text{PPh}_3$  и  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  с образованием комплексов трикарбонилгалогенидов рения  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  и  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$  [15].  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  применяется в синтезе наночастиц из трикарбонильных комплексов  $\text{Re}(\text{I})$ , которые обладают высокой фотостабильностью, длительным временем жизни эмиссии, большими стоковыми сдвигами, меж-/внутримолекулярным переносом энергии/электронов и фотогенерацией активных форм кислорода. Трикарбонильные комплексы  $\text{Re}(\text{I})$ , полученные на основе  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ , являются перспективными компонентами для разработки специфических реагентов для визуализации биологических клеток [16].

Моноядерный комплекс  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$  может быть получен из биядерного комплекса  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  воздействием на него соответствующего дигалогена  $\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [17].  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  также можно получить в реакции  $[\text{Re}_2\text{CO}_{10}]$  с  $\text{NaI}$  [18]. Однако синтез  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  требует специального автоклавного оборудования, поскольку предполагает осуществление реакций под высоким давлением: восстановление  $\text{Re}_2\text{O}_7$  при  $250^\circ\text{C}$  под давлением  $\text{CO}$  250 атм [19] или восстановление метанольного раствора  $\text{NaReO}_4$  при  $230^\circ\text{C}$  под давлением  $\text{CO}$  221 бар в присутствии  $\text{Cu}$ . Установлено, что добавление меди повышает выход  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  с 75 до 90% [20].

Повышение давления необходимо и в синтезах  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$  по другим методикам. Например, комплексы  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  и  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$  получают восстановлением соответствующих хлоридов и бромидов рения (III) при давлении  $\text{CO}$  200 атм в присутствии  $\text{Cu}$  при  $220\text{--}230^\circ\text{C}$  [21]. Известны несколько методик получения  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ , также предполагающих повышенные давления: реакция  $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$  с  $\text{CO}$  и медным порошком в автоклаве под давлениями в 200 атм [22] или 45 атм [23]; взаимодействие металлического рения с безводным  $\text{NiI}_2$  и  $\text{CO}$  при давлении 220 атм [22]; реакции  $\text{KReO}_4$  с иодпроизводными метана (иодформа или иодметана) с  $\text{CO}$  при 200 атм в ротационном автоклаве [22, 24]. Мирославовым получен  $^{188}\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$  в реакции  $^{188}\text{ReO}_4^-$  (изотоп  $^{188}\text{Re}$  —  $\beta$ -излучатель с периодом полураспада 17 ч [25]) с  $\text{KI}$  и  $\text{CO}$  в 2 М серной кислоте

в сосуде высокого давления [26].  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  также получали как один из продуктов реакции  $[\text{Re}_3(\text{CO})_{13}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3)]$  с иодом в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  в ЯМР ампуле [27].

В отличие от перечисленных выше методик, требующих применения высоких давлений и температуры, привлекательной является возможность получения  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  кипячением раствора гексаиодорената(IV) калия с муравьиной кислотой в иодистоводородной кислоте [28], восстановлением перрената калия в условиях открытой системы под воздействием гипофосфита натрия в смеси иодистоводородной и муравьиной кислот [29]. Однако существенный недостаток опубликованных методик [28] и [29] в том, что в них не указаны выходы продукта реакции  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ , в связи с чем об эффективности указанных методик трудно судить. Наши попытки воспроизвести их иногда давали выходы целевого продукта в пределах нескольких процентов, но большей частью были безрезультатными.

К другому ключевому соединению рения относится классическая кластерная соль октахлородирената(III) с тетрабутиламмонием,  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ , рассматриваемая как источник "строительных блоков" в кластерной химии [1, 30, 31]. На данный момент предложены следующие методики получения  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ : восстановление  $\text{KReO}_4$  водородом при высоком давлении в соляной кислоте [1], кипячение перрената тетрабутиламмония (или калия) в бензоилхлориде [30, 32] или 4-метилбензоилхлориде (*para*-толуилхлориде) в течение нескольких часов с последующим добавлением растворов солей  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})^+$  в этаноле, насыщенных газообразным  $\text{HCl}$  [33, 34] и два более простых способа — восстановление  $\text{KReO}_4$  фосфорноватистой кислотой в растворе соляной кислоты [1, 35, 36] с 40% выходом  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  и разложение  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$  в расплаве хлорида диэтиламмония с 60% выходом целевого соединения [37, 38].

В ряде недавних работ было показано, что легко доступный кластерный иодид рения(III)  $\text{Re}_3\text{I}_9$  (удобный оптимизированный метод количественного получения чистой фазы описан в [39]) может служить удобной отправной точкой во многих цепочках химических превращений для получения других рениевых соединений, таких как:  $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (и других гидратированных аквакомплексов треугольного иодохлоридного кластера) [40, 41],  $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_{11}(\text{H}_2\text{O})]$

$4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_6(\text{PO}_4\text{H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [39], полимерного  $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6]$  (и производных комплексов с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ЭPh}_3$  ( $\text{Э} = \text{P, As, Sb}$ ),  $\text{Dppm}$ ) [42],  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-I})(\mu\text{-I})_3\text{I}_4(\text{Imes})_2]$  ( $\text{Imes}$  — 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) [43],  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\}(\text{N}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [44],  $\{(\text{ReM})_4(\mu_3\text{-Se})_4\}(\text{CN})_{12}\}^{n-}$  [45].

В настоящей работе предложены удобные методики получения  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  и  $((\text{h-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  исходя из кластерного иодида рения(III)  $\text{Re}_3\text{I}_9$ , протекающие в мягких условиях и без использования высоких давлений токсичного  $\text{CO}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в инертной атмосфере при использовании стандартной аппаратуры Шленка. Очистку органических растворителей (дихлорметана, ацетонитрила и этилового спирта) проводили по стандартным процедурам; изопропиловый спирт, гексан, диэтиловый эфир использовали без специальной очистки. Исходные реагенты  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (ООО "Оптимум"),  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  (АО "Вектон"),  $\text{HCl}$  (ООО "ТК АНТ"),  $\text{HI}$  (ПАО НПО "Йодобром"),  $\text{HCOOH}$  (ООО "АО РЕАХИМ") со степенью чистоты не ниже ч.д.а приобретены из коммерческих источников.

ИК-спектры записывали на спектрометрах VERTEX 80 ( $600\text{--}100\text{ см}^{-1}$ ) и SCIMITAR FTS 2000 ( $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ). Спектры КР записывали на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba, Japan) с линией  $632.8\text{ нм}$  He–Ne-лазера.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия выполнялась на спектрометре Hitachi Tabletop Microscope TM-3000, снабженном системой QUANTAX 70. Спектры поглощения записывали с помощью спектрофотометра Cary 60 (Agilent). Данные порошковой дифракции получали с использованием дифрактометра Tongda TD-3700 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.  $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$ ).

ESI-MS масс-спектрометрические данные получали на жидкостном хроматографе — масс-спектрометре (LC-МС) фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне масс  $350\text{--}3000$  а.е.м. как для положительно, так и для отрицательно заряженных ионов в режиме SCAN. В качестве источника ионизации использовали электрораспыление. Осушителем служил поток газообразного азота, температура  $350^\circ\text{C}$ , скорость потока  $7\text{ л/мин}$ ;

давление на распылителе (азот)  $60$  фунтов на кв. дюйм; напряжение на капилляре  $4000\text{ В}$ . С целью сохранить слабо связанные формы в масс-спектрах напряжение на фрагментаторе было нулевым во всех экспериментах. Раствор исследуемого соединения ( $5\text{ мкл}$ ) в дейтерированном ацетонитриле с концентрацией  $\sim 10^{-4}\text{ г/мл}$  вводили в подвижную фазу (ацетонитрил "ос.ч.") со скоростью потока  $0.4\text{ мл/мин}$ , распыляли и ионизировали. Экспериментальные пики сравнивали с расчетными, в том числе и по изотопному распределению. Для расчетов использовали программу Molecular Weight Calculator by Matthew Monroe.

Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Euro EA 3000.

**Синтез  $\text{Re}_3\text{I}_9$ .**  $\text{Re}_3\text{I}_9$  получали по модифицированной методике [39]. В тefлоновый реактор емкостью  $32\text{ мл}$  помещали порошок  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  ( $2\text{ г}$ ,  $3.72\text{ ммоль}$ ), добавляли  $28\text{ мл}$  водного раствора иодоводородной кислоты ( $\rho = 1.5\text{ г/мл}$ ,  $\omega \approx 45\%$  [46]). Реактор закрывали тefлоновой крышкой и помещали в металлический цилиндр с металлической плотно завинчивающейся крышкой. Металлический цилиндр выдерживали в печи при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение  $10\text{ ч}$ . После охлаждения в течение  $30\text{ мин}$  до комнатной температуры реактор открывали и реакцию смесь фильтровали через стеклянный фильтр. Черный кристаллический порошок собирали на фильтре и промывали этанолом до тех пор, пока промывающая жидкость не становилась бесцветной, затем порошок промыли диэтиловым эфиром и хорошо сушили током воздуха. Выход  $\text{Re}_3\text{I}_9$   $3.9\text{ г}$  ( $93\%$ ). Дифрактограмма продукта (рис. 1) соответствует рассчитанной исходя из опубликованных структурных данных для монокристалла  $\text{Re}_3\text{I}_9$  [47].

ИК-спектр (область  $600\text{--}100\text{ см}^{-1}$ ;  $\text{KBr}$ ;  $\nu, \text{ см}^{-1}$ ) совпадает с ранее опубликованным [39].

Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, соотношение элементов  $\text{Re/I}$  соответствует теоретическому ( $1 : 3.3$ ).

**Синтез  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ .** В стеклянную ампулу помещали порошок  $\text{Re}_3\text{I}_9$  ( $0.5\text{ г}$ ,  $0.29\text{ ммоль}$ ), добавляли  $1\text{ мл}$   $\text{HCOOH}$  ( $\rho = 1.2\text{ г/мл}$ ,  $\omega = 85\%$ ,  $22.2\text{ ммоль}$ ) и  $1\text{ мл}$   $\text{HCl}$  ( $\rho = 1.17\text{ г/мл}$ ,  $\omega = 35\%$  [46],  $11.4\text{ ммоль}$ ). После вакуумирования ампулу запаивали, на  $1/3$  длины погружали в песча-

ную баню и выдерживали при перемешивании в течение 72 ч при температуре  $130^\circ\text{C}$ . По мере прохождения синтеза в верхней холодной зоне ампулы конденсируется  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  в виде крупных практически бесцветных кристаллов. После окончания синтеза, остывшую до комнатной температуры ампулу встряхивали, чтобы большая часть  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  была смыта реакционной смесью на дно ампулы).

После охлаждения ампулу вскрывали и реакционную взвесь (серо-коричневая взвесь, с вкраплениями бесцветных кристаллов целевого соединения) извлекали из вскрытой ампулы в стакан. Добавляли 20 мл изопропанола и фильтровали через стеклянный фильтр G4, дополнительно промывая твердую взвесь изопропанолом до обесцвечивания фильтрата, и сушили током воздуха. Твердую взвесь заливали 40 мл дихлорметана и фильтровали, собирая фильтрат, содержащий целевое соединение. Фильтрат упаривали на роторном испарителе до образования бело-серого порошка, который промывали небольшим количеством гексана (от следов  $\text{I}_2$ ) на небольшом стеклянном фильтре и сушили током воздуха. Вместо гексана можно использовать диэтиловый эфир. Выход продукта 218 мг (55%). С целью дополнительной очистки вещество можно получить в виде массы монокристаллов при медленном насыщении раствора  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  в дихлорметане парами  $\text{Et}_2\text{O}$ . Дифрактограмма продукта (рис. 2) соответствует рассчитанной для монокристалла  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  [18].

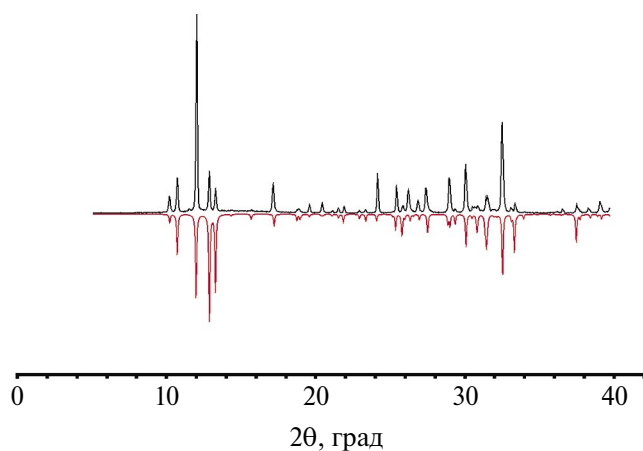
ИК-спектр (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 89 сл, 99 сл, 108 сл, 119 сл, 130 ср, 139 сл, 151 пл, 162 с, 177 сл [48]. КР-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 34 сл, 42 сл, 57 с, 122 с, 129 с, 164 с, 356 ср, 441 ср, 477 ср, 590 сл [48].

Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, соотношение элементов  $\text{Re} : \text{I} = 1 : 1$ .

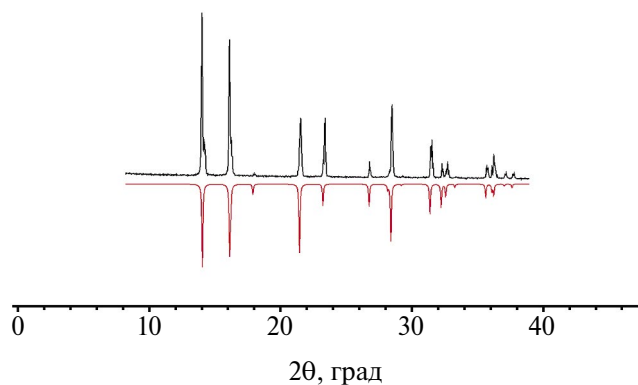
**Синтез  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ .** Порошок  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  (6.48 г, 0.08 моль), предварительно просушенный в вакууме с откачиванием при  $100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, и порошок  $\text{Re}_3\text{I}_9$  (0.864 г, 0.51 ммоль) тщательно перетирали в фарфоровой ступке. Смесь помещали в стеклянную ампулу. После вакуумирования ампулу отпаивали и помещали в масляную баню на 1/3 ее объема и выдерживали 2 ч при  $220^\circ\text{C}$ . В течение нагревания в ампуле образуется расплав темного цвета. Остывшую ампулу вскрыли, расплав практически без остатка растворяли в водном растворе  $\text{HCl}$  (6М, 160 мл), получив зеленый раствор. К раствору добавляли концентрированный раствор  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{Br}$  (12 г, 0.037 моль) в водном растворе  $\text{HCl}$  (6М, 50 мл), в результате чего образовался зеленый осадок, который отфильтровывали через стеклянный фильтр G4, промывали 50 мл 6М  $\text{HCl}$ , этанолом, диэтиловым эфиром (25 мл). Выход продукта 400 мг (46%).

Найдено, %: С 33.6; Н 6.4; N 2.5.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Re}_2$   
вычислено, %: С 33.7; Н 6.4; N 2.46.



**Рис. 1.** Дифрактограмма для полученного порошкового образца  $\text{Re}_3\text{I}_9$  (показана черным цветом) и теоретически рассчитанная (показана красным цветом) из данных PCA для монокристалла  $\text{Re}_3\text{I}_9$ .



**Рис. 2.** Дифрактограмма для полученного порошкового образца  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  (показана черным цветом) и теоретически рассчитанная (показана красным цветом) из данных PCA для монокристалла  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ .

ИК-спектр (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 333 с (Re–Cl) [49, 50].

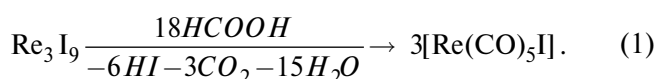
ESI-MS (MeCN,  $m/z$ ): 620.6 максимальный центральный сигнал в изотопном распределении ( $[\text{Re}_2\text{Cl}_7]^-$ ; 620.7 выч.), 897.8 максимальный центральный сигнал в изотопном распределении ( $\{(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Re}_2\text{Cl}_8]\}^-$ ; 897.9 выч.).

Вещество в виде массы монокристаллов может быть получено диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетонитриле. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, соотношение элементов Re : Cl для поликристаллического образца соответствует теоретически рассчитанному 1 : 4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  нами предложена новая, альтернативная ранее опубликованной [28, 29], воспроизводимая методика, основанная на реакции восстановления  $\text{Re}_3\text{I}_9$  [39] с помощью  $\text{HCOOH}$  в присутствии  $\text{HCl}$ , в запаянной стеклянной ампуле. Недостаток открытых систем заключается в невозможности создания повышенного давления  $\text{CO}$  и возможной потере летучего  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  вместе с потоком инертного газа [21, 51], что нами было подтверждено при попытке синтеза  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  с использованием прямого холодильника (высота 50 см): кристаллов  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  на холодных частях внутренней трубки обратного холодильника обнаружено не было.

В разработанной методике в качестве источника рения было взято предвосстановленное соединение Re(III) вместо используемых в аналогичных синтезах Re(IV) [28] и Re(VII) [20], что должно облегчать восстановительное карбонилирование. Ампульный синтез  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  требует длительного времени нагревания, не менее 3 сут, для достижения 55% выхода целевого соединения. Перегрев ампулы или более длительный нагрев чреват взрывом. Уравнение реакции, согласно которому получается  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ , можно записать в следующем виде:

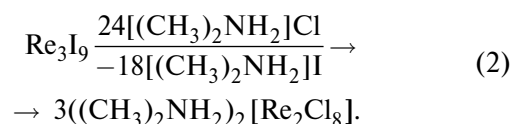


Добавление  $\text{HCl}_{\text{конц}}$  влияет на прохождение реакции: в отсутствие  $\text{HCl}$  (концентрированный раствор) образования  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  не наблюдается, а при замене  $\text{HCl}$  на  $\text{HI}_{\text{конц}}$  выход продукта

реакции значительно снижается. Обладая повышенной летучестью [21, 51]  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  покидает горячую зону ампулы и конденсируется на холодной, на которой гетерофазная реакция с парами  $\text{HCl}$  с замещением  $\text{I}^-$  на  $\text{Cl}^-$  не происходит. Оставшаяся твердая фаза из горячей зоны, согласно данным энергодисперсионного анализа, содержит элементы Re и I в соотношении 1 : 3 и представляет собой исходное вещество  $\text{Re}_3\text{I}_9$  исходя из данных рентгенофазового анализа и характеристических полос в ИК-спектре в дальней области [39].

Очищенный и высушенный  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  в виде поликристаллической массы идентифицирован данными рентгенофазового анализа (рис. 2), энергодисперсионного анализа (найденное соотношение элементов Re : I = 1 : 1), для образца записаны характеристические ИК- и КР-спектры [48].

Для синтеза  $\{(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  использовался подход, описанный в работах [37, 38], но в качестве источника рения был взят гораздо более доступный  $\text{Re}_3\text{I}_9$  вместо  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ . Химическое превращение осуществляется согласно уравнению (2), в расплаве хлорида диметиламония (альтернативная замена диэтиламмония) при 220°C.



Целевое соединение  $\{(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  выпадает в виде осадка при добавлении к раствору  $\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  в 6M  $\text{HCl}_{\text{p-p}}$  избытка  $(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ ; при этом  $\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\}\text{I}$  и  $\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\}\text{Br}$  остаются в растворе. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для порошкового образца, в главном продукте реакции галогены Br и I отсутствуют, а соотношение элементов Re : Cl соответствует теоретическому 1 : 4. Элементный анализ на C, H, N соответствует теоретически рассчитанному содержанию указанных элементов в твердом образце для  $\{(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ . Электронный спектр поглощения ацетонитрильного раствора  $\{(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  идентичен и свидетельствует о наличии в растворе сольватированных кластерных анионов  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  с характерными для данных частиц полосами поглощения 310 нм (интенсивный) и 680 нм (уширенный). ESI-MS спектр  $\{(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$

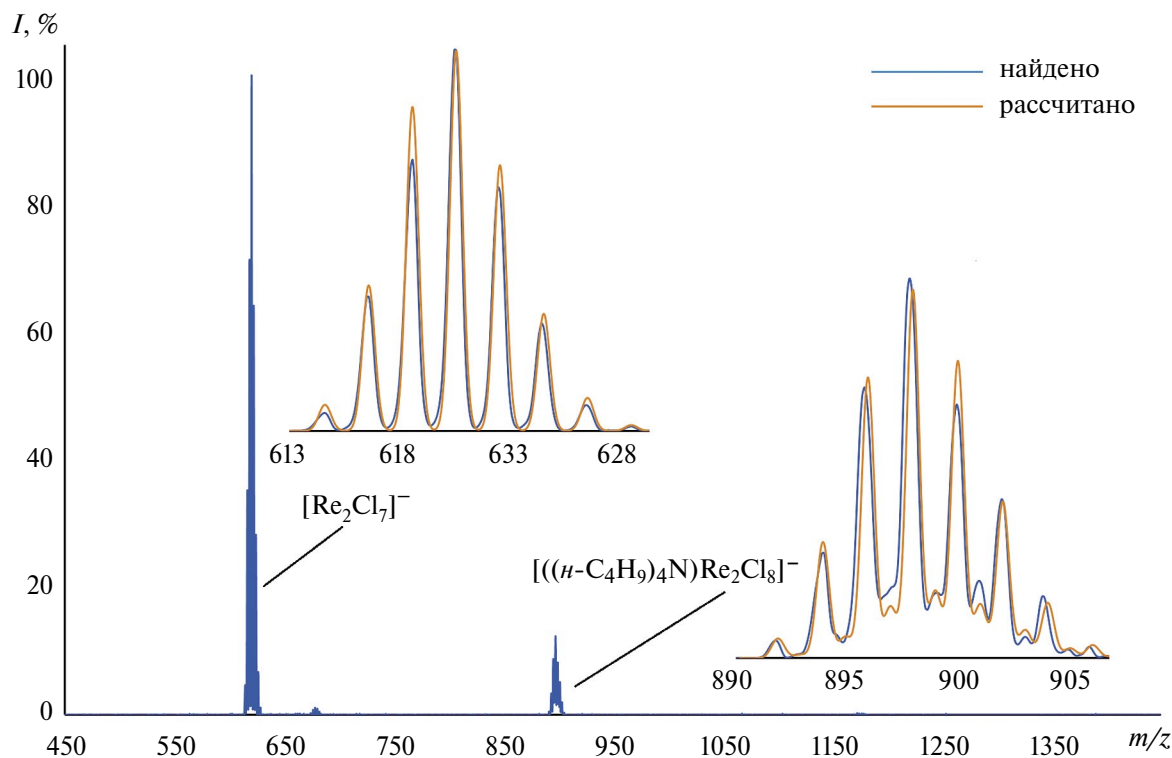


Рис. 3. ESI-MS спектр  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

в  $\text{CH}_3\text{CN}$  подтверждает чистоту полученного соединения соответствием найденных и рассчитанных изотопных распределений для частиц  $[\text{Re}_2\text{Cl}_7]^-$  и  $\{((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{Re}_2\text{Cl}_8]\}^-$  (рис. 3) при отсутствии каких-либо значимых примесных сигналов в спектре.

Выход  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  в разработанной методике (46%) меньше, чем в [37, 38] (60%), но преимуществом является отсутствие необходимости предварительного получения  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ , наиболее простой синтез которого заключается в ампульном восстановлении  $\text{ReCl}_5$  с помощью  $\text{SnCl}_2$  при  $250^\circ\text{C}$  в течение 40 ч [52]. При этом  $\text{ReCl}_5$  также необходимо синтезировать путем взаимодействия металлического рения с хлором [53]. Получение  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  с высокими выходами (90–97%) по методикам [30] и [33–35] предполагает усложненные методики с длительным кипячением перрената тетрабутиламмония в бензоилхлориде или 4-метилбензоилхлориде, которые выступают как восстановители, окисляясь до бензоилпероксидов, и как источник хлорид-ионов, в инертной атмосфере, с последующим добавлением  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$  в этаноле, насыщенном газообразным  $\text{HCl}$ . В предложенной нами методике все манипуля-

ции с токсичными бензоилхлоридом и 4-метилбензоилхлоридом исключены, так как они и являются лакриматорами (т.е. их пары вызывают слезотечение) и оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей [34, 54]. Кроме того, разработанная новая методика не требует расхода инертного газа и получения газообразного хлороводорода и менее продолжительна по времени.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

М.А. Михайлов, Д.Г. Шевень и М.Н. Соколов выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8) за поддержку работ по получению исходного кластерного иодида рения.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00427).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Curtis N.F., Johnson B.F.G., Robinson W.R. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 3. P. 326.
2. Yarovoy S.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 8. P. 5980.
3. Lunk H.J., Drobot D.V., Hartl H. // *ChemTexts.* 2021. V. 7. P. 1.
4. Anderson J.S. // *Q. Rev. Chem. Soc.* 1947. V. 1. № 4. P. 331.
5. Abu-Abdoun I.I. // *Des. Monomers Polym.* 2000. V. 3. № 2. P. 171.
6. Zhao W.-G., Hua R. // *Eur. J. Org. Chem.* 2006. P. 5495.
7. Nishiyama Y., Kakushou F., Sonoda N. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000. V. 73. № 12. P. 2779.
8. Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. // *Organometallics.* 2005. V. 24. № 11. P. 2819.
9. Kusama H., Yamabe H., Onizawa Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 117. № 3. P. 472.
10. Hirano M., Hirai M., Ito Y. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1998. V. 569. № 1–2. P. 3.
11. Kuninobu Y., Nishi M., Yudha S. S., Takai K. // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 14. P. 3009.
12. Farona M.F., Greenlee W.S. // *Chem. Commun.* 1975. P. 759.
13. Jiang J.-L., Gao F., Hua R., Qiu Q. // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. № 1. P. 381.
14. Kuninobu Y., Takai K. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 3. P. 1938.
15. Dilworth J.R. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 436. P. 213822.
16. Mkhathshwa M., Moremi J.M., Makgopa K., Manicum A.L.E. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 12. P. 6546.
17. Schmidt S. P., Trogler W. C., Basolo F. // *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses.* 1990. V. 28. 160 p.
18. Hernández J.G., Butler I.S., Frišči T. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 9. P. 3576.
19. Stolzenberg A.M., Muetterties E.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 4. P. 822.
20. Crocker L.S., Gould G.L., Heinekey D.M. // *J. Organomet. Chem.* 1988. V. 342. № 2. P. 243.
21. Hieber W., Schulten H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939. V. 243. № 2. P. 164.
22. Hieber W., Fuchs H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1941. V. 248. № 3. P. 256.
23. Kirkham W.J., Osborne A.G., Nyholm R.S., Stid-dard M.H.B. // *J. Chem. Soc. (Resumed)* 1965. V. 88. P. 550.
24. Hieber W. // *Adv. Organomet. Chem.* 1970. V. 8. P. 1.
25. Wunderlich G., Hartmann H., Andreeff M., Kotz-erke J. // *Appl. Radiat. Isot.* 2008. V. 66. № 12. P. 1876.
26. Miroslavov A.E., Alekseev I.E., Tyupina M.Y. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 308. P. 1039.
27. Adams R.D., Dhull P., Kaushal M., Smith M.D. // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 902. P. 120969.
28. Colton R., Knapp J.E. // *Aust. J. Chem.* 1972. V. 25. № 1. P. 9.
29. Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В. // *Укр. хим. журн.* 2008. V. 74. P. 39 (Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В. // *Ukr. Chem. J.* 2008. V. 74. P. 39).
30. Barder T.J., Walton R.A. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. № 6. P. 2510.
31. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms.* New York: Springer Science and Business Media, Inc., 2005. 840 p.
32. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. // *Inorg. Synth.* 1985. V. 23. P. 116.
33. Izjumskiy M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 12. P. 10012.
34. Maverick A.W., Hammer R.P., Arnold J.A. et al. // *Inorg. Synth.* 2014. V. 36. P. 217.
35. Poineau F., Sattelberger A.P., Lu E., Liddle S.T. // *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties:* Wiley, 2015. 175 p.
36. Cotton F.A., Curtis N.F., Robinson W.R. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 12. P. 1696.
37. Brignole A.B., Cotton F.A. // *Inorg. Synth.* 1971. V. 13. P. 81.
38. Bailey R.A., McIntyre J.A. // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 11. P. 1940.
39. Михайлов М.А., Сухих Т.С., Соколов М.Н. // *Журн. неорган. хтмии.* 2021. Т. 66. № 7. С. 863 (Mikhailov M.A., Sukhikh T.S., Sokolov M.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 969).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621070081>
40. Jung B., Meyer G. // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 183. P. 144.
41. Jung B., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. V. 610. № 4. P. 15.
42. Mikhaylov M.A., Sukhikh T.S., Kompankov N.B., Sokolov M.N. // *Polyhedron.* 2023. V. 234. Art. 116326.
43. Petrov P.A., Sukhikh T.S., Nadolniny V.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6746.
44. Yarovoy S.S., Mirzaeva I.V., Mironov Y.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 31. P. 12442.
45. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Sukhikh T.S. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. № 1. P. 186.
46. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии.* М.: Изд-во "Химия", 1965. С. 157 (Lurie Yu.Yu. *Handbook of Analytical Chemistry.* М.: Publishing House "Chemistry", 1965. P. 157).
47. Bennett M.J., Cotton F.A., Foxman B.M. // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 8. P. 1563.
48. Adams D.M., Ruff P.W., Russell, D.R. // *Faraday Trans.* 1991. V. 87. № 12. P. 1831.

49. Oldham C., Davies J.E.D., Ketteringham A.P. // J. Chem. Soc. D. 1971. V. 11. № 11. P. 572.
50. Rouschias G. // Chem. Rev. 1974. V. 74. № 5. P. 531.
51. Abel E.W., Hargreaves G.B., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. 1958. V. 638. P. 3149.
52. Edwards D.A., Ward R.T. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 1617.
53. Brauer G. // Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. New York: Academic Press Inc., 1963. V. 1. p. 1477.
54. Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M. // Chlorek Benzolu. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy. 2012. V. 2. № 2. P. 31.

## Rhenium Iodide Cluster $\text{Re}_3\text{I}_9$ as a Precursor in the Synthesis of $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ and $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$

E. V. Gorbachuk<sup>a, b</sup>, M. A. Mikhaylov<sup>c</sup>, D. G. Sheven<sup>c</sup>, M. N. Sokolov<sup>c</sup>,  
and D. G. Yakhvarov<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup> Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences Kazan, Russia

<sup>b</sup> Alexander Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

<sup>c</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

\*e-mail: yakhvar@iopc.ru

The reduction of rhenium iodide cluster  $\text{Re}_3\text{I}_9$  to  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  (55% yield) was observed in the presence of concentrated HCl and HCOOH at 130°C. In a dimethylammonium chloride  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  melt, the triangular cluster polymer  $\text{Re}_3\text{I}_9$  is transformed into the dianionic binuclear cluster complex  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , which was isolated as the tetrabutylammonium salt  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  in 46% yield. The structure of the complex  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$  was confirmed by powder X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, IR spectroscopy, and Raman spectroscopy.  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  was identified using elemental analysis, energy dispersive spectroscopy, and IR and Raman spectroscopy. An acetonitrile solution of  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  was characterized by the mass spectrum and characteristic UV-Vis spectrum.

*Keywords:* clusters, rhenium(III) iodide, rhenium iodopentacarbonyl, tetra-*n*-butylammonium octachlorodirhenate(III)

### REFERENCES

- Cotton F.A., Curtis N.F., Johnson B.F.G., Robinson W.R. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 3. P. 326.
- Yarovoy S.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 8. P. 5980.
- Lunk H.J., Drobot D.V., Hartl H. // ChemTexts. 2021. V. 7. P. 1.
- Anderson J.S. // Q. Rev. Chem. Soc. 1947. V. 1. № 4. P. 331.
- Abu-Abdoun I.I. // Des. Monomers Polym. 2000. V. 3. № 2. P. 171.
- Zhao W.-G., Hua R. // Eur. J. Org. Chem. 2006. P. 5495.
- Nishiyama Y., Kakushou F., Sonoda N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000. V. 73. № 12. P. 2779.
- Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. // Organometallics. 2005. V. 24. № 11. P. 2819.
- Kusama H., Yamabe H., Onizawa Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 117. № 3. P. 472.
- Hirano M., Hirai M., Ito Y. et al. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 569. № 1–2. P. 3.
- Kuninobu Y., Nishi M., Yudha S. S., Takai K. // Org. Lett. 2008. V. 10. № 14. P. 3009.
- Farona M.F., Greenlee W.S. // Chem. Commun. 1975. P. 759.
- Jiang J.-L., Gao F., Hua R., Qiu Q. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. № 1. P. 381.
- Kuninobu Y., Takai K. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 3. P. 1938.
- Dilworth J.R. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 436. P. 213822.
- Mkhatshwa M., Moremi J.M., Makgopa K., Manicum A.L.E. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 12. P. 6546.
- Schmidt S. P., Trogler W. C., Basolo F. // Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses. 1990. V. 28. 160 p.
- Hernández J.G., Butler I.S., Frišči T. // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 9. P. 3576.
- Stolzenberg A.M., Muetterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 4. P. 822.
- Crocker L.S., Gould G.L., Heinekey D.M. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 342. № 2. P. 243.
- Hieber W., Schulten H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1939. V. 243. № 2. P. 164.
- Hieber W., Fuchs H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1941. V. 248. № 3. P. 256.



23. Kirkham W.J., Osborne A.G., Nyholm R.S., Stiddard M.H.B. // *J. Chem. Soc. (Resumed)* 1965. V. 88. P. 550.
24. Hieber W. // *Adv. Organomet. Chem.* 1970. V. 8. P. 1.
25. Wunderlich G., Hartmann H., Andreeff M., Kotzerke J. // *Appl. Radiat. Isot.* 2008. V. 66. № 12. P. 1876.
26. Miroslavov A.E., Alekseev I.E., Tyupina M.Y. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 308. P. 1039.
27. Adams R.D., Dhull P., Kaushal M., Smith M.D. // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 902. P. 120969.
28. Colton R., Knapp J.E. // *Aust. J. Chem.* 1972. V. 25. № 1. P. 9.
29. Shapoval A.N., Bobukhov D.V., Shtemenko A.V. // *Ukr. Chem. J.* 2008. V. 74. P. 39.
30. Barder T.J., Walton R.A. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. № 6. P. 2510.
31. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. Multiple Bonds Between Metal Atoms. New York: Springer Science and Business Media, Inc., 2005. 840 p.
32. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. // *Inorg. Synth.* 1985. V. 23. P. 116.
33. Iziumskiy M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 12. P. 10012.
34. Maverick A.W., Hammer R.P., Arnold J.A. et al. // *Inorg. Synth.* 2014. V. 36. P. 217.
35. Poineau F., Sattelberger A.P., Lu E., Liddle S.T. // *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties*: Wiley, 2015. 175 p.
36. Cotton F.A., Curtis N.F., Robinson W.R. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 12. P. 1696.
37. Brignole A.B., Cotton F.A. // *Inorg. Synth.* 1971. V. 13. P. 81.
38. Bailey R.A., McIntyre J.A. // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 11. P. 1940.
39. Mikhailov M.A., Sukhikh T.S., Sokolov M.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 969. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070081>
40. Jung B., Meyer G. // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 183. P. 144.
41. Jung B., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. V. 610. № 4. P. 15.
42. Mikhaylov M.A., Sukhikh T.S., Kompankov N.B., Sokolov M.N. // *Polyhedron.* 2023. V. 234. Art. 116326.
43. Petrov P.A., Sukhikh T.S., Nadoliny V.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6746.
44. Yarovoy S.S., Mirzaeva I.V., Mironov Y.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 31. P. 12442.
45. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Sukhikh T.S. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. № 1. P. 186.
46. Lurie Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. M.: Publishing House "Chemistry", 1965. P. 157.
47. Bennett M.J., Cotton F.A., Foxman B.M. // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 8. P. 1563.
48. Adams D.M., Ruff P.W., Russell, D.R. // *Faraday Trans.* 1991. V. 87. № 12. P. 1831.
49. Oldham C., Davies J.E.D., Ketteringham A.P. // *J. Chem. Soc. D.* 1971. V. 11. № 11. P. 572.
50. Rouschias G. // *Chem. Rev.* 1974. V. 74. № 5. P. 531.
51. Abel E.W., Hargreaves G.B., Wilkinson G. // *J. Chem. Soc.* 1958. V. 638. P. 3149.
52. Edwards D.A., Ward R.T. // *J. Chem. Soc. A.* 1970. P. 1617.
53. Brauer G. // *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry.* New York: Academic Press Inc., 1963. V. 1. p. 1477.
54. Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M. // *Chlorek Benzoilu. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy.* 2012. V. 2. № 2. P. 31.