

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

**ІЗЮМСЬКИЙ МАКСИМ СЕРГІЙОВИЧ**



УДК 541.49:546.719

**ТЕРМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ КЛАСТЕРНИХ  
ГАЛОГЕНОКАРБОКСИЛАТІВ ДИРЕНІЮ(III)**

02.00.01 — неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ — 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України, м. Дніпро.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
**Штеменко Олександр Васильович**,  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України,  
завідувач кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Трунова Олена Костянтинівна**,  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім.  
В. І. Вернадського НАН України, завідувач відділу  
гетерофазного синтезу неорганічних сполук та  
матеріалів.

доктор хімічних наук, професор  
**Розанцев Георгій Михайлович**,  
Донецький національний університет імені Василя  
Стуса МОН України, м. Вінниця, завідувач кафедри  
неорганічної, органічної та аналітичної хімії.

Захист дисертації відбудеться «18» жовтня 2018 р. о 10 годині на засіданні сесії спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна, 32/34.

Автореферат розісланий «13» жовтня 2018 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Г.Г. Яремчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Координаційна хімія кластерних галогенокарбоксилатних сполук диренію(III) за трохи більш ніж півсторіччя свого існування отримала широкий розвиток завдяки унікальним властивостям такого класу сполук. Кластерні галогенокарбоксилатні сполуки диренію(III) на жаль зараз ще не мають широкого прикладного значення, зважаючи на їх ціну, але мають перспективу застосування для одержання металічного ренію високої чистоти, каталітичних та композиційних матеріалів, покриттів нанесених хімічною газофазною металізацією – CVD, створення нових матеріалів, сплавів та як модельні системи для аналогічних сполук технецію.

Застосування металічного ренію у різноманітних каталітичних системах (синтезу, реніформінгу, допалу вихлопних газів та ін.), суперсплавах, захисних покриттях та наноматеріалах обумовлює доцільність економного його використання. На жаль зараз існує обмежена кількість сполук ренію придатних для використання у методах CVD. Експериментальні та теоретичні дані за напрямками термохімії кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III) лімітовані або зовсім відсутні в літературі. Це робить актуальними термохімічні дослідження біядерних кластерних галогенокарбоксилатів ренію(III), які можуть бути використані для одержання металічного ренію, каталізаторів та композиційних матеріалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» та є частиною запланованих досліджень кафедри у межах держбюджетних НДР: «Кластерні сполуки та наноструктурні системи на основі перехідних елементів IV–VII груп для нових біоактивних та функціональних матеріалів» (№ держреєстрації 0111U000111, 2011-2013 рр.); «Координаційні сполуки Re(I,III) та Zr(IV) як основа для синтезу нових біологічно активних речовин та функціональних матеріалів» (№ держреєстрації 0114U002488, 2014-2016 рр.); «Цілеспрямований синтез сполук ренію в низьких ступенях окиснення та їх наночасток з біологічною активністю» (№ держреєстрації 0117U001159 2017-2019 рр.)

**Мета та задачі дослідження.** *Мета роботи* – Синтез хлорокарбоксилатів диренію(III) заданого складу та дослідження їх термохімічних властивостей для подальшого одержання металічного ренію та матеріалів на його основі.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- розробити вдосконалену методику синтезу хлорокарбоксилатів диренію(III) структурного типу «китайський ліхтарик» для збільшення їх кількісного виходу та синтезувати за відомими методиками біядерні хлорокарбоксилати ренію(III) структурних типів цис- та транс-конфігурації;
- дослідити процеси термічної деструкції на повітрі та в інертному газі кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) загальних формул цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ ;  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ ; транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ , де R –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  та L –  $\text{H}_2\text{O}$ ; ДМФА; ДМАА; Ру для подальшого одержання ренієвих покриттів;

- розробити методику газофазного одержання ренієвих покриттів та металокомпозитів у лабораторній реакторній установці направленої дії;
- одержати металічні ренієві покриття та композити, визначити їх фізико-хімічні властивості та встановити каталітичну активність на прикладі допалу модельної суміші вихлопних газів;
- встановити природу реакцій утворення ренієвих металокомпозитів з Cu та Pb через їх взаємодію з газоподібним транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>].

*Об'єкт дослідження – кластерні хлорокарбоксилати диренію(III) різних структурних типів.*

*Предмет дослідження – термохімічні властивості та їх зв'язок з будовою кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III).*

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених задач застосували наступні методи дослідження: електронна спектроскопія поглинання – для ідентифікації синтезованих сполук, диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи – для визначення термохімічних параметрів процесів термічної деструкції цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]; [Re<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub>]; транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>], де R – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C та L – H<sub>2</sub>O; ДМФА; ДМАА; Ру, якісний та кількісний хімічний аналіз, мікрорентгеноспектральний елементний та рентгенофазовий аналізи – для встановлення складу синтезованих сполук та продуктів їх термолізу, електронна мікроскопія – для встановлення морфології одержаних покриттів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** 1) Розроблено вдосконалену методику синтезу тетрахло-ди-μ-карбоксилатів диренію(III), що дало змогу збільшити вихід [Re<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOO)<sub>4</sub>] до кількісного 99%. Для інших представників дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію(III) (з екваторіальними лігандами C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO-; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO- та (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOO-) застосування вдосконаленого методу синтезу дало змогу підвищити їх вихід до 95%.

2) Проведений термохімічний аналіз процесів термодеструкції низки представників трьох структурних типів: цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]; [Re<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub>]; транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>], де R – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C та L – H<sub>2</sub>O; ДМФА; ДМАА; Ру на повітрі, показав що: а) терморозклад цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] супроводжується ступінчатим відщепленням лігандів H<sub>2</sub>O, ДМФА та ДМАА з утворенням термічно-стабільних цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>] за помірно високих температур (250-280 °C) та без можливості утворення металічного Re. У зв'язку з важкістю відщеплення ДМФА та ДМАА, у порівнянні з H<sub>2</sub>O, що пов'язано з їх донорністю за Гутманом, постадійне відщеплення доведено кінетично, шляхом визначення уявної енергії активації неізотермічними методами:

I) цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(ДМФА)<sub>2</sub>]↓ → цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(ДМФА)]↓ + ДМФА↑, E<sub>A</sub>(ДМФА)=19,8-28,4 кДж×моль<sup>-1</sup>;

II) цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(ДМФА)]↓ → цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>]↓ + ДМФА↑, E<sub>A2</sub>(ДМФА)=12,9-18,7 кДж×моль<sup>-1</sup>

та

I) цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(ДМАА)<sub>2</sub>]↓ → цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(ДМАА)]↓ + ДМАА↑, E<sub>A</sub>(ДМАА)=15,9-57,7 кДж×моль<sup>-1</sup>;

II)  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})]_{\downarrow} \rightarrow \text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]_{\downarrow} + \text{ДМАА}_{\uparrow}$ ,  $E_{A2}(\text{ДМАА})=11,1-30,2 \text{ кДж}\times\text{моль}^{-1}$ ; б) терморозклад  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ ;  $\text{trans-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$  та  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2]$  супроводжується окисненням з утворенням летких продуктів без утворення металічного ренію. В атмосфері інертного газу всі представники кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III), окрім  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2]$ , утворюють леткі  $\text{trans-}$ ізмери при подальшому термолізі яких можливе утворення металу та металокомпозитів.

3) Розроблено методику одержання ренієвих покриттів та металокомпозитів, яка базується на використанні двох зон нагріву, у лабораторній реакторній установці направленої дії, з температурами 300 та 500 °C відповідно для випаровування вихідного хлорокарбоксилату диренію(III) та його терморозкладу.

4) Шляхом хімічної парофазної металізації одержано та досліджено ренієві покриття з різною морфологією поверхні та вперше металокомпозити з вмістом плюмбуму та купруму. Ідентифіковано складну морфологію організації кристалів у тонких шарах покриттів з розмірами від 0,5 до 20 мкм та дендритні утворення купруму які «ростуть» з поверхні ренію та мають розміри від 100 нм до 1 мкм.

5) Встановлено радикальний маршрут процесу термічної деструкції  $\text{trans-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$  взаємодією вільних радикалів, з металічними дзеркалами Cu і Pb. Природою реакцій утворення ренієвих металокомпозитів Cu-Re і Pb-Re є газофазна радикальна транспортна реакція.

6) Розроблено каталітичні системи із вмістом 1-2 % металічного ренію для каталітичного допалу вихлопних газів за температури 600 °C зі ступенем конверсії NO до 90%, а SO<sub>2</sub> і CO до 50%.

**Практичне значення одержаних результатів.** 1) Розроблена модифікована методика синтезу з підвищеним виходом цільових біядерних дихлотетра- $\mu$ -карбоксилатів ренію(III) може бути використана для цілеспрямованого синтезу карбоксилатів диренію(III) та технецієвих аналогів.

2) Синтезовані кластерні хлорокарбоксилати диренію(III) можуть знайти застосування як вихідні речовини для одержання високочистого металічного ренію, створення каталітичних систем, композитних матеріалів та наночасток ренію з новими властивостями.

3) Результати досліджень маршруту утворення металокомпозитів можна використовувати для керування CVD-процесом та для створення нових прецезійних неорганічних матеріалів на основі ренію.

4) Загальні результати досліджень можуть бути використані при підготовці лекційних курсів і практикумів для студентів хімічних та хіміко-технологічних спеціальностей.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок здобувача полягає у зборі та аналізі літературних даних за темою дисертації, виборі способів вирішення поставлених наукових задач, синтезі кластерних сполук диренію(III), проведенні їх елементного аналізу, дослідженні кластерів методами електронної спектроскопії. Одержання покриттів і композитів. Дослідження газофазної термодеструкції  $\text{trans-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$  з металічними Cu і Pb та встановлення маршруту реакції утворення металокомпозитів Cu-Re і Pb-Re. Дослідження каталітичної активності одержаних покриттів.

Постановка мети та задач дослідження, аналіз та узагальнення результатів, формулювання наукових положень та висновків, написання статей та тез проведені сумісно з науковим керівником д.х.н., проф. Штеменком О. В..

Автор вдячний к.ф.-м.н, с.н.с. О.С. Баскевичу ДВНЗ УДХТУ за допомогу у проведенні рентгено-фазових та диференційно-термічних досліджень покриттів та композиційних матеріалів; д.т.н., проф. О.Б. Гіріну ДВНЗ УДХТУ за допомогу у проведенні растрово-мікроскопічних досліджень покриттів металічного ренію.

Автор, також, щиро вдячний В. А. Корецькому, своєму шкільному вчителю хімії, за безкорисливе та ефективно прищеплення любові до хімії зі шкільної лави.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи були представлені на українських та міжнародних конференціях: V, VI, VII Міжнародна науково-технічна конференція Студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2011, 2013, 2015); X Всеукраїнська конференція молодих вчених студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (Харків, 2012); Міжнародна науково-технічна конференція «Технологія 2012» (Сєвєродонецьк, 2012); XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds (Lviv, 2013); II International Conference Applied Physico-Inorganic Chemistry (Sevastopol, 2013); XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014 р.); The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (Chisinau, Moldova, 2014); VII Міжнародна науково-технічна конференція Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження (Дніпропетровськ, 2015).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 17 робіт, з них 6 статей в фахових українських та закордонних виданнях, 10 тез доповідей на наукових конференціях та 1 повний патент України.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації становить 156 сторінок друкованого тексту, основного тексту - 63 сторінки, містить 29 рисунків, 16 таблиць, список використаних джерел (194 найменування) на 21 сторінці і 4 додатків на 24 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету дослідження та поставлено задачі, необхідні для її досягнення, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

**Перший розділ** присвячено аналізу наукових праць за темою дисертаційної роботи. Наведено класифікацію біядерних галогенокарбоксилатних сполук ренію(III), їх властивості та основні методи синтезу. Описано термічну деструкцію відомих координаційних сполук ренію та методи одержання ренієвих покриттів. На базі літературного огляду сформульовано мету роботи та поставлено задачі.

У **другому розділі** наведено список реактивів, використаних у роботі, експериментальні методики синтезу вихідних та проміжних сполук ренію(III), матеріали та методи досліджень.

Для отримання цис-карбоксилатів диренію(III) використовують два методи: автоклавний та безавтоклавний.

Автоклавний метод полягає у відновленні калій перренату воднем у суміші галогенідної та карбонової кислот за високих температур та тисків. Вказаний метод займає мало часу, але його недоліками є небезпечність високого тиску і використання водню, що вимагає застосування реакторів з великим запасом міцності і потребує суворого дотримання параметрів процесу і, як наслідок, застосування спеціальних контрольно-вимірювальних приладів. Зазначені чинники, а також низький вихід цільового продукту і неможливість візуального спостереження за перебігом процесу, підвищують цінність безавтоклавних методів синтезу галогенокарбоксилатів диренію(III).

У даній роботі усі синтези вихідних карбоксилатних сполук ренію проводилися безавтоклавним способом. Безавтоклавна методика була також розроблена у нашій лабораторії та базується на відновленні калію або амоній перренату сильними органічними відновниками. Автоклавна методика синтезу зазвичай використовується та є зручною для синтезу одразу великих кількостей кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III).

Для одержання  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$  було вдосконалено методику одержання. За стандартною процедурою синтезу вихід  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$  і аналогічних комплексів складав  $\approx 70\text{-}80\%$  чистої речовини, тому що були втрати речовин внаслідок їх високої розчинності у самих кислотах та при подальшому промиванні метанолом. Оскільки дихлоротетра- $\mu$ -півалат диренію(III) та півалева кислота за стандартних умов тверді речовини, які добре розчинні в багатьох розчинниках, розділити цю суміш і виділити чистий  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$  і його аналоги було складно. Експериментальним шляхом встановлено, що найменші для та найбільші розчинності для відповідних  $\text{RCOOH}$  досягаються в *o*-ксилолі. Вихід  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$  за вдосконаленою методикою кількісний. Для інших представників дихлоротетра- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) застосування вдосконаленого методу синтезу дало змогу підвищити їх вихід до 95%. Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі одержання кластерних дихлоротетра- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) загальної формули  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$  шляхом взаємодії тетра-*n*-бутиламоній октахлородиренату(III) у не менше ніж десятикратному надлишку відповідної кислоти, додають 5-7 об'ємів абсолютного метанолу, кип'ятять на протязі 3-4 годин під інертною атмосферою, упарюють до кристалізації, додають орто-ксилол, фільтрують через скляний фільтр та промивають помаранчеві кристали трьома порціями орто-ксилолу для видалення залишків кислот та побічних продуктів.

У роботі при проведенні наукових досліджень використані наступні методи та обладнання: Метод диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів (ДТА та ТГА). Термічні вимірювання проводили у неізотермічних умовах на дериватографі Q-1500D системи Паулік-Паулік-Ердей в інтервалі температур 20-700 °C зі швидкістю нагріву 5 та 10 °/хв, на повітрі. Як еталон порівняння використовували свіжопрожарений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Вимірювання проводили Pt-PtRh-термопарою. Повітря подавали мікрокомпресором АЕН-4, швидкість подачі повітря

0,0378 м<sup>3</sup>/год контролювали витратоміром РМ-064Г. Застосовано відкритий тип тиглю.

Електронні мікрофотографії поверхні покриттів одержувалися на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106І. Зображення отримані в режимі роботи у вторинних електронах.

Рентгеноспектральний елементний аналіз проводився на растровому електронному мікроскопі мікроаналізаторі (РЕММА 102-02).

Для визначення фазового складу покриттів та композитів було використано метод рентгенофазового аналізу (РФА) для якісного та кількісного встановлення їх складу. Прилад DRON-3 з Cu-K<sub>α</sub> випромінюванням.

Ультрафіолетова спектрофотометрія. Для ідентифікації синтезованих комплексів. Прилад який використовувався в роботі - спектрофотометр СФ-46.

Для контролю температури у CVD-методі використовували прилад „Рубеж ТР-16/1000С” з діапазоном температур 0-1000°С.

Хімічний елементний аналіз. Кількісне визначення хлору проводилося гравіметрично через AgCl (перед осадженням AgCl, кристалізували та відділяли цезій перренат), після попереднього окисного спікання зразку з натрій карбонатом з метою переведення у перренат. Реній визначали титруванням HReO<sub>4</sub>, після розчинення металу у надлишку H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Кількісне визначення Нітрогену проводилося за методом розкладу зразка при нагріванні з окисником (метод Дюма). Реній(VII) оксид (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ідентифіковано за допомогою реакції з калій роданідом (KSCN) та станум(II) хлоридом (SnCl<sub>2</sub>) з утворенням жовтувато-коричневої сполуки. Молекулярний хлор (Cl<sub>2</sub>) визначено за йодкрохмальною реакцією. Карбон(IV) оксид ідентифіковано вапняною водою. Карбон(II) оксид визначено смужкою паперу змоченою палладій(II) хлоридом. Вода якісно визначена безводним купрум(II) сульфатом. H<sub>2</sub>O кількісно визначали прямим методом, поглинанням води, яка виділяється із зразка магній перхлоратом; за збільшенням маси поглинача визначали кількість стехіометричної води.

У **третьому розділі** описані процеси терморозкладу кластерних хлорокарбоксилатних сполук диренію(III).

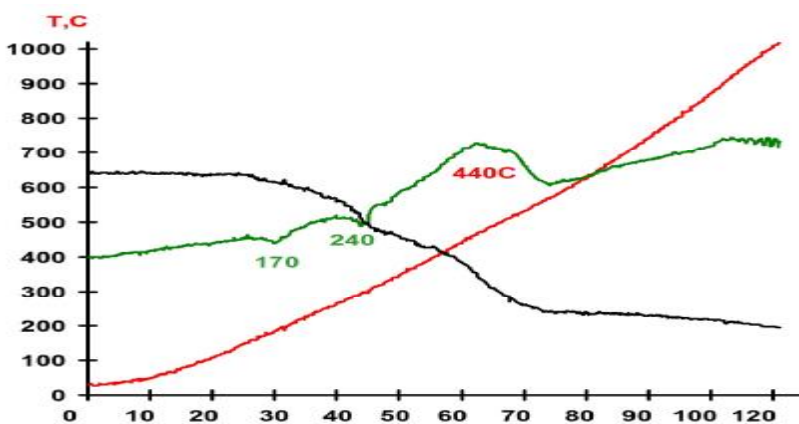


Рисунок 1 – Типові експериментальні криві ТГ та ДТА термодеструкції на повітрі цис-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III) з аксіальними лігандами ДМФА.

сухого повітря) кластерних хлорокарбоксилатів

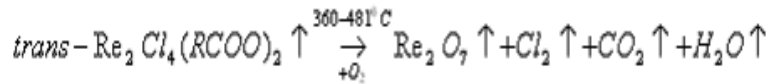
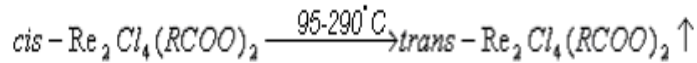
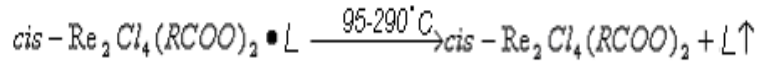
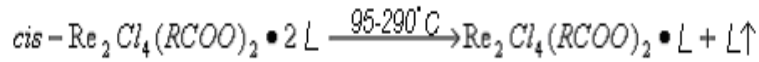
На рисунку 1 наведено типову термограму для цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(ДМФА)<sub>2</sub>].

Аналогічний характер кривих спостерігали для комплексів цис-конфігурації з аксіальними замісниками H<sub>2</sub>O, ДМФА та ДМАА.

Виходячи з даних кривих ДТА і ТГ у поєднанні з якісним хімічним аналізом запропонована наступна загальна схема шляху термічної деструкції (в потоці диренію(III) цис-конфігурації



загальної формули  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ , де R –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , L –  $\text{H}_2\text{O}$ ; ДМФА; ДМАА:



У зв'язку з важкістю відщеплення ДМФА та ДМАА, у порівнянні з  $\text{H}_2\text{O}$ , що пов'язано з їх донорністю за Гутманом, поетапне відщеплення доведено визначенням уявної енергії активації неізотермічними методами:

I)  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2] \downarrow \rightarrow \text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})] \downarrow + \text{ДМФА} \uparrow$ ,  $E_A(\text{ДМФА})=19,8-28,4 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ ;

II)  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})] \downarrow \rightarrow \text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2] \downarrow + \text{ДМФА} \uparrow$ ,  $E_{A2}(\text{ДМФА})=12,9-18,7 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$

та

I)  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2] \downarrow \rightarrow \text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})] \downarrow + \text{ДМАА} \uparrow$ ,  $E_A(\text{ДМАА})=15,9-57,7 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ ;

II)  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})] \downarrow \rightarrow \text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2] \downarrow + \text{ДМАА} \uparrow$ ,  $E_{A2}(\text{ДМАА})=11,1-30,2 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$

У випадку  $\text{cis-}$ тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними лігандами піридином, не відбувається ступінчатого відщеплення лігандів як це видно з типової термограми для  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{Py})_2]$  (Рисунок 2).

За температури максимуму тільки одного екзотермічного ефекту, в ізотермічних умовах, візуально спостерігали спалах пари комплексу. Пояснити

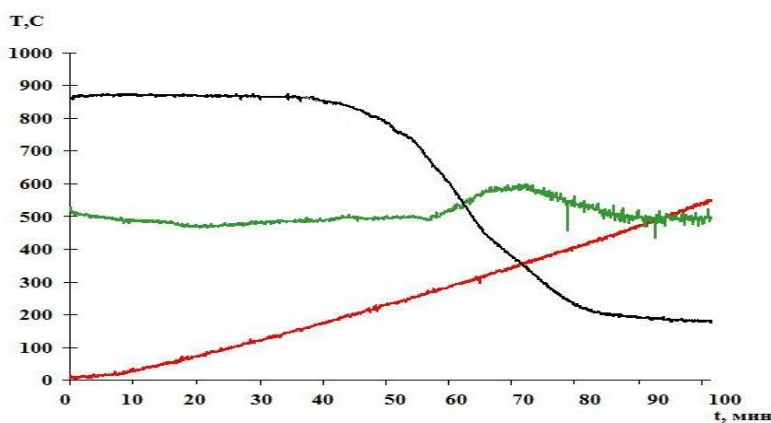
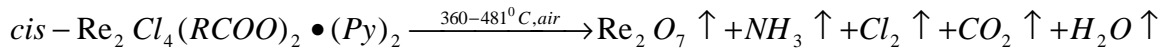


Рисунок 2 – Типові експериментальні криві ТГ та ДТА термодеструкції на повітрі  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{Py})_2]$

хлорокарбоксилатів диренію(III)  $\text{cis-}$ конфігурації загальної формули  $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2]$ , де R –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , (температурні інтервали наведено для максимумів екзотермічних ефектів на кривих ДТА для відповідних комплексів):

неможливість відщеплення піридину ступінчато можна дуже сильною енергією зв'язку та дуже малою відстанню між атомами кластерного ренію та лігандом. Це все призводить до одночасного окислення лігандів та кластерного ренію. Виходячи з одержаних емпіричних даних запропонована наступна схема термічної деструкції (на повітрі) кластерних



Також проведено дослідження на можливість взаємодії піридину зі сполуками ренію та їх можливу каталітичну активність методами ТГА та ДТА (Рисунок 3).

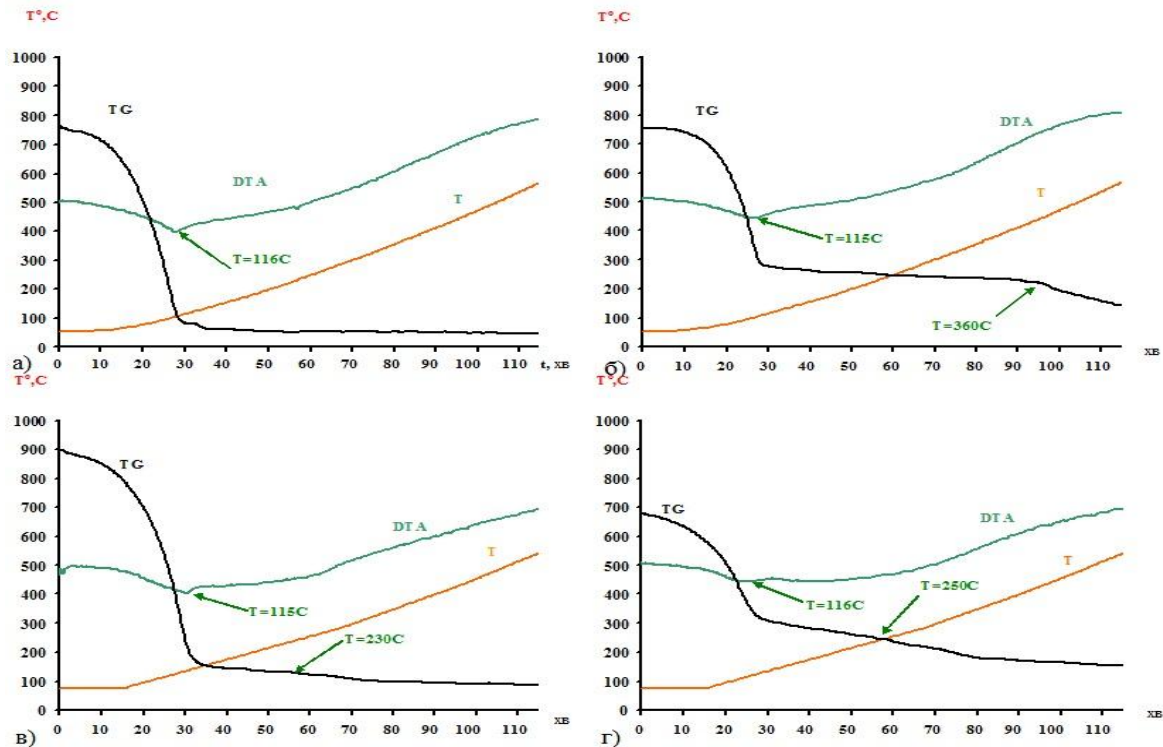


Рисунок 3. – Експериментальні криві ДТА та ТГ термодеструкції на повітрі: а) – індивідуальний піридин (100 мг); б) – піридин з 5 мг металічного ренію; в) – піридин з 5 мг транс-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ ]; г) – піридин з 5 мг цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{Py})_2$ ].

Як видно з Рисунку 3 ендотермічні ефекти за температур 115-116°C відповідали температурі випаровування чистого піридину, що також підтверджувалося втратою маси (99-100 мг) на кривих ТГ, наступна втрата маси за температури близько 360°C відповідала окисненню металічного ренію; втрата маси за температури  $\approx 230^\circ\text{C}$  (Рисунок 3(в)) відповідає випаровуванню транс-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ ]; втрата маси за температури  $\approx 250^\circ\text{C}$  (Рисунок 3(г)) відповідає початку окиснення цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{Py})_2$ ]. За одержаними даними можна зробити висновок про відсутність каталітичної активності Re, транс-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ ] та цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{Py})_2$ ] по відношенню до піридину за умов проведення даного експерименту.

Типова термограма для кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) загальної формули [ $\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4$ ], де R –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  за якими проводилися термічні дослідження наведена на Рисунку 4.

З одержаних емпіричних даних кривих ДТА та хімічного аналізу запропоновано наступні схеми шляхів реакцій термічної деструкції (на повітрі)

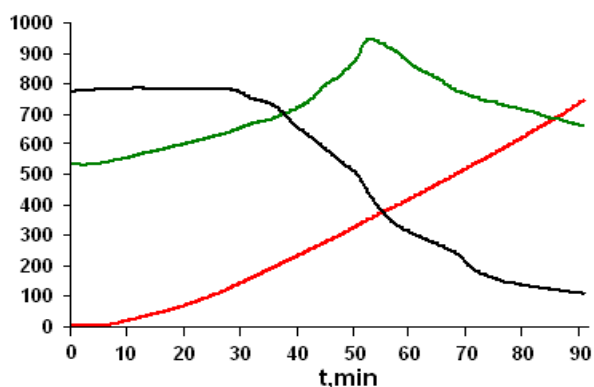
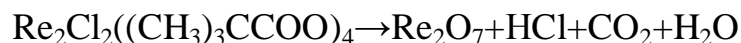
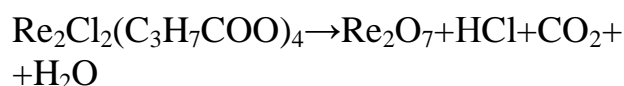
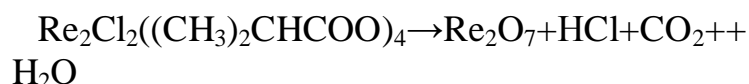
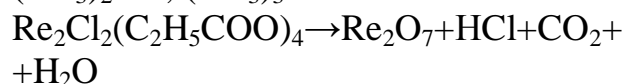
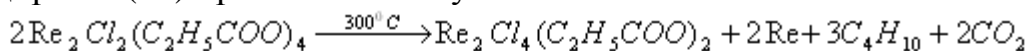


Рисунок 4 – Типові експериментальні криві ТГ та ДТА термодеструкції на повітрі дихлоротетра-μ-*n*-бутирату диренію(III).

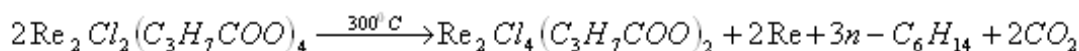
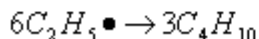
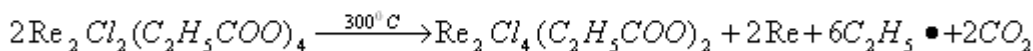
кластерних дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію(III) загальної формули  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ , де R –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ :



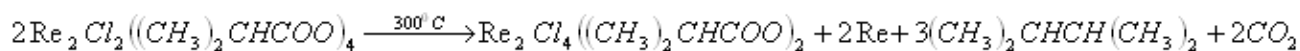
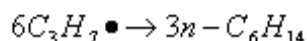
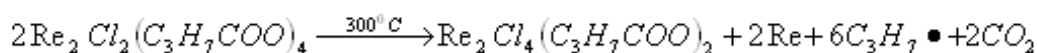
У інертній атмосфері аргону термодеструкція дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію(III) протікає за наступними схемами:



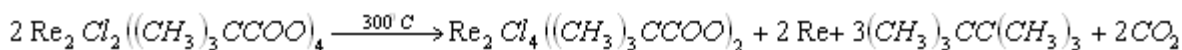
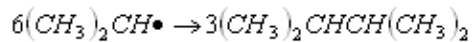
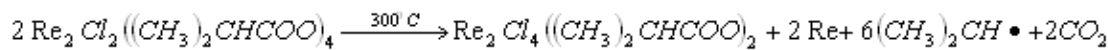
або



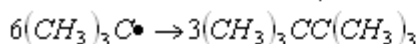
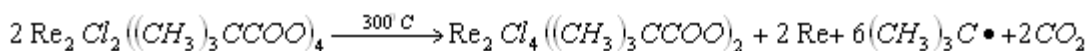
або



або



або



Термограми для кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) загальної формули транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ , де R –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  за якими проводилися термохімічні дослідження наведені на Рисунку 5.

При згоранні на повітрі транс-тетрахлоро-ди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) запропоновано наступні схеми реакції:

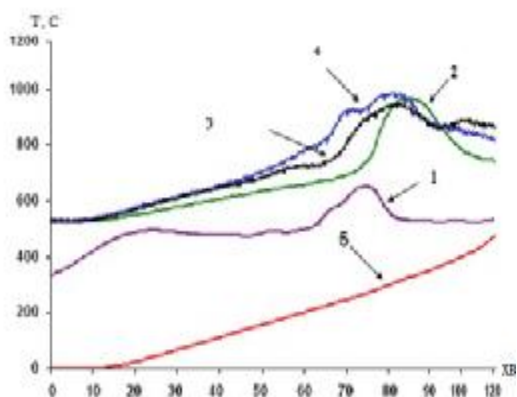
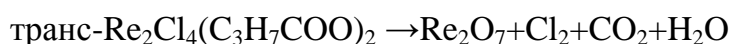
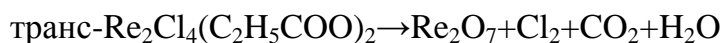
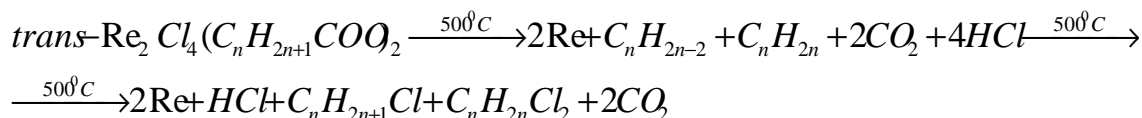


Рисунок 5 – Експериментальні криві ДТА згорання на повітрі транс-тетрахлоро-ди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III). 1 – транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$ ; 2 – транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2]$ ; 3 – транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2]$ ; 4 – транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2]$ ; 5 – температура,  $^{\circ}\text{C}$ .



Загальна схема термічної деструкції транс-тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) в інертній атмосфері аргону (швидкість подачі аргону  $0,0378 \text{ м}^3/\text{год}$ ):



У розділі 4 розглянуто одержання низькотемпературним газофазним методом покриттів і металокомпозитних матеріалів з ренієм їх фізико-хімічне дослідження та доведення радикального маршруту утворення композитів Cu-Re та Pb-Re.

Проаналізувавши літературні дані про види газофазного нанесення металів, було використано метод низькотемпературної ( $500\text{-}800^{\circ}\text{C}$ ) газофазної металізації для одержання покриттів металічного ренію, металокомпозитів та каталізаторів. Даний метод вважається умовно низькотемпературним відносно температури плавлення чистого металічного ренію  $3177^{\circ}\text{C}$ . Для проведення CVD процесу нанесення покриттів була запропонована реакторна установка трубчатого типу зображена на Рисунку 6.

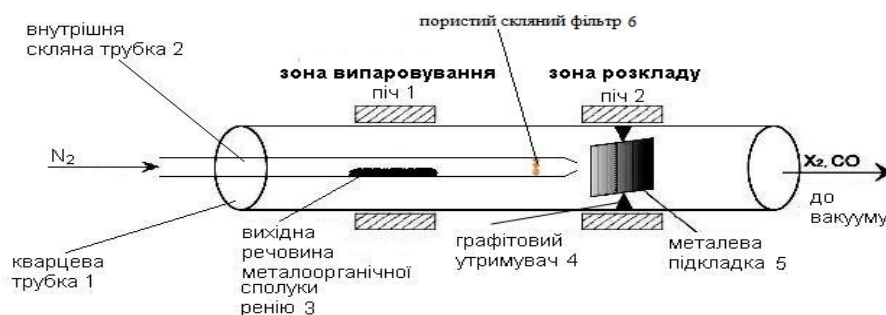


Рисунок 6 – Експериментальна лабораторна реакторна установка направленої дії для низькотемпературної газофазної металізації.

Основними підкладками для нанесення ренію були сталеві пластини. Мікрофотографії покриття металічного ренію нанесеного методом CVD з використанням цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{DMAA})_2$ ] наведено на рисунку 7 з якого видно складну структуру організації кристалітів ренію різної геометрії з розмірами в інтервалі 5-20 мкм.

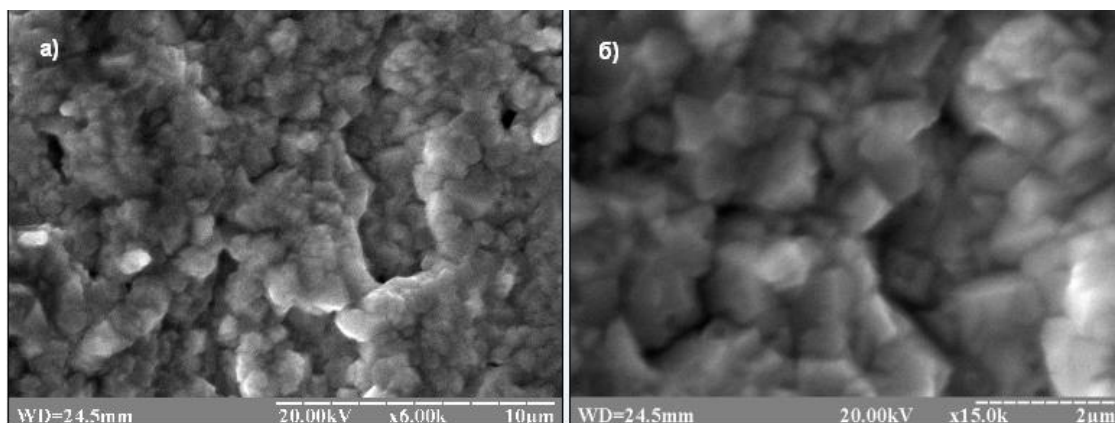


Рисунок 7 – Мікрофотографії металічного ренієвого покриття одержані методом CVD з використанням цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{DMAA})_2$ ]. Мікроскоп РЕМ-106І.

Мікрофотографії покриття металічного ренію нанесеного методом CVD з використанням цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$ ] наведено на рисунку.

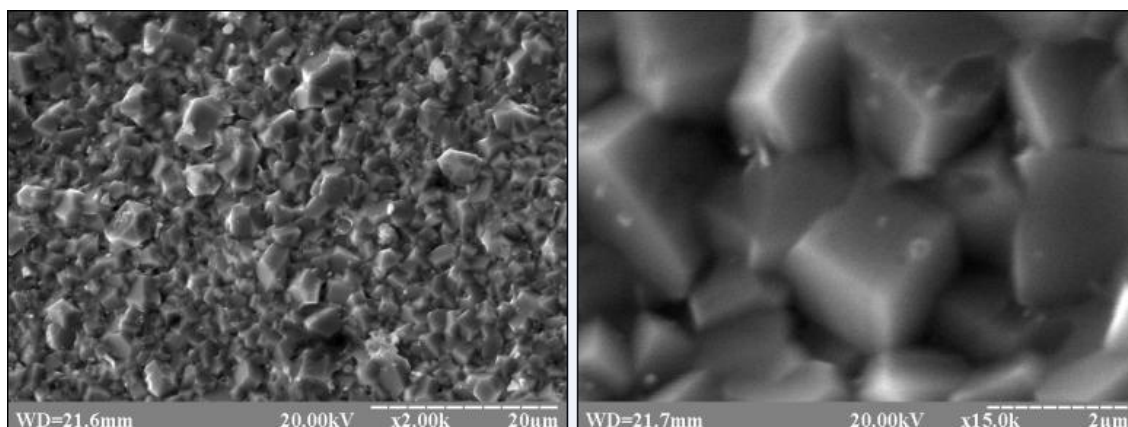


Рисунок 8 – Мікрофотографії металічного ренієвого покриття одержані методом CVD з використанням цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$ ].

З мікрофотографій на Рисунку 8 можна побачити різну складну структуру організації кристалітів ренію різної геометрії з розмірами в інтервалі 1-100 мкм.

Мікрофотографії покриття металічного ренію нанесеного методом CVD з використанням цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ] наведено на рисунку 9.

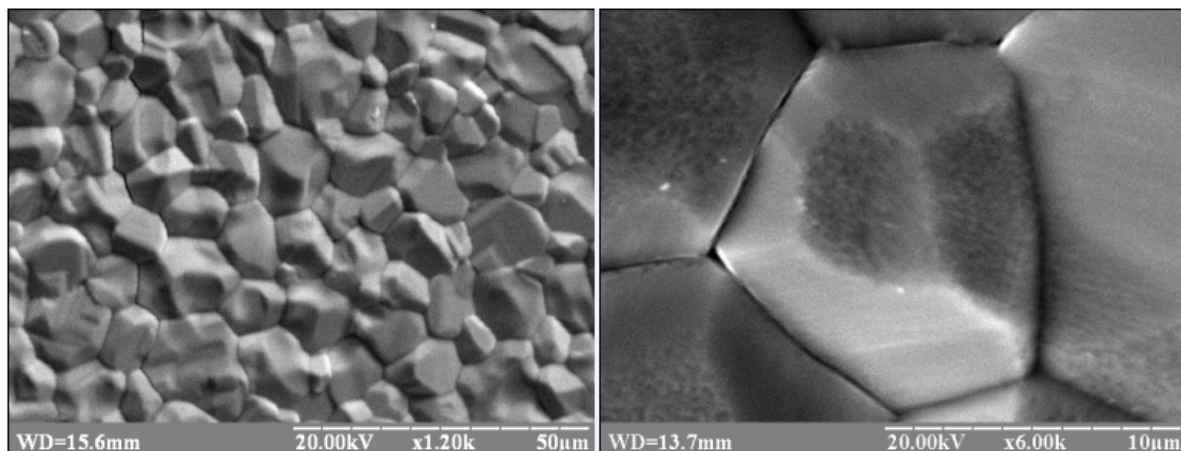


Рисунок 9 – Мікрофотографії металічного ренієвого покриття одержані методом CVD з використанням цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ].

З мікрофотографій на Рисунку 9 також видно складну структуру організації кристалітів ренію різної геометрії з розмірами в інтервалі 10-100 мкм і відміну від інших поверхонь одержаних з інших карбоксилатів. Покриття повністю складаються з металічного ренію складної організації кристалітів, склад встановлено мікрорентгеноспектральним аналізом. Аналіз порошку знятого покриття проведено методом РФА (Рисунок 10).

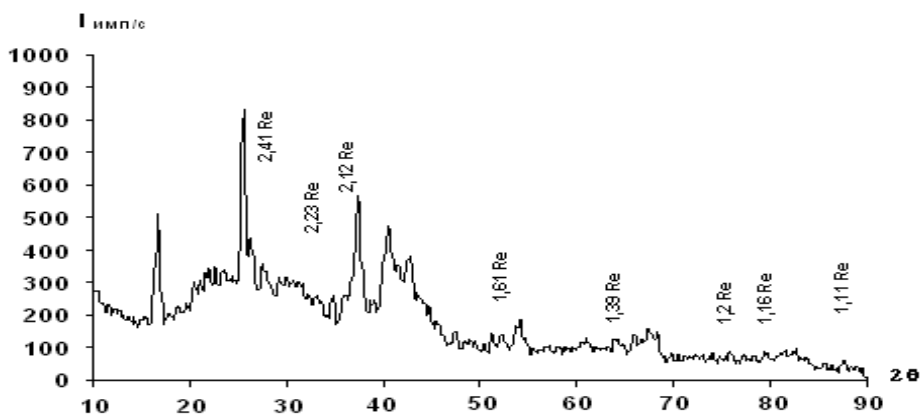


Рисунок 10 – Рентгенофазовий аналіз порошку покриття одержаного з цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2$ ], цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{ДМАА})_2$ ], цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ].  $\text{Cu-K}_\alpha$  випромінювання.

Аналізуючи одержані дані можна зробити висновок щодо придатності хлорокарбоксилатів диренію(III) для використання у CVD методі та одержанню металічних ренієвих покриттів з різною морфологією та розмірами кристалітів ренію.

Каталітичний допал вихлопних газів промислових підприємств і транспорту безпосередньо пов'язано із збереженням навколишнього середовища і тому має чималу інвестиційну привабливість та значний економічний інтерес. У вихлопних газах двигунів внутрішнього згорання наявні токсичні компоненти, такі як чадний газ, вуглеводні, а також оксиди нітрогену й інші шкідливі речовини, які забруднюють атмосферу й негативно впливають на стан навколишнього середовища

і здоров'я людини. Крім того, слід зазначити, що паливо, отримане з нафти окремих родовищ, містить сірковмісні вуглеводні, при згорянні яких утвориться сульфур(IV) оксид. У такий спосіб вихлопні газы можуть містити й SO<sub>2</sub>. Тому знешкодження вихлопних газів автотранспорту в цей час стає все більше актуальною проблемою.

У роботі експериментально встановлена каталітична активність ренієвих покриттів на прикладі допалу модельної суміші вихлопних газів. Створена ренієва каталітична система не отруюється сіркою, більше того каталізатор активується нею, так як згідно літератури сульфід ренію мають значну каталітичну активність.

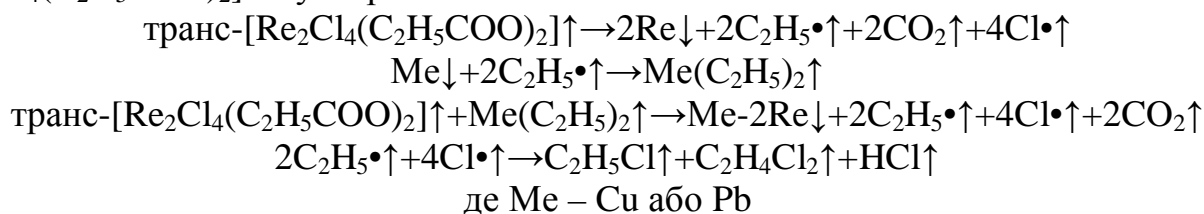
Дані експериментально визначених ступенів конверсії SO<sub>2</sub>, NO та CO в залежності від температури та вмісту ренію у каталізаторі наведено у таблиці 1.

Таблиця 4.2 – Залежність конверсії NO, SO<sub>2</sub> та CO від температури й складу каталізатору.

Ступінь конверсії SO <sub>2</sub> , %	Ступінь конверсії NO, %	Ступінь конверсії CO, %	Концентрація Re на носії, %	Температура, °C
54	77	20	1	800
61	60	18	1,5	800
65	87	12	2	800
39	88	51	1	600
43	80	42	1.5	600
45	90	22	2	600
21	84	49	1	400
27	77	37	1.5	400
30	92	15	2	400

Найбільш високе значення ступеня конверсії NO як і у випадку з SO<sub>2</sub>, при будь-яких інтервалах температур, відповідає вмісту Re - 2%, тоді як ті ж параметри для CO спостерігаються з 1% ренію в керметі.

Дослідження проводилося для з'ясування маршруту газофазних реакцій утворення металокомпозитів Cu-Re та Pb-Re при взаємодії утвореного транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>] з компактними Cu та Pb. Метод включав нагрівання та випаровування транс-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III) у струмені інертного газу-носія за температури 300°C і термодеструкцію з металічними Cu або Pb за температури 800°C. Було проведено три експерименти, за даними яких запропоновано схему радикального маршруту терморозкладу транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>] та утворення Cu-Re та Pb-Re:



Утворення металокомпозитів Cu-Re та Pb-Re доведено методом РФА (Рисунок 11).

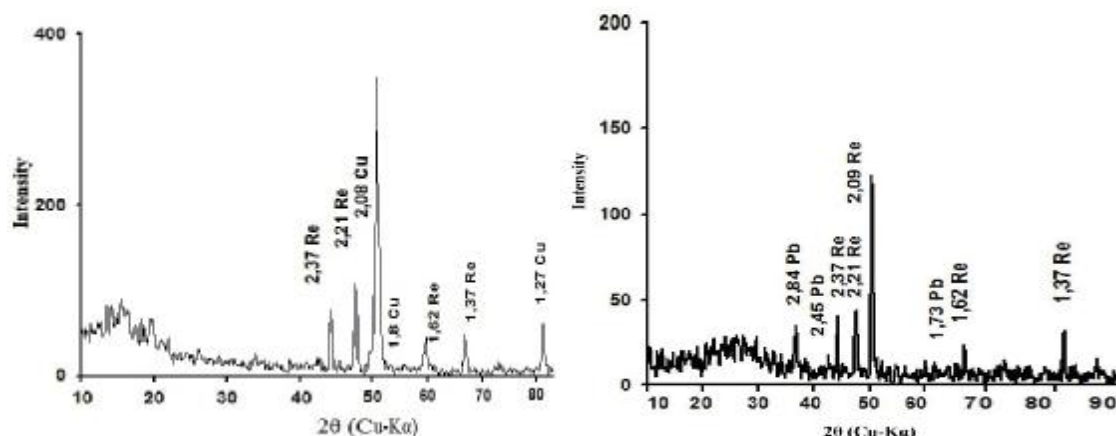


Рисунок 11 – РФА ренієвих металокомпозитів.

Мікрофотографії композиту Cu-Re нанесеного методом CVD з цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2$ ] наведено на рисунку 12.

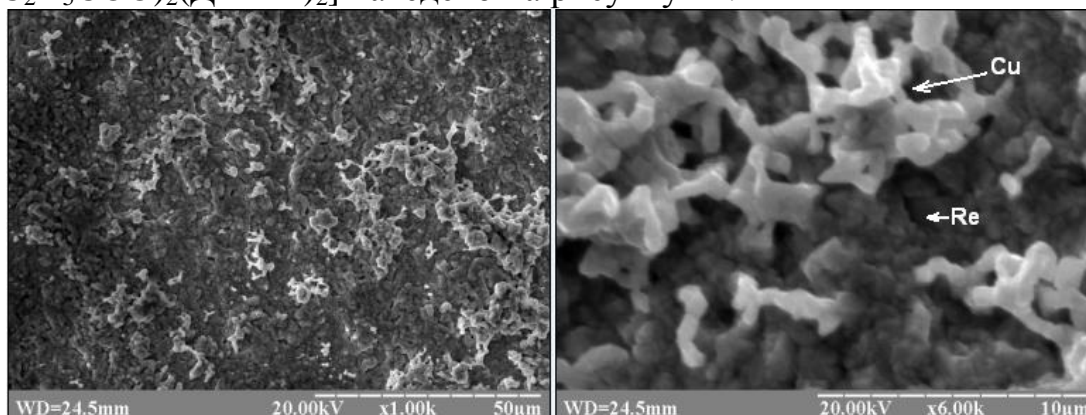


Рисунок 12 – Мікрофотографії композиту Cu-Re одержані методом CVD з цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2$ ]. Мікроскоп PEM-106I.

З мікрофотографій на Рисунку 12 видно складну структуру організації кристалітів купруму та ренію різної геометрії з розмірами в інтервалі 0,5-20 мкм. Склад встановлено мікрорентгеноспектральним аналізом. Також чітко видно дендритні утворення міді товщиною від 100 нм до 1 мкм, які „виростають” з поверхні ренію. Сумісне осадження ренію та міді проводилося на керамічній підкладці, щоб виключити процес відновлення газоподібних сполук металічним залізом, яке є компонентом сталі.

У *додатках* наведені кінетичні дослідження процесів термодеструкції цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2$ ] на повітрі (додаток А), розрахунок енергії активації процесу термічної деструкції цис-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III) з аксіальними замісниками ДМАА (додаток Б), мікрофотографії металічного ренієвого покриття одержані методом CVD з використанням цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2$ ] (додаток В), список публікацій здобувача (додаток Г).



## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено наукові і практичні задачі щодо синтезу та вивчення термохімічних властивостей біядерних кластерних хлорокарбоксилатів ренію(III) різних структурних типів, що дає змогу одержувати металічні ренієві покриття, металокомпозити та ренієві каталізатори низькотемпературною газофазною металізацією.

1. Розроблено вдосконалену методику синтезу тетрахлоро-ди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III), що дало змогу збільшити вихід  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$  до кількісного 99%. Для інших представників дихлоротетра- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) (з екваторіальними лігандами  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ -;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}$ - та  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ -) застосування вдосконаленого методу синтезу дало змогу підвищити їх вихід до 95%.

2. Проведений термохімічний аналіз процесів термодеструкції низки представників трьох структурних типів: цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ ;  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ ; транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ , де R –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  та L –  $\text{H}_2\text{O}$ ; ДМФА; ДМАА; Py на повітрі, показав що: а) терморозклад цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$  супроводжується ступінчатим відщепленням лігандів  $\text{H}_2\text{O}$ , ДМФА та ДМАА з утворенням термічно-стабільних цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$  за помірно високих температур (250-280 °С) та без можливості утворення металічного Re. У зв'язку з важкістю відщеплення ДМФА та ДМАА, у порівнянні з  $\text{H}_2\text{O}$ , що пов'язано з їх донорністю за Гутманом, постадійне відщеплення доведено кінетично, шляхом визначення уявної енергії активації неізотермічними методами:

I) цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2] \downarrow \rightarrow$  цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})] \downarrow +$  ДМФА $\uparrow$ ,  $E_A(\text{ДМФА})=19,8-28,4$  кДж $\times$ моль $^{-1}$ ;

II) цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})] \downarrow \rightarrow$  цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2] \downarrow +$  ДМФА $\uparrow$ ,  $E_{A2}(\text{ДМФА})=12,9-18,7$  кДж $\times$ моль $^{-1}$

та

I) цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2] \downarrow \rightarrow$  цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})] \downarrow +$  ДМАА $\uparrow$ ,  $E_A(\text{ДМАА})=15,9-57,7$  кДж $\times$ моль $^{-1}$ ;

II) цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})] \downarrow \rightarrow$  цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2] \downarrow +$  ДМАА $\uparrow$ ,  $E_{A2}(\text{ДМАА})=11,1-30,2$  кДж $\times$ моль $^{-1}$ ; б) терморозклад  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ ; транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$  та цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2]$  супроводжується окисненням з утворенням летких продуктів без утворення металічного ренію. В атмосфері інертного газу всі представники кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III), окрім цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2]$ , утворюють леткі транс-ізомери при подальшому термолізі яких можливе утворення металу та металокомпозитів.

3. Розроблено методику одержання ренієвих покриттів та металокомпозитів, яка базується на використанні двох зон нагріву, у лабораторній реакторній установці направленої дії, з температурами 300 та 500 °С відповідно для випаровування вихідного хлорокарбоксилату диренію(III) та його терморозкладу.

4. Шляхом хімічної парофазної металізації одержано та досліджено ренієві покриття з різною морфологією поверхні та вперше металокомпозити з вмістом плюмбуму та купруму. Ідентифіковано складну морфологію організації кристалів у тонких шарах покриттів з розмірами від 0,5 до 20 мкм та дендритні утворення купруму які «ростуть» з поверхні ренію та мають розміри від 100 нм до 1 мкм.

5. Встановлено радикальний маршрут процесу термічної деструкції транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>] взаємодією вільних радикалів, з металічними дзеркалами Cu і Pb. Природою реакцій утворення ренієвих металокомпозитів Cu-Re і Pb-Re є газофазна радикальна транспортна реакція.

6. Розроблено каталітичні системи з вмістом 1-2 % металічного ренію для каталітичного допалу вихлопних газів за температури 600 °C зі ступенем конверсії NO до 90%, а SO<sub>2</sub> і CO до 50%.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Iziumskyi M.**, Polymetallic Copper-Rhenium Composite Material / **M. Iziumskyi, S. Melnyk, A. Shtemenko** // Chem. Met. Alloys. – 2013. – V.6, №3/4. – P. 121-124.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті.*

2. **Изюмский М. С.**, Кластерные хлоркарбоксилаты дирения(III) как новые исходные вещества для химического газофазного метода нанесения рениевых покрытий / **М. С. Изюмский, С. И. Нейковский, С. Г. Мельник, А. В. Штеменко** // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – №1. – С. 134-136.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті.*

3. **Iziumskyi M.**, Thermodynamic Properties of *trans*-Tetrachlorodi-μ-carboxylates Dirhenium(III)/ **M. Iziumskyi, A. Baskevich, S. Melnyk, A. Shtemenko** // New J. Chem. – 2016. – v.40. – P. 10012-10015.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті.*

4. **Изюмський М. С.**, Термічна деструкція та цис-транс ізомеризація кластерних цис-тетрахлороди-μ-пропіонатів диренію(III) з аксіальними замісниками / **М. С. Изюмський, С. Г. Мельник, О. В. Штеменко** // Український Хімічний Журнал. – 2017. – Т. 83, №12. – С. 86-92.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті.*

5. **Iziumskyi M. S.**, Radical Mechanism of Formation of Cu-Re and Pb-Re Composites in Gaseous Phase by Thermal Decomposition of *trans*-Tetrachloro-di-μ-Propionato Dirhenium(III) / **M. S. Iziumskyi, A. V. Shtemenko** // Вісник Одеського нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2018. – Т.23, № 5(65). – С. 121-130.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті.*

6. **Изюмський М. С.**, Визначення стандартної ентальпії утворення дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію(III) / **М. С. Изюмський, О. С. Баскевич, С. Г. Мельник, О. В. Штеменко** // Український Хімічний Журнал. – 2018. – Т. 84, №2. – С. 81-86.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті.*

7. Пат. 108915 Україна, МПК (2015.01) C23C 16/06 (2006.01); C23C 16/18 (2006.01); B32B 15/00; B05D 5/00. Спосіб нанесення поліметалічного покриття з вмістом ренію на сталі / Мельник С.Г., **Изюмський М.С.**, Штеменко О.В. (Україна); заявник та

патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім. – техн. ун-т.” – № u 2015; заявл. 29.07.2013; опубл. 25.06.2015, Бюл. №12.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні патенту.*

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

1. Саліч, М. В. Вдосконалена методика синтезу і вилучення  $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4\text{Cl}_2$  / М. В. Саліч, **М. С. Ізюмський**, С. Г. Мельник // Хімія та сучасні технології: тези допов. V Міжнар.наук.-техн. конф. Студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 20 -22 квітня 2011 р.). – Дніпропетровськ, 2011. – С. 50.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті.*

2. **Ізюмський М. С.**, Спосіб одержання поліметалічного покриття на основі ренію / **М. С. Ізюмський**, С. Г. Мельник, О. В. Штеменко // Технологія-2012: тези допов. Міжнародної наук.техн. конф. «Технологія-2012» (м. Сєверодонецьк, 6-7 квітня 2012 р.). – Сєверодонецьк, 2012. – С. 98-99.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті. Заочна участь.*

3. Мельник С. Г., Газофазне осадження покриттів металічного ренію та їх дослідження / С. Г. Мельник, **М. С. Ізюмський**, К. Ю. Устіч // VI Міжнародна конференція з хімії і сучасних технологій студентів, аспірантів та молодих учених: тези доповідей (м. Дніпропетровськ, 24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 39.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті.*

4. **Iziumskiy M. S.**, Polymetallic copper-rhenium composite material / **M. S. Iziumskiy**, S. G. Melnyk, A. V. Shtemenko // XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Lviv, 22-26 September 2013). – Lviv, 2013. – P. 164

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті. Стенодова доповідь.*

5. Melnik S. G., New substances for gas-phase deposition of rhenium coatings / S. G. Melnik, **M. S. Iziumskiy**, A. V. Shtemenko // II International Conference Applied Physico-Inorganic Chemistry (Sevastopol, 23-26 September 2013). – Sevastopol, 2013. – P.101-102.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті. Заочна участь.*

6. **Изюмский М. С.**, Терморазложение некоторых лигандов в процессе термодеструкции цис-тетрахлороди-μ-пропионатов дирения(III) / **М. С. Изюмский**, С. Г. Мельник, А. В. Штеменко // XIX Укр. конф. з неорг. хім. : тези допов. XIX Укр. конф. з неорг. хім. за участю закордонних учених (Одеса, 7-11 вересня 2014 р.) – Одеса, 2014. – С. 48.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті. Стенодова доповідь.*

7. **Iziumskiy M.**, Thermal properties of cis-tetrachlorodi-μ-propionatodirhenium(III) with DMFA, Py and H<sub>2</sub>O axial ligands / **M. Iziumskiy**, S. Melnyk, A. Shtemenko // The

International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova. : abstracts of The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (Chisinau, Moldova, 28-30 May 2014) – Chisinau, Moldova, 2014. – P. 99.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті. Стендова доповідь.*

8. Мельник С. Г., Вивчення термічної поведінки галогено- $\mu$ -ацетатних кластерів ренію(III) на повітрі / С. Г. Мельник, **М. С. Ізюмський**, О. В. Штеменко // Хімія та сучасні технології : тези допов. VII Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених (м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 27-28.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті. Стендова доповідь.*

9. **Ізюмський М. С.**, Кинетика термической деструкции цис-терахлороди- $\mu$ -пропионата дирения(III) с аксиальными лигандами ДМФА / **М. С. Изюмский**, А. С. Баскевич, С. Г. Мельник, А. В. Штеменко // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження : тези допов. VII Міжнар. наук.-техн. конфер. (Дніпропетровськ, 30 вересня-2 жовтня, 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 31.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті. Стендова доповідь.*

10. **Ізюмський М. С.**, Кинетика термической деструкции цис-терахлороди- $\mu$ -пропионата дирения(III) с аксиальными лигандами ДМАА / **М. С. Изюмский**, А. С. Баскевич, С. Г. Мельник, А. В. Штеменко // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: тези допов. VII Міжнар. наук.-техн. конфер. (Дніпропетровськ, 30 вересня-2 жовтня, 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 32.

*Особистий внесок здобувача: синтез вихідної сполуки, цільових комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні статті. Стендова доповідь.*

## АНОТАЦІЯ

**Ізюмський М. С. Термічна деструкція кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III).** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена синтезу, дослідженню термохімічних властивостей та їх зв'язку з будовою кластерних хлорокарбоксилатних сполук диренію(III) різних структурних типів. Використовуючи стандартні та модифіковану методики синтезу синтезовано 24 кластерні хлорокарбоксилати диренію(III). Вдосконалено методику синтезу дихлоротетра- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III). За допомогою комплексу фізико-хімічних методів дослідження встановлено склад, особливості термічної поведінки, визначено кінетичні параметри процесів їх терморозкладу. Растровою електронною мікроскопією досліджено морфологію поверхні ренієвих покриттів та композиту Cu-Re, розміри ренієвих агрегатів становлять від 1 до 100 мкм. Для композиту Cu-Re встановлено дендритну будову міді на поверхні ренію. Утворення міді, які „виростають” з поверхні ренію мають товщину від 100 нм до 1 мкм. Шляхом терморозкладу транс-тетрахлоро-ди- $\mu$ -пропіонату диренію(III) з Cu та Pb встановлено радикальний маршрут процесу термічної деструкції транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>] та утворення композитів Cu-Re і Pb-Re. Розроблено каталітичні системи з вмістом 1-2 % металічного ренію для каталітичного допалу вихлопних газів за температури 600 °C зі ступенем конверсії NO до 90%, а SO<sub>2</sub> і CO до 50%.

*Ключові слова:* реній, галогенокарбоксилат, кластер, термодеструкція, хімічне газофазне осадження, покриття, металокомпозит, маршрут реакції, вільний радикал, каталізатор, конверсія, галогеноалкіл.

## АННОТАЦИЯ

**Изюмский М. С. Термическая деструкция кластерных галогенокарбоксилатов дирения(III).** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена синтезу, исследованию термохимических свойств и их связи со строением кластерных хлорокарбоксилатов дирения(III) разных структурных типов. Используя стандартные и модифицированную методики синтеза синтезировано 24 кластерных хлорокарбоксилатов дирения(III). Усовершенствовано методику синтеза дихлоротетра- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III). С помощью комплекса физико-химических методов исследования установлен состав биядерных хлорокарбоксилатов рения(III), особенности термического поведения, установлены кинетические параметры процессов их термодеструкции. Растровой электронной микроскопией исследовано морфологию поверхности рениевых покрытий и композита Cu-Re, размеры рениевых агрегатов составили от 1 до 100

мкм. Для композита Cu-Re установлено дендритную структуру меди на поверхности рения. Образования меди, которые «растут» с поверхности рения имеют толщину от 100 нм до 1 мкм. Путем термораспада транс-тетрахлоро-ди- $\mu$ -пропионата дирения(III) с Cu и Pb установлен радикальный маршрут процесса термической деструкции транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>] и образование композитов Cu-Re и Pb-Re. Разработано каталитические системы с содержанием 1-2 % металлического рения для каталитического дожигания выхлопных газов при температуре 600 °C со степенью конверсии NO до 90%, а SO<sub>2</sub> и CO до 50%.

*Ключевые слова:* рений, галогенокарбоксилат, кластер, термодеструкция, химическое парофазное осаждение, покрытие, металлокомпозит, маршрут реакции, свободный радикал, катализатор, конверсия, галогеноалкил.

## SUMMARY

**Iziumskiy M. S. Thermodestruction of cluster halocarboxylates of dirhenium(III).** –Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences the specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the synthesis, study of the thermochemical properties and its communication with structure of halocarboxylate clusters of dirhenium(III). 24 halocarboxylate clusters of dirhenium(III) by using standard and modified synthesis procedures were synthesized. The synthesis procedure for obtaining dichlorotetra- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III) was modified. The composition, features of thermal decomposition, kinetic parameters for thermodestructions by using physico-chemical methods were studied. Morphology of rhenium coatings and metalocomposite Cu-Re were investigated. Determined that the crystals rhenium in coatings have dimensions from 1 to 100  $\mu$ m. For Cu-Re composite determined that the Cu has dendrite forms on rhenium base. Cu that “growing” from rhenium base have dimensions from 100 nm to 1  $\mu$ m. Radical gas-phase mechanism of thermodestruction trans-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>] and formation Cu-Re and Pb-Re by using reaction of trans-tetrachloro-di- $\mu$ -propionato of dirhenium(III) with metal Cu or Pb were proved. Catalytic conversion systems with 1-2 % of metal rhenium for catalytic neutralization of exhaust gases at temperature 600 °C with degree of conversion rate for NO 90%, SO<sub>2</sub> and CO 50% were developed.

*Keywords:* rhenium, halocarboxylate, cluster, thermodestruction, chemical vapor deposition, coating, metalocomposite, reaction mechanism, free radical, catalyst, conversion, haloalkyl.