

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Міністерство освіти і науки України

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського

Національна Академія Наук України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ІЗЮМСЬКИЙ МАКСИМ СЕРГІЙОВИЧ

Прим. № _____

УДК 541.49:546.719

ДИСЕРТАЦІЯ

ТЕРМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ КЛАСТЕРНИХ ГАЛОГЕНОКАРБОКСИЛАТІВ ДИРЕНІО(III)

Спеціальність 02.00.01 – неорганічна хімія

Галузь знань 10.102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне

джерело



М. С. Ізюмський

Науковий керівник

Штеменко Олександр Васильович,
доктор хімічних наук, професор

Дніпро – 2018

АНОТАЦІЯ

Ізюмський М. С. Термічна деструкція кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III). – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія» (10.102 - хімія).

Місце виконання роботи: Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро, 2018.

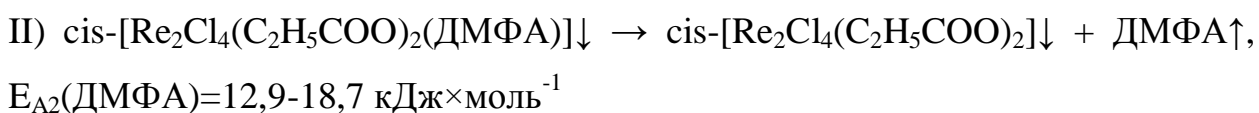
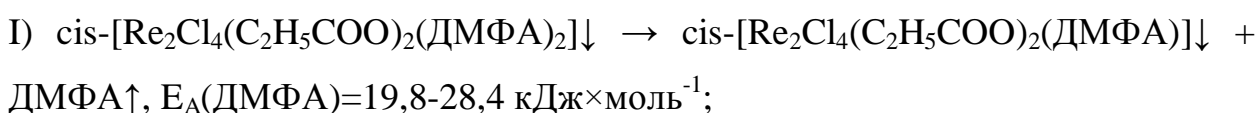
Місце захисту: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. Вернадського Національної Академії Наук України, Київ, 2018.

У цій роботі, використовуючи стандартні та модифіковану методики синтезу біядерних комплексних сполук ренію(III) з почверним зв'язком Re-Re, синтезовано кластерні хлорокарбоксилати диренію(III) загальної формули $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ (цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилати диренію(III) з аксіальними лігандами L); $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ (дихлоротетра- μ -карбоксилати диренію(III)); $\text{trans-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ (транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилати диренію(III)), де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ та L – H_2O ; ДМФА; ДМАА; Ру.

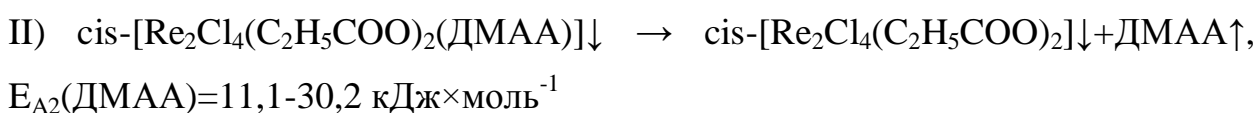
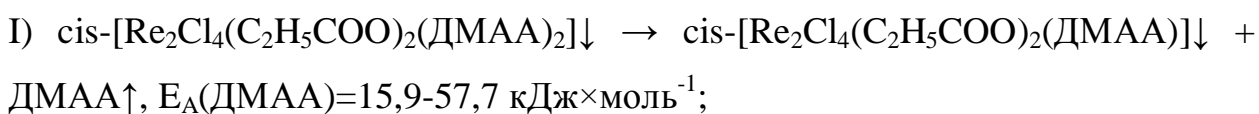
Для дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) розроблено вдосконалену методику синтезу, яка базується на взаємодії тетра-*n*-бутиламоній октахлородиренату(III) у не менше ніж десятикратному надлишку відповідної кислоти до якої додають п'ять-сім об'ємів абсолютного метанолу, кип'ятять на протязі 3-4 год. в інертній атмосфері, 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. Вихід дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) складає 98-99%.

Дослідження процесів термічної деструкції синтезованих комплексів проводилися на повітрі та в інертній атмосфері, а методи ТГА та ДТА у поєднанні з хімічним аналізом, дали змогу встановити маршрути реакцій терморозкладу та вивчити реакційну здатність такого класу сполук за різних умов. Встановлено, що кластерні хлорокарбоксилати диренію(III) термічно стабільні на повітрі впродовж кількох годин за помірно підвищених температур (до 300 °С), при подальшому підвищенні температури окиснюються з утворенням летких продуктів. Цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилати диренію(III) з аксіальними лігандами H₂O; ДМФА та ДМАА на повітрі та у інертній атмосфері повністю відщеплюють поетапно ліганди в області температур 95-300 °С з утворенням цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], при подальшому підвищенні температури на повітрі – окиснюються, а в інертній атмосфері утворюють леткі транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилати диренію(III). Відщеплення H₂O доведено поглинанням магній перхлоратом, відщеплення ДМФА та ДМАА доведено хімічним аналізом на аміді карбонових кислот: а) аналіз ДМФА проводили з концентрованою хлороводневою кислотою, надлишок кислоти видаляли нагріванням до 120 °С. Для ідентифікації утвореного диметиламонію до сухого залишку додавали краплю 1Н розчину натрій гідроксиду, отвір пробірки накривали смужкою фільтрувального паперу змоченого реактивом Несслера, і нагрівали. Утворення на папері світло-коричневої плями вказувало на гідроліз ДМФА за схемою: $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH} + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$; б) аналіз ДМАА проводили аналогічно аналізу диметилформаміду. Утворення на папері світло-коричневої плями вказувало на гідроліз ДМАА за схемою: $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$. Для визначення оцтової та мурашиної кислот, які утворюються внаслідок гідролізу ДМАА та ДМФА, використовували HgCl₂ та реакцію срібного дзеркала. Оцтовою кислоту аналізували з лантан(III) нітратом, розчином йоду та аміаком – синьо-буре кільце навколо краплі аміаку.

У зв'язку з важкістю відщеплення ДМФА та ДМАА, у порівнянні з H_2O , що пов'язано з їх донорністю за Гутманом, постадійне відщеплення доведено визначенням уявної енергії активації неізотермічними методами:



та



Цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилати диренію(III) з аксіальними лігандами Ru стабільні на повітрі до 300°C , при подальшому нагріванні розкладаються без відщеплення вільного піридину та летких транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III). Дихлоротетра- μ -карбоксилати диренію(III) на повітрі окиснюються вище 300°C , а у інертній атмосфері розкладаються з утворенням металічного ренію та летких транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III). Леткі транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилати диренію(III) на повітрі вище 200°C окиснюються, а в інертній атмосфері сублимуються, з подальшим термолізом при 300°C з утворенням металічного ренію та летких продуктів.

У експериментальній лабораторній реакторній установці направленої дії для низькотемпературної газофазної металізації розроблено методику одержання ренієвих покриттів та металокомпозитних матеріалів з різною морфологією поверхні, яка базується на використанні двох зон нагріву з температурами 300 та 500°C відповідно для випаровування прекурсору та його терморозкладу. Одержано металічні ренієві покриття та металокомпозити і проведено їх фізико-хімічне дослідження. Мікрорентгеноспектральним аналізом на мікроскопі-мікроаналізаторі

РЕММА-102-02 встановлено, що покриття повністю складаються з металічного ренію без карбідних включень, зі складною організацією кристалів. Розміри зерен ренію складають від 1 до 100 мкм та товщиною покриття 0,176-3,3 мкм.

Досліджено реакції термічної деструкції в динамічній інертній атмосфері індивідуального транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) та встановлено якісним хімічним аналізом утворення у продуктах термолізу, металічного ренію, хлороводню, карбон(IV) оксиду, первинних та вторинних галогеноалкілів. Первинні та вторинні галогеноалкіли визначено за відомими методиками хімічного аналізу: а) первинні галогеналкіли $C_nH_{2n+1}Cl$ визначені за реакцією з $Na_2S_2O_3$ та смужкою паперу конго змоченого гідроген пероксидом (синє забарвлення паперу); б) вторинні галогеналкіли $C_nH_{2n}Cl_2$ визначені за реакцією з натрій гідроксидом та піридином (світло-рожевий колір шару піридину). Утворення насичених вуглеводнів доведено пропусканням реакційних газів через холодний розчин калій перманганату. Кількість утвореного металічного ренію складає 99,1% від вмісту у вихідному транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонаті диренію(III), що визначено кількісним аналізом. Композити Cu-Re та Pb-Re на кераміці одержано у вигляді дзеркал газозаочною радикальною транспортною реакцією через взаємодію транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) з компактними Cu та Pb. Вільні радикали $C_2H_5\cdot$ виявлено за реакцією з металічними дзеркалами чистих Cu та Pb. Утворення леткої сполуки $Pb(C_2H_5)_4\uparrow$ або $Pb(C_2H_5)_n\uparrow$ доведено здатністю реакційного газу з установки, при пропусканні через розчин калій іодиду утворювати жовтий осад плюмбум(II) іодиду. Взаємодія реакційного газу з калій іодидом доводить утворення легких алкільних сполук Плюмбуму при взаємодії з транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонатом диренію(III), та показує радикальний маршрут терморозкладу. Склад та морфологію поверхні композитів Cu-Re та Pb-Re охарактеризовано методами рентгенофазового та мікрорентгеноспектрального аналізів і растровою

електронною мікроскопією. Cu-Re композит складається з нанодендритів міді, які «ростуть» з ренієвої основи, та мають розміри від 100 нм до 1 мкм.

Перевірка одержаних методом CVD ренієвих покриттів на каталітичному допалі модельної суміші вихлопних газів показало, що 1-2% вмісту ренію у каталітичній системі достатньо для проведення процесу конверсії NO до 90%, а SO₂ і CO до 50% в інтервалі температур 400-600 °С. Також встановлено, що каталізатор не отруюється сіркою.

Практична значимість роботи. Розроблена модифікована методика синтезу з підвищеним виходом цільових біядерних дихлотетра- μ -карбоксилатів ренію(III) може бути використана для цілеспрямованого синтезу карбоксилатів диренію(III) та технецієвих аналогів. 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. Результати досліджень маршруту утворення металокомпозитів можна використовувати для керування CVD-процесом та для створення нових прецезійних неорганічних матеріалів на основі ренію. Також результати досліджень можуть бути використані при підготовці лекційних курсів і практикумів для студентів хімічних та хіміко-технологічних спеціальностей.

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

ABSTRACT

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

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences (Doctor of Philosophy) the specialty 02.00.01 – inorganic chemistry (10.102 – chemistry). – State Higher Education Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, Institute of General and Inorganic Chemistry. V.I. Vernadsky, Kyiv, 2018.

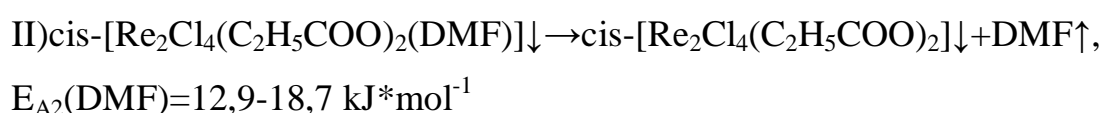
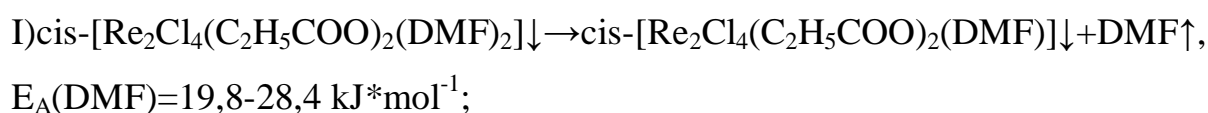
In this work halocarboxylate clusters of dirhenium(III) with general formulas $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ (cis-tetrachloro-di- μ -carboxylato of dirhenium(III) with axial ligands L); $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ (dichlorotetra- μ -carboxylato of dirhenium(III)); $\text{trans-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ (trans-tetrachloro-di- μ -carboxylato of dirhenium(III)), where R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ and L – H_2O ; DMFA; DMAA; Py) by using standard and modifying methods were synthesized.

For dichlorotetra- μ -carboxylato of dirhenium(III) the improved method of synthesis were developed. The new method based on reaction of tetra-n-butylammonium octachlorodirhenate(III) with surplus of monocarbone acid and methanol and boiling 3-4 h, filtered on a glass filter and washed the orange crystals of o-xylene. Yields of dichlorotetra- μ -carboxylats of dirhenium(III) were 98-99%.

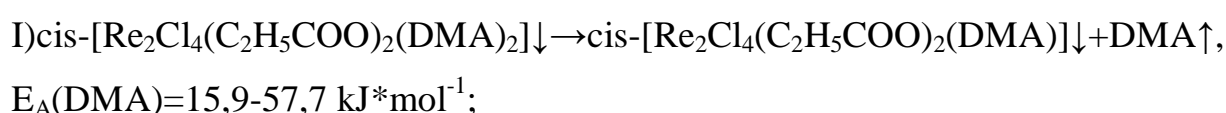
By using TGA and DTA with chemical analysis the thermochemical properties for rhenium(III) compounds and it`s reactions were obtained. The chlorocarboxylates of dirheniu(III) are very stable in dry air long time before 300°C , at a higher temperature complexes are oxidize with the formation of volatile compounds. Cis-tetrachloro-di- μ -carboxylats of dirhenium(III) with axial ligands as H_2O ; DMF and DMA in the air and inert atmosphere split off this ligands in stages at $95\text{-}300^\circ\text{C}$ with forming stable $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$, at a higher temperature complexes were oxidized in the air, but in inert atmosphere it forming volatiles trans-trtracloro-di- μ -carboxylates of dirhenium(III). The split off H_2O

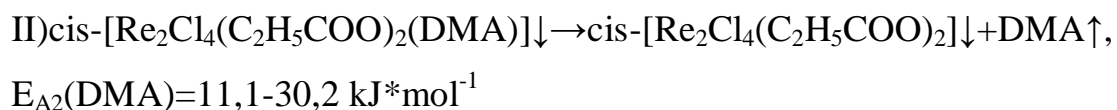
proved by absorption on MgClO_4 . DMF and DMA proved by chemical analysis on amides of monocarbone acids: a) hypothetical DMF was dissolved in H_2O , 1-2 ml of hypothetical DMF water solution was added to a tube followed by addition of 1-2 ml of a concentrated hydrochloric acid (HCl). The solution then undergoes evaporation until the substance is dry. The surplus amount of HCl was removed by heating to 120°C . On completion of the procedure the remaining dimethylammonium chloride ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$) must be stirred; to dry solid $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ 1 ml 1N sodium hydroxide NaOH was added. The top of a tube was paper-covered with an infused Nessler's reagent (potassium iodide (KJ) and mercury(II) iodide (HgI_2) is potassium tetraiodomercurat dihydrate ($\text{K}_2\text{HgI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)). The tube was heated up. The colour had changed from orange to brown. The change in colour confirms hydrolysis of DMF according to the $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH} + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$; b) Detection of amines in DMA was similar for DMF. The reaction of DMA hydrolysis runs according to the $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$. For detection of HCOOH and CH_3COOH was used HgCl_2 and reaction of silver mirror. CH_3COOH detected by using lanthanum(III) nitrate with solution of iodine (J_2) and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The blue-brown colour around of a drop of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is a positive indication for CH_3COOH .

Due to the difficulty of removal DMF and DMA compared with H_2O , which is associated with donornes by Gutman. The stage removal of DMF and DMA is proved by the definition of imaginary activation energy by using non-isothermal methods:



and





Cis-tetrachloro-di- μ -carboxylato of dirhenium(III) with axial ligands Py are stable in the dry air before 300°C, at a higher temperature complexes are oxidized without the formation of pyridine and volatile trans-tetrachloro-di- μ -carboxylates of dirhenium(III). Dichlorotetra- μ -carboxylates of dirhenium(III) in the air are oxidized higher than 300°C, but in inert atmosphere decomposed with formed metal rhenium and volatile trans-tetrachloro-di- μ -carboxylates of dirhenium(III). The volatile trans-tetrachloro-di- μ -carboxylates of dirhenium(III) in the air higher than 200°C are oxidized, but in inert atmosphere sublimated with subsequent thermodestruction at 300°C and forming metal rhenium and volatile products.

The low temperature CVD method for obtaining rhenium coatings and metalocomposites with different morphology in experimental laboratory reactor for directional action was developed. The method based on using two heating zones with temperatures 300 and 500°C respectively for complex evaporated and thermodestruction. Metal rhenium coatings and metalocomposites were obtained. Determined that the coatings consist only metal rhenium without carbides with implex organization of crystals by using micro-X-ray spectral analysis on microscope-microanalyzer SEMMA-102-02. Dimensions of rhenium grains are 1 to 100 μm and thickness 0,176-3,3 μm .

Metal rhenium coatings, metalocomposites and their physical-chemical properties were obtained. Reactions of thermal destruction in inert atmosphere of the individual trans-tetrachloro-di- μ -propionatodirhenium(III) were investigated. Metal rhenium, hydrochloric acid, carbon(IV) oxide, primary and secondary haloalkyls by using chemical analysis in the products of pyrolysis were detected. Primary and secondary haloalkyls by using the known methods of chemical analysis were identified: a) halogenalkyls $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ was detected with sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) and paper with an infused reagent congo indicator with hydrogen peroxide. The colour of the paper has been changed to blue; b) halogenalkyls $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ was detected with pyridine and sodium hydroxide. The

colour of pyridine has been changed to light pink. Hydrocarbons by using potassium permanganate were detected. Quantity of rhenium corresponds to 99,1% in trans-tetrachloro-di- μ -propionatodirhenium(III) and were detected by using chemical analysis. Composites of Cu-Re and Pb-Re on ceramic base as mirrors by using radical gas-phase transportation process from reaction of trans-tetrachloro-di- μ -propionatodirhenium(III) with compact copper and lead were obtained. Free radicals $C_2H_5\cdot$ by using the reaction with metal mirrors of Cu and Pb were detected. Volatile compounds as $Pb(C_2H_5)_4\uparrow$ or $Pb(C_2H_5)_n\uparrow$ by using the reactions of pyrolysis gas with potassium iodide were identified. These reactions are showing the radical mechanism of trans-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) thermodestruction. The composition and morphology of Re, Cu-Re and Pb-Re by using the methods of XRD, micro-x-rayspectral analysis and SEM were investigated. Cu-Re composite consists of nanodendrites of copper that “growing” from rhenium base and have the size from 100 nm to 1 μ m, and may be these nanodendrites have structure of nanotubes.

The testing of the rhenium coatings obtained by using low temperature CVD on catalytic conversion of model exhaust gas mixture are shown that the 1-2% of Re in catalytic system and if exhaust gas has temperature as 600 °C that is sufficient for 90% of conversion. It is established that the catalyst is not poisoning by sulfur.

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

Список публікацій здобувача

1. **Iziumskiy M.**, Polymetallic Copper-Rhenium Composite Material / **M. Iziumskiy**, 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. **Ізюмський М. С.**, Термічна деструкція та цис-транс ізомеризація кластерних цис-тетрахлороди- μ -пропіонатів диренію(III) з аксіальними замісниками / **М. С. Ізюмський**, 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. **Ізюмський М. С.**, Визначення стандартної ентальпії утворення дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) / **М. С. Ізюмський**, 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., **Ізюмський 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. Северодонецьк, 6-7 квітня 2012 р.). – Северодонецьк, 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. **Iziumskyi M. S.**, Polymetallic copper-rhenium composite material / **M. S. Iziumskyi**, 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. Стендова доповідь.

5. Melnik S. G., New substances for gas-phase deposition of rhenium coatings / S. G. Melnik, **M. S. Iziumskyi**, 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. Стендова доповідь.

7. **Iziumskyi M.**, Thermal properties of cis-tetrachlorodi- μ -propionatodirhenium(III) with DMFA, Py and H₂O axial ligands / **M. Iziumskyi**, 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- μ -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- μ -пропионата дирения(III) с аксиальными лигандами ДМФА / **М. С. Ізюмський**, 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- μ -пропионата дирения(III) с аксиальными лигандами ДМАА / **М. С. Ізюмський**, 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18	
ВСТУП	19	
РОЗДІЛ 1	ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	26
1.1	Синтез, властивості та класифікація хлорокарбоксилатів диренію(III)	26
1.2	Термічна деструкція координаційних сполук ренію	29
1.3	Осадження ренієвих покриттів з газової фази	31
1.4	Області використання ренію	36
1.5	Висновки до розділу 1	40
РОЗДІЛ 2	ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	42
2.1	Реактиви, кваліфікація, очистка	42
2.2	Синтези вихідних та проміжних сполук ренію	42
2.3	Матеріали та методи дослідження	48
2.4	Висновки до розділу 2	50
РОЗДІЛ 3	ПРОЦЕСИ ТЕРМОРОЗКЛАДУ КЛАСТЕРНИХ ХЛОРОКАРБОКСИЛАТНИХ СПОЛУК ДИРЕНІЮ(III)	51
3.1	Термічна поведінка кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) різних структурних типів	51
3.1.1	Термічна поведінка цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками H ₂ O	52
3.1.2	Термічна поведінка цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) з аксіальними	57

	замісниками ДМФА	
3.1.3	Термічна поведінка цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМАА	61
3.1.4	Термічна поведінка цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками Ру	66
3.1.5	Термічна поведінка дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію(III)	70
3.1.6	Термічна поведінка транс-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III)	74
3.2	Висновки до розділу 3	82
РОЗДІЛ 4	ОДЕРЖАННЯ РЕНІЄВИХ ПОКРИТТІВ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ МЕТОДОМ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАДЖЕННЯ	84
4.1	Принцип роботи лабораторної реакторної установки направленої дії для низькотемпературної газофазної металізації та методика одержання металічних ренієвих покриттів і металокомпозитів	85
4.2	Метод газофазного нанесення покриттів металічного ренію та їх фізико-хімічне дослідження	87
4.3	Каталітичний допал модельної суміші вихлопних газів	93
4.4	Доведення радикального маршруту термодеструкції цис-[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (DMAA) ₂] та транс-[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂]	98
4.5	Висновки до розділу 4	106

ЗАКЛЮЧЕННЯ	108
ВИСНОВКИ	110
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	112
ДОДАТОК А КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(DMFA)₂]	133
ДОДАТОК Б КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(DMAA)₂]	144
ДОДАТОК В МІКРОФОТОГРАФІЇ ПОВЕРХНІ РЕНІЄВОГО ПОКРИТТЯ	151
ДОДАТОК Г Список публікацій здобувача	152

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

CVD	Хімічне осадження з газової фази
M	Метал
MOС	Металоорганічна сполука
ДТА	Диференційно-термічний аналіз
ЕСП	Електронні спектри поглинання
РФА	Рентгенофазовий аналіз
L	Ліганд
R	Органічний радикал
Pу	Піридин
DMCO	Диметилсульфоксид
Hfac	Біс-гексафлуороацетілацетон
Vtms	Вінілтриметилсилан
Acac	Ацетилацетон
Hal	Галоген
PZE	Рідкісноземельні елементи
ІПС	Ізопропіловий спирт
Et	Етил
DMFA	N,N-диметилформамід
DMAA	Диметилацетамід
Me	Метил
ЕСП	Електронний спектр поглинання
TGA	Термогравіметричний аналіз
UV	Ультрафіолетовий
IR	Інфрачервоний

ВСТУП

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 в 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 – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ та L – H_2O ; 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-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂].

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-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(L)₂]; [Re₂Cl₂(RCOO)₄]; транс-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C та L – H₂O; 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 отриманих результатів

1) Розроблено вдосконалену методику синтезу тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III), що дало змогу збільшити вихід [Re₂Cl₂((CH₃)₃CCOO)₄] до кількісного 99%. Для інших представників дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію(III) (з екваторіальними лігандами C₂H₅COO-; C₃H₇COO- та (CH₃)₂CHCOO-) застосування вдосконаленого методу синтезу дало змогу підвищити їх вихід до 95%.

2) Проведений термохімічний аналіз процесів термодеструкції низки представників трьох структурних типів: цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(L)₂]; [Re₂Cl₂(RCOO)₄]; транс-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C та L – H₂O; ДМФА; ДМАА; Ру на повітрі, показав що: а) терморозклад цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(L)₂] супроводжується ступінчатим

відщепленням лігандів H_2O , ДМФА та ДМАА з утворенням термічно-стабільних цис- $[Re_2Cl_4(RCOO)_2]$ за помірно високих температур ($250-280^\circ C$) та без можливості утворення металічного Re. У зв'язку з важкістю відщеплення ДМФА та ДМАА, у порівнянні з H_2O , що пов'язано з їх донорністю за Гутманом, поетапне відщеплення доведено кінетично, шляхом визначення уявної енергії активації неізотермічними методами:

I) цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2(ДМФА)_2] \downarrow \rightarrow$ цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2(ДМФА)] \downarrow +$ ДМФА \uparrow , $E_A(ДМФА)=19,8-28,4$ кДж \times моль $^{-1}$;

II) цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2(ДМФА)] \downarrow \rightarrow$ цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2] \downarrow +$ ДМФА \uparrow , $E_{A2}(ДМФА)=12,9-18,7$ кДж \times моль $^{-1}$

та

I) цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2(ДМАА)_2] \downarrow \rightarrow$ цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2(ДМАА)] \downarrow +$ ДМАА \uparrow , $E_A(ДМАА)=15,9-57,7$ кДж \times моль $^{-1}$;

II) цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2(ДМАА)] \downarrow \rightarrow$ цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2] \downarrow +$ ДМАА \uparrow , $E_{A2}(ДМАА)=11,1-30,2$ кДж \times моль $^{-1}$; б) терморозклад $[Re_2Cl_2(RCOO)_4]$; транс- $[Re_2Cl_4(RCOO)_2]$ та цис- $[Re_2Cl_4(RCOO)_2(Py)_2]$ супроводжується окисненням з утворенням легких продуктів без утворення металічного ренію. В атмосфері інертного газу всі представники кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III), окрім цис- $[Re_2Cl_4(RCOO)_2(Py)_2]$, утворюють легкі 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 $500^\circ C$ 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 транс-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂] взаємодією вільних радикалів, з металічними дзеркалами Cu і Pb. Природою реакцій утворення ренієвих металокомпозитів Cu-Re і Pb-Re є газозфазна 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 SO₂ і CO до 50%.

Практичне значення одержаних результатів.

1) Розроблена модифікована методика синтезу з підвищеним виходом цільових біядерних дихлотетра-μ-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 транс-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)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 своєму шкільному вчителю хімії В. А. Корецькому за безкорисливе та ефективне 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» (Сєверодонецьк, 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.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Синтез, властивості та класифікація хлорокарбоксилатів диренію(III)

Представники перших карбоксилатних сполук ренію були синтезовані вітчизняними вченими А.С. Котельниковою та В.Г. Тронєвим в 1958 році і з 1963 року ці сполуки почали називатися біядерними карбоксилатами із зв'язком метал-метал [1-3]. Почверний зв'язок між атомами Ренію в кластерних сполуках було доведено квантово-хімічними розрахунками, які провели американські вчені Cotton, Mortola та ін. [4-8].

На даний час відомо п'ять структурних типів кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III): дигалогенотетра- μ -карбоксилати, тригалогенотри- μ -карбоксилати, цис-тетрагалогеноди- μ -карбоксилати, транс-тетрагалогеноди- μ -карбоксилати та тетра-*n*-бутиламоній октагалогенодиренат(III), які схематично зображені на Рисунку 1.1. Структурні конфігурації доведені рентгеноструктурними аналізами наведеними у посиланнях [9, 10-20].

Дихлоротетра- μ -карбоксилати диренію(III) були синтезовані Таґа та Wilkinson в 1963 році шляхом взаємодії реній трихлориду з сумішшю карбонової кислоти та її ангідриду при нагріванні на протязі декількох днів [21]. У 1964 році А.С. Котельникова та Г.А. Віноградова синтезували дихлоротетра- μ -ацетат диренію(III) автоклавною методикою [22]. Сполуки складу $Re_2(RCOO)_4X_2$ стійкі довгий час на повітрі, не взаємодіють з розведеними мінеральними кислотами; з гарячими лугами взаємодіють з утворенням реній(IV) діоксиду. Розчинність дихлоротетра- μ -форміату та дихлоротетра- μ -ацетату диренію(III) в полярних органічних розчинниках дуже низька, але зі збільшенням радикалу R в карбоксилатному залишку починаючи з $R=C_2H_5$ розчинність збільшується і такі сполуки можна

перекристалізувати з хлороформу та ацетону. Вперше структура такого типу сполук встановлена на прикладі $\text{Re}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$ у 1968 році [10]. Існує декілька методик синтезу цього класу сполук і вони описані в літературі [22, 23-26], але вихід основної речовини за цими методиками становить всього від 38 до 70% та в методиках використовують автоклави і водень під тиском.

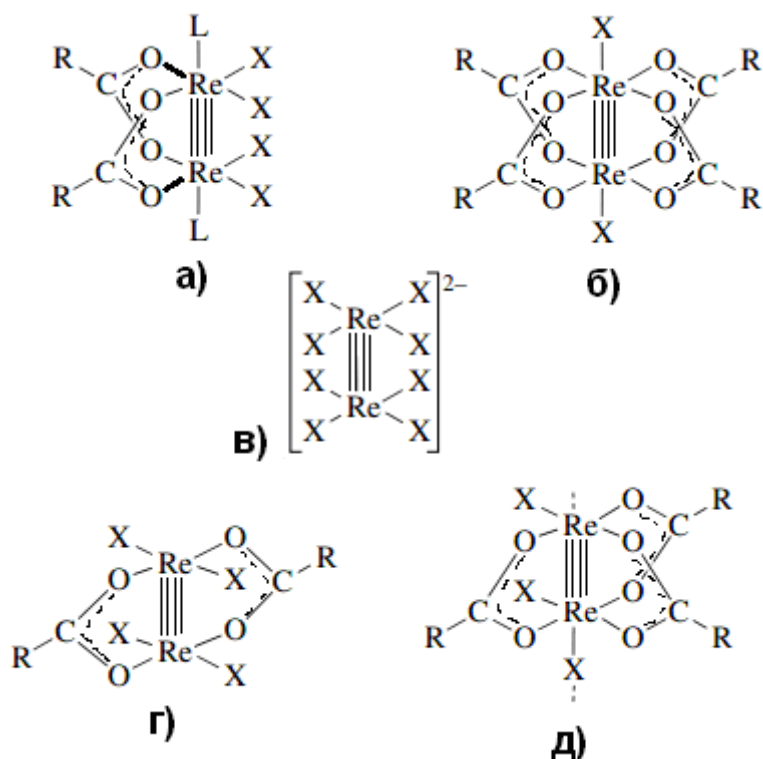


Рисунок 1.1 – Структурні типи кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III). а) - цис-тетрагалогеноди- μ -карбоксилати; б) - дигалогенотетра- μ -карбоксилати; в) - октагалогенодиренат(III) аніон; г) - транс-тетрагалогеноди- μ -карбоксилати; д) - тригалогенотри- μ -карбоксилати.

Про кластерні три- μ -карбоксилати диренію(III) в літературі даних дуже мало навіть сьогодні. Вперше повідомлення про синтез таких сполук з'явилося в 1964 році [22]. При нагріванні $[\text{Re}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ в оцтовій кислоті було одержано фіолетову сполуку, яка за даними елементного аналізу була записана як $\text{Re}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аналогічна сполука була одержана іншими авторами у 1967 році [27], які також на базі елементного аналізу вивели формулу $\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{H}_2\text{O}$. Пізніше дослідження О.В.

Штеменка показали відсутність води в молекулах таких сполук [28, 29]. Рентгеноструктурне дослідження три- μ -бутират диренію(III) $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]\text{ReO}_4$, яке проведене у 1969 році, показало що кристали цієї сполуки побудовані з ланцюжків димерних груп $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]^+$ та міжмолекулярних містків із перренатних груп ReO_4^- [30]. Пізніше у 1979 році було заявлено в літературі про подібні сполуки трихлоротри- μ -форміат диренію(III) $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{HCOO})_3$ та трихлоротри- μ -півалат диренію(III) $\text{Re}_2\text{Cl}_3((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3$ [31-33]. Трихлоротри- μ -ацетат диренію(III) $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3$ було одержано взаємодією транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ з оцтовою кислотою [9]. Фізико-хімічні властивості відомих трикарбоксилатів диренію(III) в літературі відсутні.

Кластерні цис-тетрагалогеноди- μ -карбоксилати диренію(III) вперше синтезовані у 1958 році А.С. Котельніковою [1]. Комплекси складу $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2\text{L}_2$ досліджені рентгеноструктурним методом [11, 20, 34-37] з аксіальними замісниками $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$; ДМФА; ДМСО; ТФФО мають цис-конфігурацію і заперечують висновки Коттона про транс-структуру такого класу сполук [27]. Методика синтезу такого класу сполук (хлороацетатних та хлороформіатних карбоксилатів) базується на взаємодії амонійної солі октахлородиренату, у середовищі диметилкетону, з відповідною карбоною кислотою [2]. Усі сполуки добре розчинні в полярних органічних розчинниках, в водних розчинах кислот та воді. У лугах цис-тетрагалогеноди- μ -карбоксилати диренію(III) гідролізуються, а водні розчини стабільні недовгий час.

Вперше кластерні транс-тетрагалогеноди- μ -карбоксилати диренію(III) у літературі з'явилися у 1969 році [38]. Відмінність транс-карбоксилатів від цис-будови заключається у відсутності аксіальних замісників, які по висновкам з літератури [2] стабілізують цис-конфігурацію. Також цікавим є одержання транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$ через термічний розклад цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ та $\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$ відповідно, а одержані сполуки мають властивість леткості та стабільні в

газовій фазі [28, 33]. На сьогодні відомо більше трьохсот різноманітних карбоксилатів диренію(III), переважна більшість яких синтезована на кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ УДХТУ під керівництвом завідувача кафедри, д.х.н., проф. Штеменка О. В.

1.2 Термічна деструкція координаційних сполук ренію

Вивчення процесів термічної деструкції неорганічних та металоорганічних сполук (МОС) несе як наукове так і прикладне значення, саме тому приваблюють до себе все більшу увагу.

Термографічний метод (метод диференційного термічного аналізу (ДТА)) досі залишається достатньо інформативним, поряд з іншими методами вивчення, при дослідженні процесів терморозкладу МОС та координаційних сполук, особливо при встановленні температурних інтервалів ступінчатих перетворень. Також відбулося зближення понять МОС і координаційні сполуки перехідних металів. Так, під поняттям металоорганічні сполуки розуміють органічні сполуки, які мають у складі своїх молекул зв'язки метал-Карбон і метал-елемент-Карбон, де елемент – це Оксиген, Нітроген, Сульфур та ін. [39].

Дані отримані за допомогою диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів далі використовуються у методі ізотермічних витримок, який у поєднанні з даними елементного аналізу, електронними спектрами поглинання (ЕСП), рентгенофазового аналізу (РФА) дозволяють достатньо детально вивчити процес терморозкладу. Дослідження механізму термічної деструкції координаційних сполук іноді дозволяє зафіксувати утворення, а потім і виділення в індивідуальному вигляді сполуки, синтез котрих звичайними методами пов'язаний з великими труднощами.

Майже півстоліття тому можливість існування міцних зв'язків метал-метал (М-М) між атомами перехідних важких елементів (наприклад, Re, Mo, Tc, Pt, Rh, Ru, Cr, W, Fe та ін.) вважалась мало імовірною. За твердженнями

Коттона, кластери з атомів металу можна визначити, як групу, котра містить кінцеве число атомів металу, які утримуються, зв'язками утвореними безпосередньо між атомами металів, але з таким кластером можуть бути зв'язані і деякі атоми неметалів. Вважається, що утворення міцних зв'язків М-М з відстанями від 2,1 до 2,9 Å найбільш характерно для перехідних металів VI, VII та VIII груп, тобто в тих випадках, коли число електронів атому металу достатньо для утворення разом зі зв'язками М-L (де L – ліганд) і зв'язку М-М, але не настільки велике, щоб всі зв'язувальні орбіталі виявились заповненими електронними парами, без участі електронів інших атомів металу. Елементи які мають більше число електронів (Pd, Pt, Os) здатні утворювати слабкі зв'язки М-М (2,9-3,2 Å), наприклад солі Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ [5, 40].

Навіть зараз не дивлячись на те, як давно відкрито комплекси кластерного типу, існує небагаточисельна кількість робіт з даними по термодеструкції таких сполук для отримання покриттів, надчистих металів і сплавів, особливо це стосується рідкісних тугоплавких металів і окремо ренію. У роботах А.С. Котельнікової та О.В. Штеменка [41-43] наведені приклади досліджень термічної деструкції кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III). Важливо відзначити роботу О.В. Штеменка присвячену термодинамічному дослідженню процесу цис-транс ізомеризації ацетатних карбоксилатів диренію(III) [42]. З цих робіт стало відомо, що при нагріванні в інертній атмосфері біядерні кластерні дигалогенотетракарбоксилати ренію(III) розкладаються з утворенням легких транс-карбоксилатів, а для галогеноацетатних було також визначено ентальпію цис-транс ізомеризації.

Процеси які протікають в ідеальних ізотермічних умовах зручні для математичної інтерпретації результатів і здаються легко досяжні експериментально. Якщо температура процесу змінюється програмно і являє собою монотонну функцію часу, то одержана термоаналітична (ТА) крива перекриває цілий інтервал температур досліджуваної реакції. Такий підхід має переваги, так як єдина ТА-крива замінює серію ізотермічних кривих.

Також при проведенні ізотермічних вимірювань виникає невизначеність знаходження моменту початку реакції, так як важко встановити, досяг зразок необхідної робочої температури або ні [44].

1.3 Осадження ренієвих покриттів з газової фази

Існує багато методів одержання металічних покриттів. Найбільш поширеним методом є електрохімічне осадження металів. Широко поширений електрохімічний спосіб має ряд істотних недоліків, які обмежують його застосування. До них відносяться: енерговитратність, нерівномірність розподілу покриття на деталях складного профілю, труднощі при нанесенні покриття на вузли, елементи яких виготовлені з різних металів і неметалів, важкість створення вихідних сумішей заданого складу для осадження сплавів, це пояснюється протіканням реакцій в електроліті до настання рівноваги, крім того, вибір вихідної сполуки визначається її розчинністю в солі-розчиннику. Хімічний спосіб нанесення покриттів позбавлений вказаних недоліків, але електрохімічний має перевагу перед газофазним – можливість контролю хімічної реакції накладанням електричного поля [45]. Швидкість одержання покриттів карбонільним методом у 20 разів вища, ніж гальванічним. Плівки виходять менш пористі, що дуже важливо з точки зору захисту виробів в агресивних середовищах.

Відкритий у 1888р. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (тетракарбоніл нікелю) поклав початок досліджень карбонільних сполук [46]. А в 1889р. Монд виявив, що при пропусканні газоподібного $\text{Ni}(\text{CO})_4$ крізь скляну трубку при кімнатній температурі (для подальшої його конденсації в холодильнику) вся її внутрішня поверхня вкривалася дзеркальною плівкою чистого нікелю. Так було відкрито явище газофазного розкладу карбонілів металів. Саме цей рік потрібно вважати роком народження нового методу хімічної металізації з газової фази – CVD-метода.

CVD-процес (англ. Chemical vapor deposition) – хімічний процес, який використовується для отримання високочистих твердих матеріалів [47-49]. Процес часто використовується в індустрії напівпровідників для створення тонких плівок. У типовому CVD-процесі, підкладка поміщається в пари одного або декількох речовин, які, вступаючи в реакцію і/або розкладаючись, виділяють на її поверхні необхідну речовину. Часто утворюється також газоподібний продукт реакції, що виноситься з камери з потоком газу. Серед усього різноманіття хімічних методів нанесення покриттів, метод осадження металів з газової фази є одним з найбільш перспективних завдяки можливості регулювання як самого процесу нанесення так і складу утворених покриттів. Різні види CVD широко використовуються і часто згадуються в літературі [50]. Процеси розрізняються за способами запуску хімічних реакцій і за умовами перебігу процесу.

Аналізуючи розмаїття видів хімічної газофазної металізації, було висунуто вимоги до сполук які можливо застосовувати у методах CVD [48].

Основні вимоги до вихідних речовин у CVD-методі:

- достатньо висока летючість за низьких температур CVD-процесу;
- стабільність у газоподібному стані до температур терморозкладу;
- здатність утворювати високу концентрацію біля підкладки.

Вимоги до продуктів розкладу летких металовмісних сполук:

- газоподібний стан;
 - легкість і швидкість виведення із зони проведення терморозкладу;
 - не вступати в побічні реакції з підкладкою і покриттям;
- якомога менша токсичність при викиді в атмосферу.

Зі сполук ренію, які знайшли застосування у CVD-методі, широко популярними є карбоніли та галогеніди.

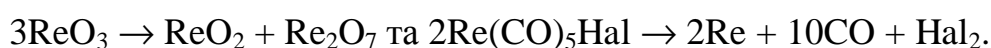
Для отримання покриттів, сплавів, надчистих порошків на основі ренію застосовують в основному сполуки, які можуть при відносно невисоких температурах виділяти метал у вигляді плівки, порошку та сплаву – це галогеніди, оксогалогеніди, оксиди і карбоніли ренію. Важливою умовою при

терморозкладі летких сполук є швидке видалення газоподібних продуктів. Якщо не видаляти леткі продукти, то це збільшить ймовірність протікання зворотних і небажаних побічних реакцій, які призводять до погіршення характеристик покриття. У літературі навіть сьогодні описано обмежену кількість сполук ренію для одержання плівок і покриттів.

Отримано на склі, кварці і молібдені покриття з пари ReO_3 шляхом відновлення ReO_3 воднем у суміші з азотом. Азот подається з більшою швидкістю ніж водень для уникнення відновлення ReO_3 в ампулі у якій він вміщується в трубчатий реактор. Виділення металічного ренію відбувається при $500\text{-}600^\circ\text{C}$ на поверхні реактору. Товщина шару покриття лінійно залежить від часу. Покриття стійке за температури 100°C на протязі 8 годин. На покриття отримане таким методом не діють вода, сульфатна, хлоридна та фторидна кислоти, органічні реагенти. Вважалось [46] що для одержання ренієвих покриттів найбільш ефективним є спосіб осадження ренію при терморозкладі реній(VI) оксотетрахлориду (ReOCl_4) розроблений професором Зелікманом О.І. [51, 52]. Проте, метод синтезу ReOCl_4 у чистому вигляді дуже працевмісний, включає операції фракційної дистиляції в атмосфері азоту [52], а практичний вихід сполуки складає приблизно 44% за ренієм. Термічний розклад ReOCl_4 супроводжується диспропорціонуванням при високих температурах ($1200\text{-}1300^\circ\text{C}$) на металічний реній, ReO_3Cl та Cl_2 . Таким чином, істотними недоліками цього методу є висока температура проведення терморозкладу і пов'язана з цим неможливість нанесення ренієвого покриття на більшість неметалічних матеріалів. Крім того в процесі використовується тільки частина вихідної сполуки внаслідок утворення побічних продуктів реакції стійких до 2000°C .

Найбільш повно дослідженим методом одержання ренієвих покриттів є метод терморозкладу пари декакарбонілу диренію ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$). Особливістю терморозкладу карбонільних похідних ренію, є карбонізація металу-підкладки (у ренію немає схильності до утворення карбідних сполук, якщо процеси термодеструкції йдуть за температур і тиску нижче 2000 K та 1 ГПа

[53, 54]), що призводить до крихкості виробу. Для нейтралізації шкідливої дії карбону на метал-підкладку, процес одержання покриття з карбонілу рекомендують проводити в умовах вакуумної відкачки, слабкому піддуванні водню і пари води [55], або при підвищеній температурі підкладки (750-800°С) [56-58]). При цьому рівновага побічної реакції Белла-Будуара $2\text{CO} + \text{C} + \text{CO}_2$ зміщується вліво. Для нанесення металічного покриття шляхом розкладу декакарбонілів Re і Tc у вакуумі, Сиркін В.Г. [48, 55, 56] рекомендує наступні температурні режими процесу: для $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 70-110°С (джерело пари), 400-600°С (підкладка); для $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ 50-60°С (джерело пари), 400-500°С (підкладка). ReCl_5 за температури 200°С розкладається на ReCl_3 та вільний хлор. Терморозклад ReO_3 та $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Hal}$ за температур 300-400°С в інертній атмосфері йде за реакціями:



За температури 600°С розкладаються ReCl_3 , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ та ReBr_3 :



В таблиці 1.1 наведені технологічні параметри процесів одержання ренієвих покриттів методом газозфазного CVD-осадження з найбільш придатних для цього летких сполук ренію.

Таблиця 1.1 – Технологічні параметри для проведення CVD-осадження

Сполуки ренію	Температура нагріву, °С		Матеріал підкладки	Атмосфера в реакторі	Література
	Речовини	Підкладки			
ReCl_3	350	1100-1900	Mo, Ta, Nb, W	вакуум, Ar	[1, 59, 29]
ReCl_5	400-500	700-1200	W, Mo	вакуум, Ar	[1, 59]
ReCl_7	400-500	1000-1600	W	Вакуум	[1]
ReF_6	рідина	250-700	Cu, W	H_2	[2, 6, 60]
ReOCl_4	95	1200-1500	W, Mo	Ar	[59]
ReO_3	380	550-600	Mo, кварц	H_2 , $\text{N}_2 + \text{H}_2$	[29, 51-54, 56-59]
Re_2O_7	250-300	2000	W	$\text{N}_2 + \text{H}_2$	[29]
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	70-110	400-600	Cu, W, ситал	вакуум, H_2 , $\text{H}_2 + \text{Ar}$	[61-64]
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ X=Cl, Br, I	90-140	400	W	вакуум, $\text{H}_2 + \text{Ar}$	[65, 58, 66-69]

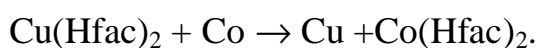
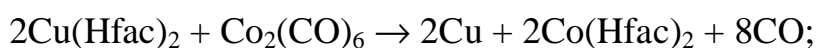
Реній високої чистоти можна одержати термічною дисоціацією галогенідів та оксигалогенідів ренію на нагрітих нитках W, Mo, Ta, Pt. Процес ведуть в потоці суміші N₂ та H₂ за температур 1000-2000°С [51].

Для отримання плівок марганцю використовується сполука циклопентадієнілмарганецьтрикарбоніл (ЦТМ), терморозклад якого йде за схемою:



з виділенням металічного марганцю і кількісним виділенням CO у вакуумі 5·10⁻²мм рт.ст. за температур 350-800°С [70-72]. При відновленні таких комплексів марганцю у потоці водню утворюється пірофорна плівка [57]. Синтез аналогічних комплексів ренію з циклопентадієнільними похідними має перспективне значення для розширення кількості речовин які можна застосувати для нанесення металічних плівок.

Одержано покриття зі сплаву Cu-Pd методом CVD за низького тиску, використовуючи паладій біс-гексафлуороацетілацетонат ([Pd(Hfac)₂]) та гексафлуороацетілацетонаткупрум(I)вінілтриметилсилан ([Hfac)Cu(I)(Vtms)]) в атмосфері водню за температур 100-200°С. Відновлення воднем відбувається з виділенням чистого металу і відновленої легкої органічної частини. Склад сплаву варіюється в діапазоні Cu_{99.5}Pd_{0.5} – Cu₈₀Pd₂₀ [73]. У роботі [74] досліджено терморозклад системи Cu(Hfac)₂ і Co₂(CO)₈ на гарячій підкладці з утворенням Cu-Co плівок. Реакції термодеструкції йдуть за двома схемами:



Для одержання каталітично-активних матеріалів важких металів використовують наступні сполуки: [Au(CH₃)₂(Acac)]; [Pt(Acac)₂]; [Pt(Hfac)₂]; [RhCl(CO)₂]₂; [Ru₃(CO)₁₂]; [H₂Os(CO)₄] [75]. У роботі [76] досліджено нанесення плівок металічної платини на Al₂O₃ з Pt(PF₃)₄ за температури 350°С; Pt(Acac)₂ та з Pt(CO)₂Cl₂ за температури 600°С в атмосфері водню.

В сучасній науковій літературі є багато інформації по одержанню різноманітних матеріалів, композитів та наночасток ренію методом газофазного хімічного осадження CVD [77-92].

На жаль у світовій літературі існує небагато даних щодо терморозкладу кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III). З вітчизняних робіт [41, 42, 93] стало відомо що, терморозклад ацетатних похідних цис-конфігурації протікає у три послідовні стадії з утворенням летких транс-карбоксилатів. Зовсім інакше протікає термоліз форміатних комплексів з утворенням карбонілгалогенідів ренію(I) [43]. Також початком термічних досліджень можна вважати роботу [93] присвячену визначенню теплоти процесу цис-транс ізомеризації.

При обробці перренату калію в присутності сполук, здатних одночасно до віддачі галогену та окисненню (CCl_4 , CO , CBr_4), отримують відповідний пентакарбонілгалогенід ренію(I). При 200 атм CO і $230-250^\circ\text{C}$. Замість CCl_4 можна застосовувати бромформ або йодоформ. На кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ УДХТУ було розроблено простий метод синтезу карбонілгалогенідів ренію(I), який полягає у відновленні калій перренату натрій гіпофосфітом у суміші галогеноводневої та мурашиної кислот за атмосферного тиску та при помірних температурах [94]. На повітрі за кімнатної температури всі пентакарбонілгалогеніди ренію(I) стійкі (більш стійкі ніж карбоніли шостої групи). Леткість пентакарбонілгалогенідів збільшується від хлориду до йодиду. Шляхом терморозкладу парів таких сполук можна вкривати ренієм різні вироби.

1.4 Области використання ренію

Зараз у XXI сторіччі науково-технічний прогрес неможливий без залучення у сферу виробництва найрізноманітніших матеріалів зі спеціальними властивостями та методів їх створення. Особливо важливу роль при отриманні такого класу матеріалів грають рідкісні і розсіяні

елементи, роботи з хімії яких вже більше ніж півсторіччя розгорнуті у Державних науково-дослідних інститутах хімії та технології елементоорганічних сполук, в лабораторіях США і Європи [9, 95-101]. В ході цих робіт отримано результати по різним класам сполук ренію, синтезовано багато нових сполук, вивчено деякі перетворення в таких системах, досліджені будова і їх фізико-хімічні властивості. Практично за півсторіччя була створена хімія рідкісних, розсіяних і трансуранових елементів. На той час серед інших елементів залишених без належної наукової уваги залишався також і реній, але на сьогодні отримана величезна кількість наукоємних даних по хімії елемента під номером 75.

Унікальні властивості самого розсіяного елемента (кларк ренію складає $7 \cdot 10^{-8}\%$ [102]) обумовили інтерес до нього зі сторони авіакосмічної та нафтопереробної промисловості. Реній займає друге місце після вольфраму за температурою плавлення, а також четверте за густиною після осмію, іридію та платини.

Чистий метал пластичний за кімнатної температури, але внаслідок високого модуля пружності після обробки твердість ренію через наклеп сильно зростає. Для відновлення пластичності його відпалюють в атмосфері водню, інертному газі або вакуумі. Реній витримує багатократні цикли нагрівання та охолодження без втрати міцності. Його міцність до 1200°C вища, ніж у вольфраму, і значно перевищує міцність молібдену. Питомий електроопір ренію майже у чотири рази більший ніж у вольфраму і молібдену. Реній єдиний з усіх тугоплавких металів V-VII груп має гексагональні щільноупаковані ґрати, на відміну від інших які мають кубічні об'ємцентричні, що в свою чергу пояснює те, що реній має більш високі пружність, міцність і пластичність, ніж молібден і вольфрам. Фізичні властивості ренію відомі дуже давно і наведені у літературі [103-106].

За кімнатної температури реній стійкий на повітрі, окиснення починається при температурі вище 300°C з утворенням Re_2O_7 , який при цьому сублімується. З воднем, азотом і вуглецем компактний реній не реагує

аж до температури плавлення, але порошкоподібний метал сильно адсорбує водень [107]. Також китайськими вченими у 2010 році доведено можливість утворення карбіду ренію Re_2C з елементів за високих тиску та температури [53].

В основному застосування чистого металічного ренію направлено на використання його як каталізатору. Величезна робота з вивчення каталітичної активності ренію належить вченим М.А. Ряшенцевій, Х.М. Міначеву та ін. [96-100]. Реній і його сполуки використовуються як каталізатори при окисненні аміаку і метану, при гідруванні етилену в етан, при дегідруванні спиртів для отримання альдегідів та кетонів, при відновленні суміші вуглецю і водню до метану, в процесі утворення сірчаного ангідриду із сульфур(IV) оксиду, при гідруванні ненасичених вуглеводнів у виробництві антидетонаторів, при дегідруванні в процесі отримання хлороформу і це далеко неповний перелік використання ренію в каталізі. Найефективнішим каталізатором є чистий порошкоподібний реній, який має властивість поглинати значні кількості водню й інших газів [108]. Були вивчені властивості нових на той час реній-платинових каталізаторів для нафтохімічної промисловості. Використання таких каталізаторів заощаджує платину, збільшує продуктивність ряду процесів на 40-55%, строк роботи такого каталізатору зростає в 3-6 разів, збільшується октанове число бензину до 102-105 одиниць. Реній-платинові каталізаторні системи майже вдвічі більш ефективніше чисто платинових і використовуються у теперішній час [101, 109]. Промислова експлуатація платиноолов'яних каталізаторів в нафтопереробній галузі показала їх значно меншу стійкість у порівнянні з платиноренієвими. Зносостійкість платині надає добавка ренію (до 60%), не знижуючи її антикорозійних властивостей [109, 110]. Добавка ренію до хрому, молібдену та вольфраму покращує їх пластичні властивості, на основі цього було відкрито явище назване «ренієвим ефектом» [111].

Перше промислове виробництво ренію засновано у Німеччині на Мансфельдському комбінаті, річна продуктивність якого в перерахунку на

перренат калію ($KReO_4$) складала 120 кг. У 1940 році світове виробництво ренію склало близько 400 кг. В СРСР роботи по одержанню ренію почались з 1932 року і промислове виробництво налагодилось у 1948 році із молібденового концентрату. З 1942 по 1965 роки в закордонних країнах було одержано не більше 4,6 т ренію [112], який йшов на виготовлення термопар і електронного обладнання. Так названий «ренієвий бум» 1970-х років був пов'язаний з використанням ренію в платиноренієвих каталізаторах для одержання високоякісних бензинів. До 1981 р. загальне світове виробництво ренію збільшилось до 13-15 т, у великих об'ємах реній знадобився для авіакосмічної промисловості, в тому числі для військових цілей. Реній як компонент суперсплавів (в основному нікелевих) у величезних кількостях почали застосовувати для виготовлення деталей реактивних і турбореактивних двигунів.

Крім використання компактного ренію, слід віддати належне його використанню у вигляді покриттів та плівок. Унікальні фізико-хімічні і механічні властивості W-Re-сплавів і покриттів на їх основі дозволяють покращити параметри ряду електровакуумних приладів, підвищити їх точність та надійність. Але широке застосування покриттів із W-Re-сплавів стримується недостатнім розвитком методів та технологій їх отримання. W-Re сплави широко застосовують у якості деталей електровакуумних приладів (різного виду нагрівачі, прямоканальні і оксидні катоди), де використовується їх жароміцність і формостійкість за високотемпературних циклічних навантаженнях, високий омичний опір і невеликий коефіцієнт термічного розширення, висока міцність і пластичність, добрі технологічні якості [113, 114]. Одержання ренію газофазним методом у вигляді покриттів на деяких конструкційних матеріалах дозволяє зменшити масу і вартість окремих вузлів конструкцій. Також термічне газофазне одержання металічних плівок ренію дозволяє наносити їх на внутрішні поверхні складних виробів [115]. Для виготовлення теплозахисних екранів апаратів, які повертаються з космосу в атмосферу Землі, використовується сплав

танталу з 2,5% Re і 8% W [111, 116]. Ресурс роботи волосків розжарення з W-Re-сплавів у 9 разів більше, ніж з чистого вольфраму [117]. Авторами [118, 119] було зроблено висновок щодо застосування W-Re-сплавів або покриттів з них у якості конструкційних матеріалів для відповідальних деталей приладів точної механіки. Реній – перспективний конструкційний матеріал для оболонок тепловиділяючих елементів і деталей атомних реакторів, які працюють за температур від 1650 до 3000°С, а також фільтр, які використовуються у скляній промисловості. Ізотопи отримані штучно ^{186}Re ($T_{1/2}=88,9$ год.) та ^{188}Re ($T_{1/2}=16,7$ год.) – ізотопні індикатори, для діагностики в медицині і завдяки високій енергії β -випромінювання, в радіотерапії [111, 120].

Таким чином, в результаті багаточисельних дослідницьких робіт за весь період від початку промислового виробництва до нашого часу дуже розширилися галузі використання ренію і продовжують розширюватися. В даному літературному огляді не змогли знайти відображення абсолютно всі властивості і сфери застосування ренію, але навіть цей короткий літературний огляд вже дозволяє вважати реній металом високих і стратегічних технологій для ряду матеріалів з особливими фізико-хімічними властивостями, які необхідні сучасній техніці. Хоча галузі використання ренію все ще залишаються обмеженими у зв'язку малого об'єму виробництва, це пов'язано з мізерним розповсюдженням, відсутністю новітніх способів і технологій одержання високочистого металічного ренію у вигляді порошку, покриттів та сплавів різного призначення.

1.5 Висновки до розділу 1

В розділі розглянуто різноманітні координаційні сполуки ренію(III), їх структурні типи, методи одержання та їх фізико-хімічні властивості.

Згідно проведеного аналізу літературних даних, показано, що біядерні галогенокарбоксилати ренію(III) доступні в плані простоти та безпеки

синтезу, вмісту ренію (більше 50% мас.), термостабільності і тому являються більш придатними для відносно низькотемпературної металізації ренієм. Навідміну від галогенокарбоксилатів інші сполуки ренію володіють малою хімічною стійкістю на повітрі та по відношенню до вологи, деякі сполуки чутливі до дії світла ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$), високотоксичні (ReF_6), синтез цих сполук важкий в апаратурному оформленні через участь агресивних високотоксичних газів (хлор, фтор, карбон(II) монооксид та кисень), також у більшості випадків цільовий продукт реакції потребує додаткових операцій виділення та очищення.

На жаль зараз залишаються маловідомими способи нанесення ренієвих покриттів терморозкладом сполук ренію у розчинах. Потрібно також відмітити, що в літературі практично відсутні термохімічні характеристики кластерних карбоксилатних сполук диренію(III) і особливо кінетичні параметри реакцій їх термічної деструкції. Порівняно мала вивченість хімії та технології елементу привело нас до виконання цієї роботи і визначила її актуальність. Таким чином, здатність до терморозкладу летких комплексів перехідних металів, в даному випадку ренію, з утворенням надчистого металу, ставить перед хіміками-дослідниками задачу дослідження процесів формування якісних покриттів шляхом терморозкладу придатних сполук.

В задачі нашого дослідження увійшли удосконалення синтезу і вивчення параметрів термічної деструкції нових класів координаційних сполук ренію з почверним зв'язком метал-метал, а саме кластерних хлорокарбоксилатних сполук диренію(III), які можуть бути вихідними сполуками для одержання ренієвих покриттів, металокомпозиційних матеріалів, металу високої чистоти та каталізаторів допалу вихлопних газів. Також поставлено ще одне не менш важливе та актуальне завдання, яке ми спробували реалізувати в цій роботі, а саме, дослідити можливість одержання газофазним методом із кластерних сполук диренію(III) нанорозмірних часток металу і провести їх фізико-хімічне дослідження.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Реактиви, кваліфікація, очистка

Для проведення експериментів використовувались комерційні реактиви кваліфікації «х.ч.» та «ч.д.а.»:

HCl – хлоридна (соляна) кислота	ДМФА – диметилформахід
H₂SO₄ – сірчана (сульфатна) кислота	CH₃Cl – хлороформ
H₃PO₄ – ортофосфатна кислота	CH₃CN – ацетонітрил
HNO₃ – нітратна кислота	AgNO₃ – аргентум нітрат
KReO₄ – калій перренат	NBu₄Br – тетра- <i>n</i> -бутиламоній
ІПС – ізо-пропіловий спирт	бромід
Хлорангідрид бензойної кислоти	Пропіонова кислота
EtOH – етанол	Бутанова кислота
NH₄Cl – амоній хлорид	Ізо-бутанова кислота
ДМСО – диметилсульфоксид	Півалева (триметилоцтова) кислота
Py – піридин	ДМАА – диметилацетамід
MeOH – метанол	Бензиловий спирт
H₂O₂ – гідроген пероксид	1,2 – дихлоретан
SnCl₂ – станум(ІІ) хлорид	KSCN – калій роданід
NaOH – натрій гідроксид	Na₂S₂O₃ – натрій тіосульфат

Розчинники EtOH та MeOH очищували згідно зі стандартними методиками [121]. Інші реактиви використовували без додаткового очищення.

2.2 Синтези вихідних та проміжних сполук ренію

Для отримання цис-карбоксилатів диренію(ІІІ) використовують два методи: автоклавний та безавтоклавний [58, 122].

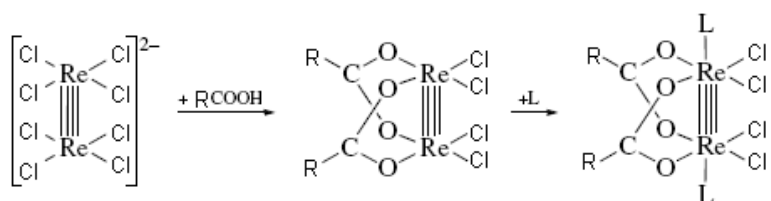
Автоклавний метод полягає у відновленні калій перренату воднем у суміші галогенідної та карбонової кислот за високих температур та тисків [123]. Вказаний метод займає мало часу, але його недоліками є небезпечність високого тиску і використання водню, що вимагає застосування реакторів з великим запасом міцності і потребує суворого дотримання параметрів процесу і, як наслідок, застосування спеціальних контрольних-вимірних 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 [124]. Автоклавна методика синтезу зазвичай використовується та є зручною для синтезу одразу великих кількостей кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III).

Вихідну сполуку тетра-*n*-бутиламоній октахлоридиренат(III) ((N(*n*-C₄H₉)₄)₂[Re₂Cl₈]) отримували та аналізували за методиками [12, 13, 125-127]. Вихід складав 97% в перерахунку на реній. *Anal.* Розраховано для C₃₂H₇₂N₂Cl₈Re₂ (%): N, 2.45; Cl, 24.9; Re, 32.65. Встановлено: N, 2.5; Cl, 24.8; Re, 32.6. UV-vis (acetonitrile), ν , cm⁻¹: 14700, 20940, 23645, 27000, 28100, 32600, 39215.

Синтези та аналіз кластерних тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації загальної формули цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(L)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C; L – H₂O; ДМФА; ДМАА; Ру проводили за методиками [11, 60, 123, 124, 128, 129].

Перебіг реакції відбувається за загальною схемою:



Синтезовані цис-карбоксилати темно-синього кольору, стійкі на повітрі, добре розчинні в органічних розчинниках (Рисунок 2.1).

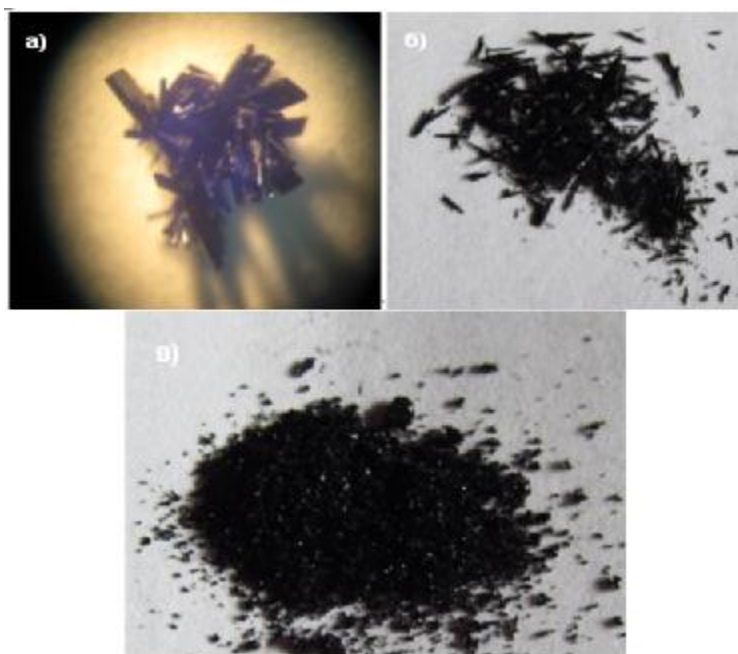
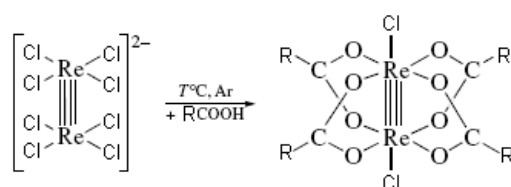


Рисунок 2.1 – Кристали кластерних тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації. а) - цис-[Re₂Cl₄((CH₃)₃CCOO)₂(ДМАА)₂]; б) - цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(ДМФА)₂]; в) - цис-[Re₂Cl₄((CH₃)₃CCOO)₂(ДМАА)₂].

Елементний та спектрофотометричний аналіз синтезованих координаційних сполук наведено у Таблиці 2.1.

Синтези та аналіз кластерних дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) загальної формули [Re₂Cl₂(RCOO)₄], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C проводили за стандартними методиками [13, 25, 26, 127, 130, 131].

Перебіг реакції відбувається за загальною схемою:



Отримані комплекси стійкі на повітрі, нерозчинні в органічних розчинниках (крім хлороформу та 1,2-дихлоретану) і не гідролізують у воді

(Рисунок 2.2). Аналітичні дані синтезованих комплексів структурного типу «китайський ліхтарик» наведено у Таблиці 2.1.

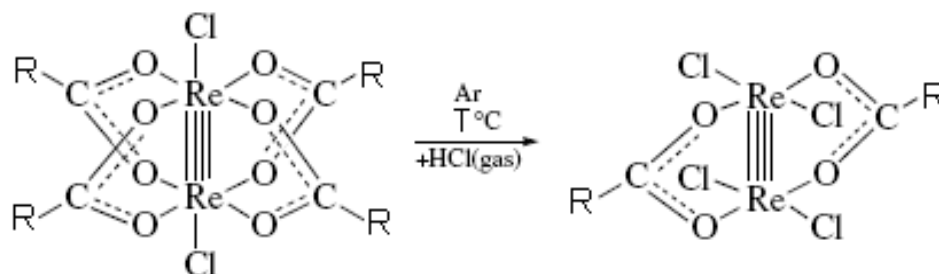


Рисунок 2.2 – Кристали $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4]$

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 $\approx 70-80\%$ чистої речовини [13, 25, 26, 127, 130-132], тому що були втрати речовин внаслідок їх високої розчинності у самих кислотах та при подальшому промиванні метанолом. Оскільки дихлоротетра- μ -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 $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ та найбільші розчинності для відповідних 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- μ -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- μ -карбоксилатів диренію(III) загальної формули (I) тетра-*n*-бутиламоній октахлородиренат(III) шляхом взаємодії тетра-*n*-бутиламоній

октахлоридиренату(III) у не менше ніж десятикратному надлишку відповідної кислоти, додають 5-7 об'ємів абсолютного метанолу, кип'ять 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.

Синтези та аналіз кластерних транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) загальної формули транс-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C проводили за методиками [18, 26, 28, 29, 124, 133]. Реакція протікає за загальною схемою:



На Рисунку 2.3 наведено фото транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III). Аналітичні дані синтезованих комплексів транс-конфігурації наведено у Таблиці 2.1.



Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд транс-[Re₂Cl₂(C₂H₅COO)₄]

Загальні дані елементного аналізу та електронних спектрів поглинання синтезованих сполук наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Зведена таблиця даних елементного аналізу та електронних спектрів поглинання синтезованих біядерних хлоркарбоксилатів ренію(III) різних структурних типів.

Синтезированный комплекс	Вміст елементу розрах. / встан., %			UV-vis, ν , cm^{-1}	Літ- ра
	Re	Cl	N		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$	53,5/53,4	20,4/20,3	-	15660,	11, 60, 123, 124, 128, 129
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2(\text{DMFA})_2$	46,17/46,0	17,6/17,0	3,47/3,5	21260,	
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2(\text{DMAA})_2$	44,62/44,5	17/16,5	3,36/3,3	31840,	
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2(\text{Py})_2$	45,5/45,4	17,3/17,4	3,42/3,3	39000	
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$	50,57/50,4	19,23/19,7	-	15750, 21250, 31500, 37200, 39250	
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}]_2(\text{DMFA})_2$	43,99/43,5	16,7/16,9	3,31/3,2		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}]_2(\text{DMAA})_2$	42,5/43,0	16,2/16,5	3,2/3,3		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}]_2(\text{Py})_2$	43,4/44,0	16,5/16,8	3,3/3,2		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$	50,6/51,3	19,23/19,6	-		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2(\text{DMFA})_2$	44/44,4	16,7/17,0	3,31/3,2		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2(\text{DMAA})_2$	42,5/43,1	16,2/16,5	3,2/3,4		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2(\text{Py})_2$	43,4/43,9	16,5/16,7	3,3/3,2		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$	49,5/50,7	18,87/19,4	-		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2(\text{DMFA})_2$	43,17/42,0	16,46/16,3	3,25/3,3		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2(\text{DMAA})_2$	41,8/41,0	15,94/16,1	3,14/3,3		
Цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2(\text{Py})_2$	42,58/42,6	16,24/16,3	3,2/3,5		
$\text{Re}_2\text{Cl}_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_4$	50,64/50,5	9,65/9,5	-	19920, 25000, 30420	13, 25, 26, 127, 130, 131
$\text{Re}_2\text{Cl}_2[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}]_4$	47,05/47,2	8,97/9,0	-	20160,	
$\text{Re}_2\text{Cl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_4$	47,05/46,8	8,97/8,8	-	25080, 30500	
$\text{Re}_2\text{Cl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_4$	46,58/45,8	8,88/8,4	-	19900, 24160, 29000	
Транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$	56,4/56,3	21,5/21,6	-	12640,	18, 26, 28, 29, 124, 133
Транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}]_2$	53,17/52,0	20,3/20,7	-	16080,	
Транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$	53,17/54,1	20,3/20,6	-	17540, 24000, 26500, 31000, 35500, 38750	
Транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$	51,98/51,0	19,82/19,7	-	12900, 16050, 17660,24000, 26500, 30500, 33600, 38000	

2.3 Матеріали та методи дослідження

Розглянуто основні методи та обладнання, які були використані при проведенні наукових досліджень.

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 γ -Al₂O₃ [44, 134, 135]. Вимірювання проводили Pt-PtRh-термопарою. Повітря подавали мікрокомпресором АЕН-4, швидкість подачі повітря 0,0378 м³/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. Найбільший залишковий тиск в колоні мікроскопу (в області гармати) не більше $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.). Струм гармати 80 мА. На рисунку 2.4 наведено приклад мікрофотографії і розшифровка значень: WD – work distance (робоча відстань), це значення показується для оператора, не несе цінної інформації і змінюється при наведенні різкості; 20.00 kV – прискорююча напруга 20000В; x2.00k – збільшення (x2000); відповідає дійсності, якщо розмір фотографії 9·12 см; 20μm – масштаб (вся лінійка 20 мкм).

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

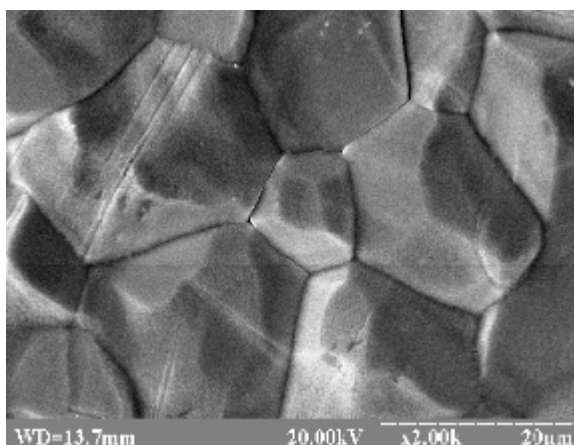


Рисунок 2.4 – Мікрофотографія металічного ренієвого покриття одержаного методом CVD з використанням цис-[Re₂Cl₄(n-C₃H₇COO)₂(H₂O)₂].

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_α випромінюванням.

Ультрафіолетова спектрофотометрія. 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 [136]. Реній визначали титруванням HReO₄, після розчинення металу у надлишку H₂O₂ [137]. Кількісне визначення азоту проводилося за методом розкладу зразка при нагріванні з окисником (метод Дюма) [133]. Реній(VII) оксид (Re₂O₇) ідентифіковано за допомогою реакції з калій роданідом (KSCN) та станум(II) хлоридом (SnCl₂) з утворенням жовтувато-коричневої сполуки [137, с.71]. Елементний хлор (Cl₂) визначено за йодкрохмальною реакцією [136, с.24]. Карбон(IV) діоксид ідентифіковано вапняною водою. Карбон(II) оксид визначено смужкою паперу змоченою палладій(II) хлоридом. Вода якісно

визначена безводним купрум(II) сульфатом. H_2O кількісно визначали прямим методом, поглинанням води, яка виділяється із зразка магній перхлоратом; за збільшенням маси поглинача визначали кількість стехіометричної води [138, с.217].

2.4 Висновки до розділу 2

В розділі описано всі комерційні реактиви, які використовувалися в роботі, стандартні методики синтезу проміжних та вихідних комплексних сполук. Синтез вихідних сполук проведено згідно літературних методик. За необхідності реактиви очищували за стандартними методиками.

Розроблено вдосконалену методику синтезу хлорокарбоксилатів диренію(III) структурного типу дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III), що збільшує вихід $[Re_2Cl_2((CH_3)_3CCOO)_4]$ до кількісного 99% і до 95% вихід інших представників.

Для вивчення складу, чистоти та властивостей отриманих класів металоорганічних сполук використовувався комплекс фізико-хімічних методів дослідження, таких як УФ-спектроскопія, ДТА, РФА, електронна мікроскопія, мікрорентгеноспектральний елементний аналіз та кількісний хімічний аналіз. Наведено умови проведення усіх досліджень.

РОЗДІЛ 3

ПРОЦЕСИ ТЕРМОРОЗКЛАДУ КЛАСТЕРНИХ ХЛОРОКАРБОКСИЛАТНИХ СПОЛУК ДИРЕНІЮ(III)

Вивчення термічної стійкості біядерних кластерів ренію(III) та індивідуальних лігандів проводилося для з'ясування основних шляхів терморозкладу, складу проміжних та кінцевих продуктів, встановлення зв'язку між складом, будовою і властивістю леткості, а також для з'ясування можливості одержання високочистого ренію, ренієвих покриттів і металокомпозитів методом низькотемпературної термічної деструкції.

Проведено дослідження які направлені на визначення оптимальної швидкості нагрівання зразків. Результати показали, що швидкість нагрівання зразків кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) значно впливає на температурний діапазон прояву теплових ефектів термодеструкції.

3.1 Термічна поведінка кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) різних структурних типів

У розділі розглянуто термічну поведінку в окисній та інертній атмосферах кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) різних структурних типів, із загальними формулами:

цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$, транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ та $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$; L – H_2O ; ДМАА; ДМФА; Ру. Методами ТГА, ДТА та якісного хімічного аналізу встановлено продукти термічної деструкції комплексів і найбільш вірогідні маршрути перебігу хімічних реакцій.

3.1.1 Термічна поведінка цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками H_2O

На рисунку 3.1 наведено термограми для диакватетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації загальної формули цис- $[Re_2Cl_4(RCOO)_2(H_2O)_2]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(CH_3)_2CH$; $(CH_3)_3C$.

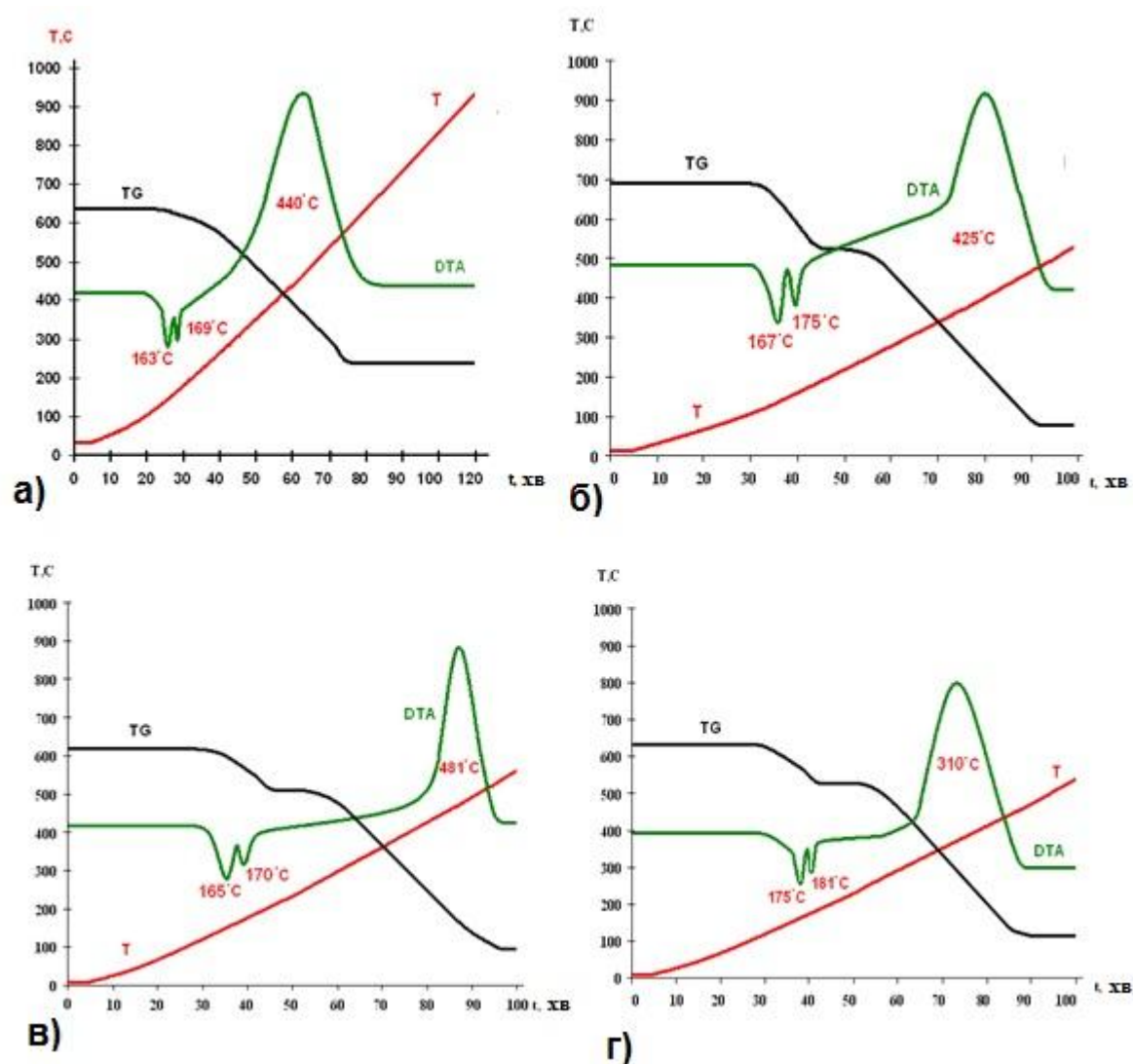


Рисунок 3.1 – Експериментальні криві ТГ та ДТА термодеструкції на повітрі цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальним замісником H_2O . а) – цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2]$; б) – цис- $[Re_2Cl_4(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2]$; в) – цис- $[Re_2Cl_4((CH_3)_2CHCOO)_2(H_2O)_2]$; г) – цис- $[Re_2Cl_4((CH_3)_3CCOO)_2(H_2O)_2]$.

Оскільки дослідження термодеструкції кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) проводяться з метою подальшого використання такого класу сполук для нанесення металічних ренієвих покриттів, створення сплавів та композиційних матеріалів, тому доцільно проводити термічні дослідження в динамічних умовах (тобто з постійним рухом інертної або окислювальної атмосфер в зоні термодеструкції). Відмова від проведення термічних досліджень в статичних умовах у своїй атмосфері на користь динамічних обумовлено взаємодією (гідролізом) продуктів термодеструкції, а саме H_2O та цільових речовин (цис- $[Re_2Cl_4(RCOO)_2]$) між собою з утворенням побічних продуктів реакції. Така взаємодія призводить до небажаних результатів, унеможлиблює проведення процесів одержання вищезгаданих матеріалів та ускладнює аналіз.

У таблиці 3.1 наведено дані досліджень кластерних хлорокарбоксилатних комплексів диренію(III) з аксіальними замісниками H_2O в ізотермічних умовах за температури прояву максимумів ефектів на ДТА кривих (Рисунок 3.1) з рухомою окислювальною атмосферою (прилад безперервно продувається сухим повітрям впродовж всього експерименту).

Таблиця 3.1 – Дані ізотермічних досліджень кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) з аксіальними лігандами H_2O за максимумами ефектів кривої ДТА.

Комплекс	Втрата маси за температури максимуму 1-го ендотермічного ефекту, %		Втрата маси за температури максимуму 2-го ендотермічного ефекту, %		Втрата маси за температури максимуму 3-го екзотермічного ефекту, %	
	Знайдена	Розрах.	Знайдена	Розрах.	Знайдена	Розрах.
цис- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2]$	2.5	2.6	2.5	2.6	94	94.8
цис- $[Re_2Cl_4(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2]$	2.3	2.49	2.3	2.49	94.8	95.03
цис- $[Re_2Cl_4((CH_3)_2CHCOO)_2(H_2O)_2]$	2.3	2.49	2.3	2.49	94	95.03
цис- $[Re_2Cl_4((CH_3)_3CCOO)_2(H_2O)_2]$	2.4	2.4	2.4	2.4	93	95.2

За даними таблиці 3.1 та якісного хімічного аналізу встановлено, що 1-й та 2-й ендотермічні ефекти на термограмах (Рисунок 3.1), для усіх чотирьох представників цис-карбоксилатів, представляють собою процеси ступінчатого видалення аксіального ліганду стехіометричної води [138, с.209]. Кількість води визначали прямим методом (Розділ 2, с. 49). За температури максимумів екзотермічних ефектів в ізотермічних витримках спостерігали спалах, скоріш за все пари саме транс-комплексів так як тільки вони мають властивість леткості [29, 42]. Також можна зробити висновок про стабільність транс-комплексів виходячи з того, що на кривих ДТА немає екзотермічного ефекту $\sim 300-330^{\circ}\text{C}$, який можна було б віднести до процесу окиснення металічного ренію або його нижчих оксидів, тобто метал окиснюється після „згоряння” екваторіального лігандного карбоксилатного оточення, котре захищає реній від окиснення, схематично це зображено на рисунку 3.8, с. 76.

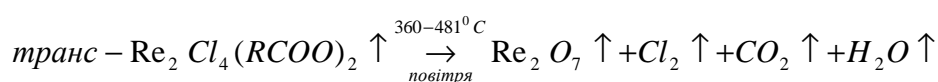
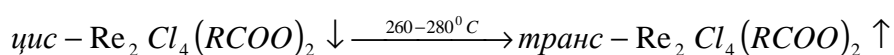
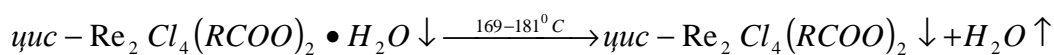
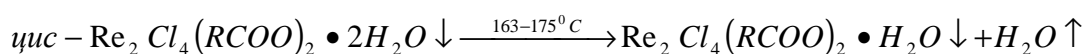
Як видно з кривих втрати маси ТГ, комплекси в цис- формі без аксіальних лігандів, які вже видалені, стабільні на повітрі при підвищених температурах (приблизно до 300°C) нетривалий час. Надалі при нагріванні проходить цис-транс ізомеризація у приповерхневому шарі цис-ізомеру з подальшим випаровуванням що видно через втрату маси на ТГ кривій. Поява екзотермічних піків на кривих ДТА (Рисунок 3.1) пояснюється спалахом (спостерігалось при проведенні ізотермічних витримок у скляному приладі з прозорого скла) газоподібного транс-комплексу, що також пояснює подальшу втрату маси. Цікавим є те, що температури максимумів екзотермічних ефектів дорівнюють температурам самоспалаху відповідних кислот (Таблиця 3.2). Також термічну стійкість біядерних кластерних хлорокарбоксилатних комплексів ренію(III) цис-конфігурації можна пояснити виходячи з того, що самі одноосновні насичені карбонові кислоти достатньо стійкі хімічні сполуки і нелегко відщеплюють карбоксилатну групу при нагріванні [139, с. 271].

Таблиця 3.2 – Температури самоспалаху одноосновних карбонових кислот.

Кислота	Температура самоспалаху, °C [140]
C ₂ H ₅ COOH	440
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	425
(CH ₃) ₂ CHCOOH	481
(CH ₃) ₃ CCOOH	?

Якісним хімічним аналізом продуктів термолізу було встановлено наступні сполуки, які утворюються при окисненні транс-ізомерів: Re₂O₇, Cl₂, CO₂, H₂O (Розділ 2, с. 49).

Виходячи з отриманих даних запропонована наступна загальна схема шляху термічної деструкції (в потоці сухого повітря) кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації загальної формули цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(H₂O)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C, яка протікає в чотири послідовні стадії:



Було проведено аналогічні дослідження під інертною атмосферою в ізотермічних умовах у лабораторній установці зображеній, у Розділі 4 на рисунку 4.1, с. 85, для встановлення придатності даних сполук в процесах хімічної газофазної металізації. Внаслідок чого одержано результати аналогічні літературним даним до третьої стадії утворення та сублимації транс-ізомеру [29]. Подальше дослідження термодеструкції базується на вивченні термічних властивостей чистих транс-комплексів і буде детально розглято в наступних розділах цієї роботи. Згідно даних ДТА транс-комплекси достатньо стабільні в газовій фазі. Це добре видно при порівнянні кривих ТГ та ДТА, так як на ТГ кривій після відщеплення молекул води (два ендотермічні ефекти), починається наступна втрата маси (випаровування транс-ізомеру), після чого йде окиснення речовини, що відображено

екзотермічними ефектами на кривих ДТА (Рисунок 3.1). Тому в наступних дослідженнях умовно прийнято вважати температуру сублімації рівній температурі наступного початку втрати маси на кривій TG після відщеплення аксіальних лігандів. В Таблиці 3.3 наведено температурні інтервали повного відщеплення H₂O.

Таблиця 3.3 – Температурні інтервали повного відщеплення H₂O

Комплекс	Температурний інтервал, °C
цис-[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (H ₂ O) ₂]	110-195
цис-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₂ CHCOO) ₂ (H ₂ O) ₂]	115-200
цис-[Re ₂ Cl ₄ (C ₃ H ₇ COO) ₂ (H ₂ O) ₂]	120-200
цис-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ (H ₂ O) ₂]	125-240

Дослідження терморозкладу кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації загальної формули цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(H₂O)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C також проведено в інертній атмосфері азоту. Внаслідок термічної дисоціації проходить ступінчате видалення H₂O та утворення транс-карбоксилату. Подальший терморозклад кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) транс-конфігурації розглянуто у підрозділі 3.1.6, с. 74. Утворення транс-карбоксилатів доведено основними смугами на електронних спектрах поглинання відомими з літератури та елементним аналізом (Розділ 2, Таблиця 2.1, с. 47) [28, 29, 141].

Враховуючи одержані дані в ряду розглянутих кластерних цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) з аксіальними лігандами H₂O найменшу термічну стабільність має цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(H₂O)₂], а найбільшу – цис-[Re₂Cl₄((CH₃)₃CCOO)₂(H₂O)₂] (Таблиця 3.3). Також результати дослідження терморозкладу на повітрі цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(H₂O)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C протікає з повним відщепленням H₂O і добре узгоджуються з результатами одержаними для такого класу сполук в інертній атмосфері у роботі [42]. Тому цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилати диренію(III) з лігандами H₂O можуть транспортуватися та зберігатися без додаткової захисної атмосфери внаслідок стійкості на повітрі.

3.1.2 Термічна поведінка цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМФА

На рисунку 3.2 наведено термограми для цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМФА загальної формули цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(ДМФА)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C. Дослідження термодеструкції кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) проводилося в динамічних умовах (швидкість подачі повітря 0,0378 м³/год).

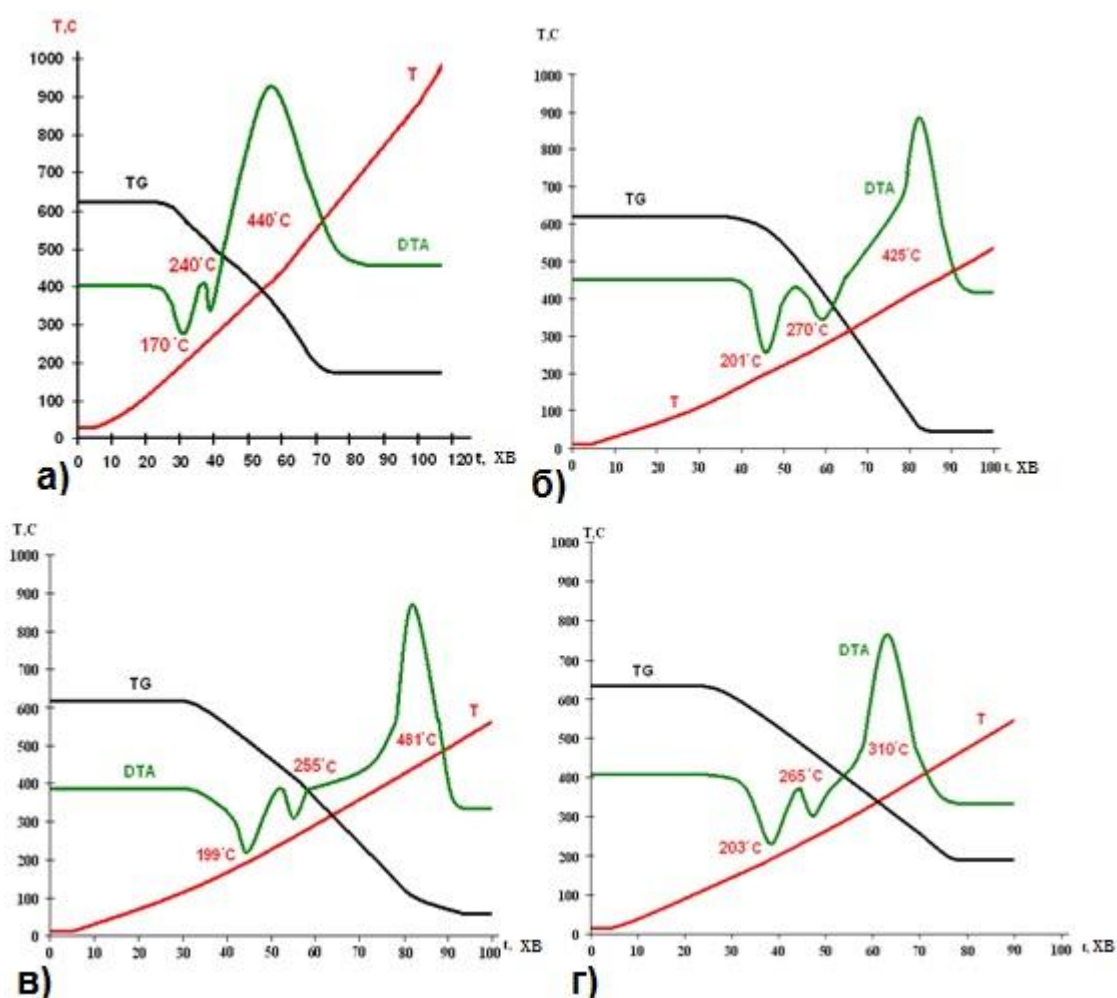


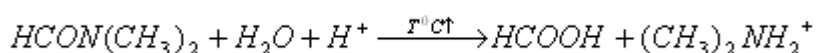
Рисунок 3.2 – Експериментальні криві ДТА термодеструкції на повітрі цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальним замісником ДМФА. а) – цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(ДМФА)₂]; б) – цис-[Re₂Cl₄(C₃H₇COO)₂(ДМФА)₂]; в) – цис-[Re₂Cl₄((CH₃)₂CHCOO)₂(ДМФА)₂]; г) – цис-[Re₂Cl₄((CH₃)₃CCOO)₂(ДМФА)₂].

Дані термічних досліджень хлорокарбоксилатних кластерів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМФА, проведених в ізотермічних умовах в окисній атмосфері за умови рівномірно розподіленого шару досліджуваного комплексу для рівномірного нагрівання і запобігання перегріву нижнього шару, що може призводити до утворення побічних продуктів які не мають цільового застосування у методі CVD (швидкість подачі повітря 0,0378 м³/год), наведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Дані ізотермічних досліджень кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМФА

Комплекс з аксіальними лігандами L - ДМФА	Втрата маси за температури максимуму 1-го ендотермічного ефекту, %		Втрата маси за температури максимуму 2-го ендотермічного ефекту, %		Втрата маси за температури максимуму 3-го екзотермічного ефекту, %	
	Знайдено	Розраховано	Знайдено	Розраховано	Знайдено	Розраховано
цис-[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (L) ₂]	9,2	10,4	9,1	10,4	81,7	79,2
цис-[Re ₂ Cl ₄ (C ₃ H ₇ COO) ₂ (L) ₂]	9,7	10,1	9,5	10,1	80,8	79,8
цис-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₂ CHCOO) ₂ (L) ₂]	9,5	10,1	9,9	10,1	80,6	79,8
цис-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ (L) ₂]	9,2	9,8	9,5	9,8	81	80,4

Виходячи з даних таблиці 3.4 та якісного хімічного аналізу (Розділ 2.3, с. 49) встановлено, що 1-й та 2-й ендотермічні ефекти на кривих ДТА, для всіх чотирьох комплексів, представляють процеси ступінчатого видалення аксіального ліганду диметилформаміду. Аналіз проводили наступним чином: краплі конденсату (ймовірно ДМФА), які осіли на холодних стінках приладу, змивали водою. Далі відбирали у пробірку 1-2 краплі одержаного розчину, додавали 1-2 краплі концентрованої хлороводневої кислоти і випарювали до сухого залишку:



Надлишок кислоти видаляли нагріванням до 120°C (таким чином утворювався диметиламоній хлорид (CH₃)₂NH₂Cl).

Для ідентифікації диметиламонію, який утворився, до сухого залишку додавали краплю 1Н розчину лугу, отвір пробірки накривали смужкою фільтрувального паперу змоченого реактивом Несслера, і нагрівали [142, с.378]. Утворення на папері світло-коричневої плями вказувало на взаємодію реактива Несслера з парою диметиламіну та утворенням коричневої плями дийододимеркурамоній йодиду $[\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{I}_2]\text{I}$.

Для виявлення кислоти в залишку, після гідролізу з хлороводневою кислотою, до нього додавали по краплині 2%-го розчин калій йодиду (КJ), 5%-го розчину калій іодату (KJO_3) та розчину крохмалю. Синє забарвлення вказувало на наявність кислоти. Ідентифікацію саме мурашиної кислоти проводили за наступною методикою: відбирали краплю розчину, який залишився після аналізу на аміді карбонових кислот, до нього додавали краплю 10%-го розчину гідраргірум(II) хлориду і краплю буферного розчину (1мл крижаної ацетатної кислоти та 1г натрій ацетату розчиняли у 100 мл води). Суміш випарювали у темряві до сухого залишку у сушильній шафі за температури 100°C . Залишок розчиняли у краплі води і додавали краплю 0,1Н розчину аміаку. На присутність форміату вказувала поява сірого забарвлення металічної ртуті внаслідок відновлення [142, с.465].

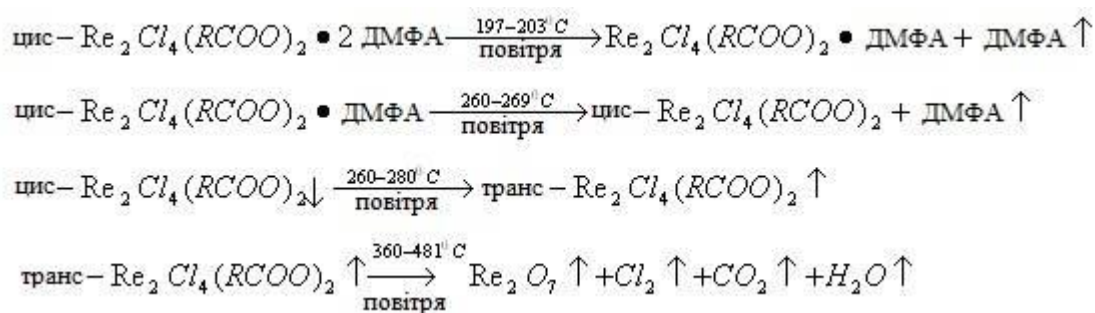
За температури максимуму езотермічних ефектів (Рисунок 3.2), при проведенні ізотермічних витримок, спостерігали спалах пари летких транс-комплексів. Також на кривих ДТА немає екзотермічного ефекту за $\sim 300\text{--}330^\circ\text{C}$, який можна було б віднести до процесу окиснення металічного ренію або його нижчих оксидів. Тому можна зробити висновок, що метал в кластерних хлорокарбоксилатних комплексах захищений від окиснення лігандним оточенням.

Як видно з кривої ДТА (Рисунок 3.2) комплекси в цис-формі без аксіальних лігандів стабільні на повітрі при підвищених температурах (приблизно до 300°C), але, так як відщеплення ДМФА проходить за ще більш високими температурами, ніж вода і ДМАА, то це явище може бути пояснене більш сильними енергіями зв'язку і короткою довжиною зв'язку ДМФА та

атомами кластерного ренію [42]. Тому відразу після відщеплення і випаровування ДМФА (температура кипіння 153°C [140]) проходить цис-транс ізомеризація з подальшим випаровуванням і спалахом газоподібного транс-комплексу, що пояснює подальшу втрату маси на кривій ТГ та появу екзотермічного ефекту на кривій ДТА [143]. Температури максимумів екзотермічних ефектів дорівнюють температурам самоспалаху відповідних кислот (Таблиця 3.2). З літератури відомо, що насичені одноосновні карбонові кислоти достатньо стійкі хімічні сполуки і при нагріванні нелегко відщеплюють карбоксильну групу [139, с. 271].

Якісним хімічним аналізом продуктів термолізу було встановлено наступні сполуки, які утворюються при згоранні транс-ізомерів: Re_2O_7 , Cl_2 , CO_2 , H_2O . Методики якісних аналізів та аналіз на транс-ізомери наведено в Розділі 2 на с. 49.

Виходячи з одержаних емпіричних даних, запропонована наступна схема шляху термічної деструкції (витрата повітря 0,0378 м³/год) кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації загальної формули цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{ДМФА})_2]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, яка проходить в чотири послідовні стадії:

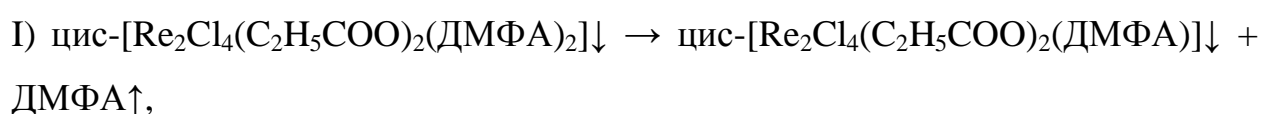


У таблиці 3.5 наведено температурні інтервали повного відщеплення ДМФА за експериментальними кривими ДТА.

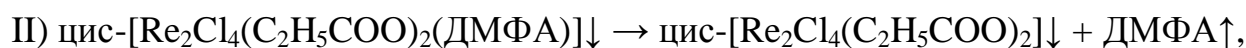
Таблиця 3.5 – Температурні інтервали повного відщеплення ДМФА

Комплекс	Температурний інтервал, °C
цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2]$	140-285
цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2(\text{ДМФА})_2]$	150-290
цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2]$	190-300
цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{ДМФА})_2]$	193-290

Враховуючи одержані дані в ряду розглянутих кластерних цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III), відносно лігандів диметилформаміду, найменшу термічну стабільність має цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(DMFA)₂], а найбільшу – цис-[Re₂Cl₄(C₃H₇COO)₂(DMFA)₂] (Таблиця 3.5). У зв'язку з важкістю відщеплення DMFA, у порівнянні з H₂O, що пов'язано з донорним числом за Гутманом 26,6 для DMFA та 18 для води [62], поетапне відщеплення також доведено визначенням уявної енергії активації неізотермічними методами:



$$E_A(\text{DMFA})=19,8-28,4 \text{ кДж}\times\text{моль}^{-1};$$



$$E_{A2}(\text{DMFA})=12,9-18,7 \text{ кДж}\times\text{моль}^{-1}.$$

Розрахунки уявної енергії активації наведено у Додатку А на сторінці 133.

3.1.3 Термічна поведінка цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМАА

На рисунку 3.3 наведено термограми для цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМАА загальної формули цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(DMAA)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C.

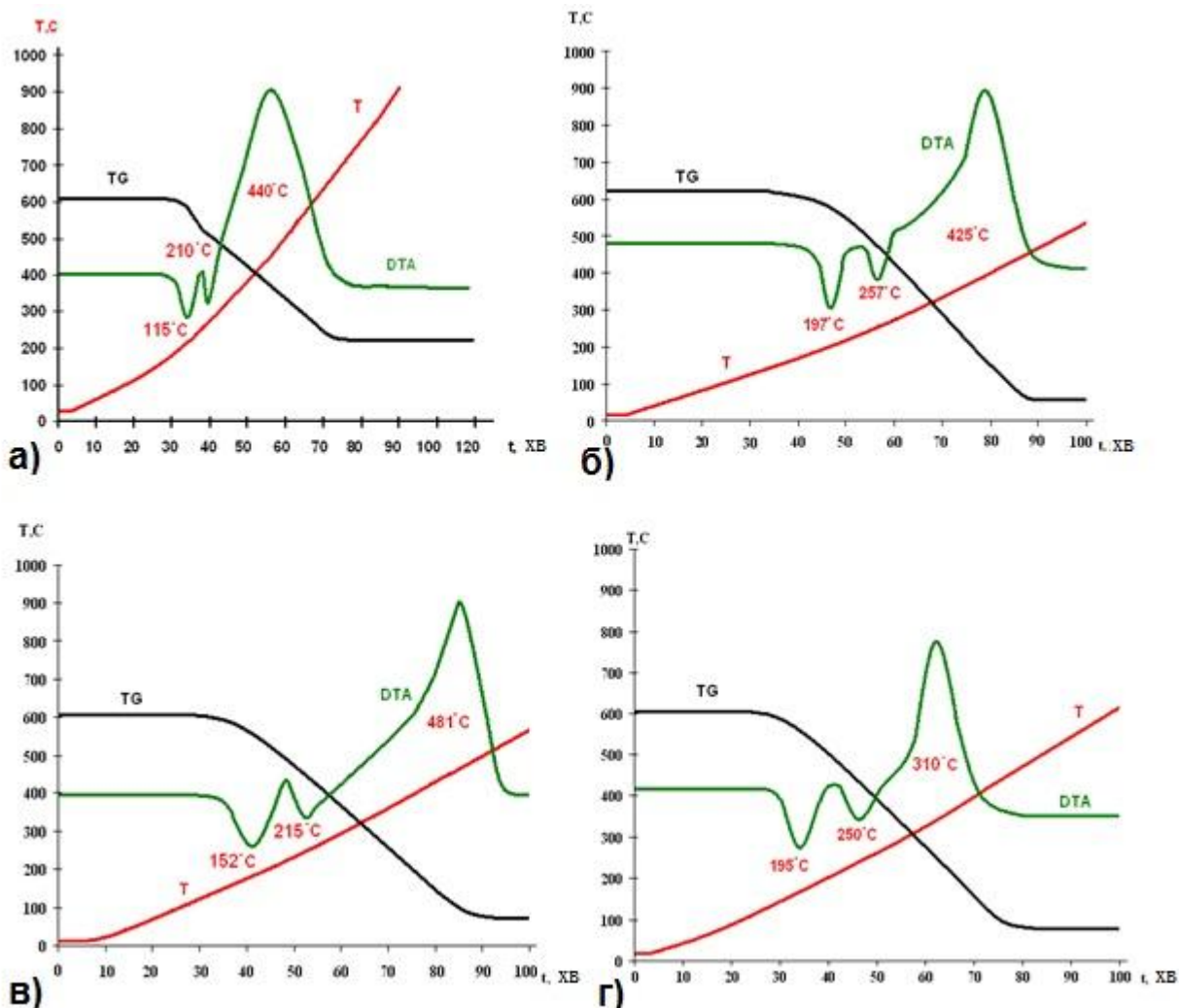


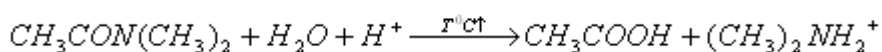
Рисунок 3.3 – Експериментальні криві ДТА термодеструкції на повітрі цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальним замісником DMAA. а) - цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2]$; б) - цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{DMAA})_2]$; в) - цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2(\text{DMAA})_2]$; г) - цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{DMAA})_2]$.

У таблиці 3.6 наведено дані ізотермічних досліджень кластерних хлорокарбоксилатних комплексів диренію(III) з аксіальними замісниками DMAA в окисній атмосфері (швидкість подачі повітря $0,0378 \text{ м}^3/\text{год}$).

Таблиця 3.6 - Дані ізотермічних досліджень, за максимумами ефектів на ДТА кривих, кластерних хлорокарбоксилатних комплексів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМАА

Комплекс у цис-формі із лігандами L – ДММА	Втрата маси за температури максимуму 1-го ендотермічного ефекту, %		Втрата маси за температури максимуму 2-го ендотермічного ефекту, %		Втрата маси за температури максимуму 3-го екзотермічного ефекту, %	
	Знайдено	Розраховано	Знайдено	Знайдено	Розраховано	Знайдено
[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (L) ₂]	10	10.4	10	10.4	79	79.2
[Re ₂ Cl ₄ (C ₃ H ₇ COO) ₂ (L) ₂]	9	10.1	10	10.1	79	79.8
[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₂ CHCOO) ₂ (L) ₂]	9.7	10.1	10	10.1	78,5	79.8
[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ (L) ₂]	9	9.75	9	9.75	80	80.5

За даними таблиці 3.6 та якісного хімічного аналізу встановлено, що 1-й та 2-й ендотермічні ефекти на кривих ДТА для всіх чотирьох карбоксилатів представляють собою процеси ступінчатого видалення аксіального замісника диметилацетаміду. Аналіз проводився наступним чином: краплі конденсату (ймовірно ДМАА), які осіли на холодних стінках приладу, змивали водою. У пробірку відбирали 1-2 краплини одержаного розчину і випарювали до сухого залишку з додаванням 1-2 краплин концентрованої хлороводневої кислоти. Надлишок кислоти видаляли нагріванням до 120°С. Для ідентифікації хлориду диметиламонію, який утворився внаслідок гідролізу ДМАА, до сухого залишку додавали краплю 1Н розчину лугу, отвір пробірки накривали смужкою фільтрувального паперу, змоченого реактивом Неслера [142, с. 378]. Пробірку нагрівали. Утворення світло-коричневої плями вказувало на гідроліз ДМАА за схемою:



Для виявлення кислоти в залишку, після випарювання з хлороводневою кислотою, до нього додавали по краплі 2%-й розчин калій іодиду (КІ), 5%-го розчину калій іодату (КІО₃) та розчин крохмалю. Синє забарвлення вказувало на наявність кислоти. Для підтвердження утворення оцтової кислоти проведено аналіз за наступною методикою: краплю розчину, який

залишився після аналізу на аміди карбонових кислот, вміщували у заглиблення краплинної пластинки та змішували з краплею 5%-го лантан(III) нітрату і краплею 0,01N розчину йоду. Потім додавали краплю 1N розчину аміаку. Утворення синє-бурого кільця навколо краплі аміаку свідчило про наявність оцтової кислоти. [142, с. 466]. Також для ідентифікації мурашиної та оцтової кислот було використано реакцію срібного дзеркала.

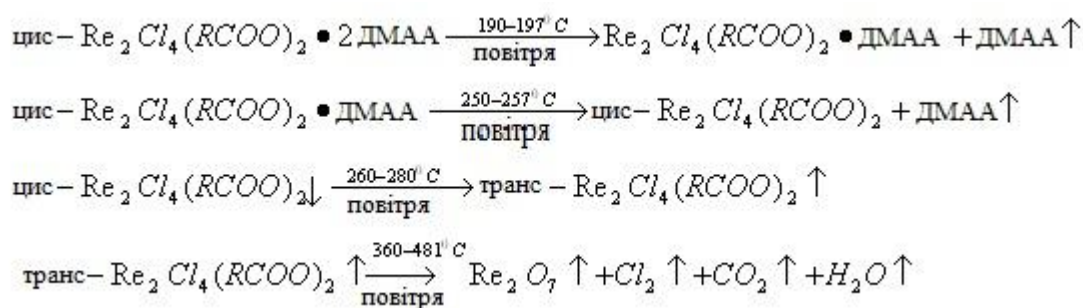
За температури максимуму екзотермічних ефектів при проведенні ізотермічних витримок, спостерігали спалах пари транс-комплексів. Також на кривих ДТА немає екзотермічного ефекту $\sim 300-330^{\circ}\text{C}$, який відповідав би процесу окиснення металічного ренію.

Як видно з Рисунку 3.3 на кривих ДТА, комплекси в цис-формі без аксіальних лігандів стабільні на повітрі при підвищених температурах до 280°C . Так як відщеплення ДМАА проходить за більш високої температури ніж вода, то це можна пояснити більш сильною енергією і коротшою довжиною зв'язку між аксіальними ДМАА та кластерним ренієм. Тому відразу після видалення і випаровування ДМАА (температура кипіння $165,5^{\circ}\text{C}$ [140]) проходить цис-транс ізомеризація з випаровуванням та подальшим спалахом, що пояснює втрату маси на кривій ТГ та появу екзотермічного ефекту на кривій ДТА. Також температури максимумів екзотермічних ефектів збігаються з температурами самоспалаху відповідних карбонових кислот (Таблиця 3.2). Для процесу цис-транс ізомеризації встановлено приблизне значення теплового ефекту у -555 кДж/моль [143]. Одержане значення зміни ентальпії для процесу цис-транс ізомеризації кластерного хлоропропіонату диренію(III) було порівняно з ентальпією цис-транс ізомеризації кластерного хлороацетату диренію(III), яка дорівнює $316,73$ кДж/моль (вона складається з суми теплот реакцій (цис \rightarrow транс)+(транс(тв) \rightarrow транс(г))) [93]. Ентальпія цис-транс ізомеризації кластерного хлоропропіонату диренію(III) більше в 1,75 раз ніж теплота ізомеризації кластерного хлороацетату диренію(III) [93], це обумовлене

більшою довжиною вуглецевого ланцюга та потребує більше енергії для цис-транс перегрупування, ніж для ацетатних сполук.

Якісним хімічним аналізом продуктів термолізу було встановлено наступні сполуки, які утворюються при окисненні транс-ізомерів: Re_2O_7 , Cl_2 , CO_2 , H_2O . Методики якісних аналізів та аналіз на транс-ізомери наведено в Розділі 2 на с. 49.

Виходячи з одержаних емпіричних даних запропонована наступна схема шляху термічної деструкції (витрата повітря 0,0378 м³/год) кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації загальної формули цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{ДМАА})_2]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, яка проходить в чотири послідовні стадії:

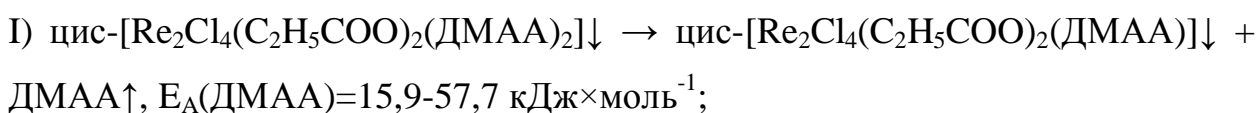


У Таблиці 3.7 наведено температурні інтервали повного відщеплення ДМАА.

Таблиця 3.7 – Температурні інтервали повного відщеплення ДМАА

Комплекс	Температурний інтервал, °C
цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2]$	95-215
цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2(\text{ДМАА})_2]$	120-220
цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2]$	150-260
цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{ДМАА})_2]$	152-260

У зв'язку з важкістю відщеплення ДМАА, у порівнянні з H_2O , але легкістю у порівнянні з ДМФА, що пов'язано з донорним числом за Гутманом 27,8 для ДМАА та 18 для води [62], поетапне відщеплення також доведено визначенням уявної енергії активації неізотермічними методами:



II) $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})]\downarrow \rightarrow \text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]\downarrow + \text{ДМАА}\uparrow$,
 $E_{A2}(\text{ДМАА})=11,1-30,2 \text{ кДж}\times\text{моль}^{-1}$. Розрахунки уявної енергії активації наведено у Додатку Б на сторінці 144.

Враховуючи одержані дані в ряду розглянутих кластерних цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними лігандами ДМАА найменшу термічну стабільність має $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2]$, а найбільшу мають $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2]$ та $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{ДМАА})_2]$ (Таблиця 3.7) [143].

3.1.4 Термічна поведінка цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками Py

На Рисунку 3.4 наведено термограми для цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками Py загальної формули $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$.

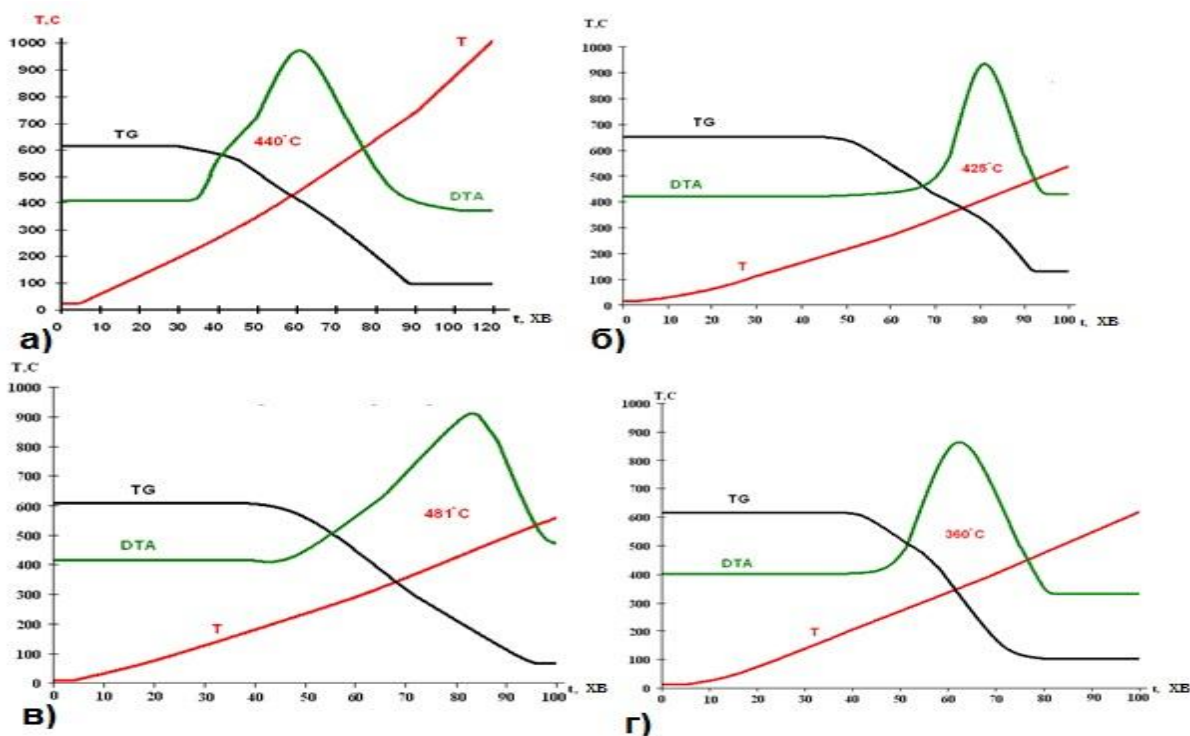


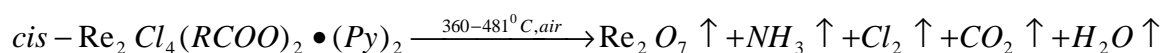
Рисунок 3.4 – Експериментальні криві DTA термодеструкції на повітрі цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) з аксіальним замісником Py. а) - $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{Py})_2]$; б) - $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{Py})_2]$; в) - $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2(\text{Py})_2]$; г) - $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{Py})_2]$.

Кластерні хлорокарбоксилатні комплекси диренію(III) з аксіальним замісником Py були досліджені в ізотермічних умовах. За температури максимуму тільки одного екзотермічного ефекту візуально спостерігали спалах пари комплексу. Порівнюючи температури максимумів екзотермічних ефектів на кривих ДТА з температурами самоспалаху відповідних карбонових кислот (Таблиця 3.2) можна припустити, що проходить паралельне згорання лігандного оточення (аксіального та екваторіального). Ізотермічна витримка за температури нижчої від початку екзотермічного ефекту на кривій ДТА (~до 200 °C) результату відщеплення піридину не дало, так як не спостерігали втрату маси або візуальні зміни речовини. Підвищення температури до початку окиснення комплексів за кривою ДТА призводило до утворення аміаку (різкий запах, універсальний індикаторний папір, папір змочений реактивом Несслера) – це означало відщеплення та одночасне окиснення піридину. Запаху вільного піридину не відчували. Реакція з диметилгліоксиматом нікелю на піридин негативна [142, с.150]. Пояснити неможливість відщеплення піридину ступінчато можна дуже сильною енергією зв'язку, яка обумовлена високою донорністю піридину як ліганду (число за Гутманом 33,1 [62]), та дуже малою відстанню між атомами кластерного ренію та лігандом. Це все призводить до одночасного окиснення лігандів та кластерного ренію. Тому проходить дуже швидка термодеструкція з паралельними процесами: відщепленням піридину, миттєвою цис-транс ізомеризацією та окисненням утворених газоподібних продуктів, що добре узгоджується з літературними даними у роботі [42].

Якісним хімічним аналізом продуктів термолізу було встановлено наступні сполуки, які утворюються при згоранні комплексів загальної формули цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(Py)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C; Re₂O₇, Cl₂, CO₂, H₂O, NH₃. Методики якісних аналізів наведено в Розділі 2 на с. 49. Аміак визначено реактивом Несслера [133, с. 33]. Кількісно аміак визначено за методом прямого титрування: шляхом поглинання газоподібного аміаку надлишком крижаної оцтової кислоти та наступним

титруванням перхлоратною кислотою (концентрація визначена титруванням стандартним розчином луку) з внутрішнім індикатором кристалічним фіолетовим (перехід забарвлення від синього до зеленого) [133, с. 54]. Газову суміш, яка утворюється при терморозкладі цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(Py)₂], для розділення пропускають через гарячий розчин натрій гідроксиду. Кількість визначеного азоту складало 97,5-99% від вмісту у цис-[Re₂Cl₄(RCOO)₂(Py)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C. Терморозклад вільного піридину на повітрі з утворенням вільного аміаку також було доведено у роботі [144].

Виходячи з одержаних емпіричних даних запропонована наступна схема шляху реакцій термічної деструкції (на повітрі) кластерних цис-хлорокарбоксилатів диренію(III) з піридином, яка протікає за схемою (температурні інтервали наведено для максимумів екзотермічних ефектів на кривих ДТА для відповідних комплексів):



У Таблиці 3.8 наведено температури початку окиснення цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) з аксіальними лігандами Py.

Таблиця 3.8 – Температури початку окиснення цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками Py.

Комплекс	Температура початку окиснення, °C	
	за кривими ДТА	за кривими ТГ
цис-[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (Py) ₂]	200	220
цис-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₂ CHCOO) ₂ (Py) ₂]	204	210
цис-[Re ₂ Cl ₄ (C ₃ H ₇ COO) ₂ (Py) ₂]	215	240
цис-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ (Py) ₂]	250	253

Враховуючи одержані дані в ряду розглянутих кластерних цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками піридину найменшу термічну стабільність має цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(Py)₂], а найбільшу - цис-[Re₂Cl₄((CH₃)₃CCOO)₂(Py)₂] (Таблиця 3.8). Кластерні цис-хлорокарбоксилатні комплекси диренію(III) з лігандами Py відрізняються від цис-хлорокарбоксилатів диренію(III) з H₂O, ДМАА та ДМФА тим, що не утворюють летких транс-ізомерів і за температури початку терморозкладу на кривих ДТА (Рисунок 3.4) не відщеплюють поетапно вільний Py.

Також проведено дослідження на можливість взаємодії піридину зі сполуками ренію та їх можливу каталітичну активність методами ТГА та ДТА. На Рисунку 3.5 наведено термограми для вільного піридину, піридину з металічним ренієм, піридину з транс-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$], піридину з цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{Py})_2$]. Термограма для індивідуального цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{Py})_2$] наведена на Рисунку 3.4(а), с. 66.

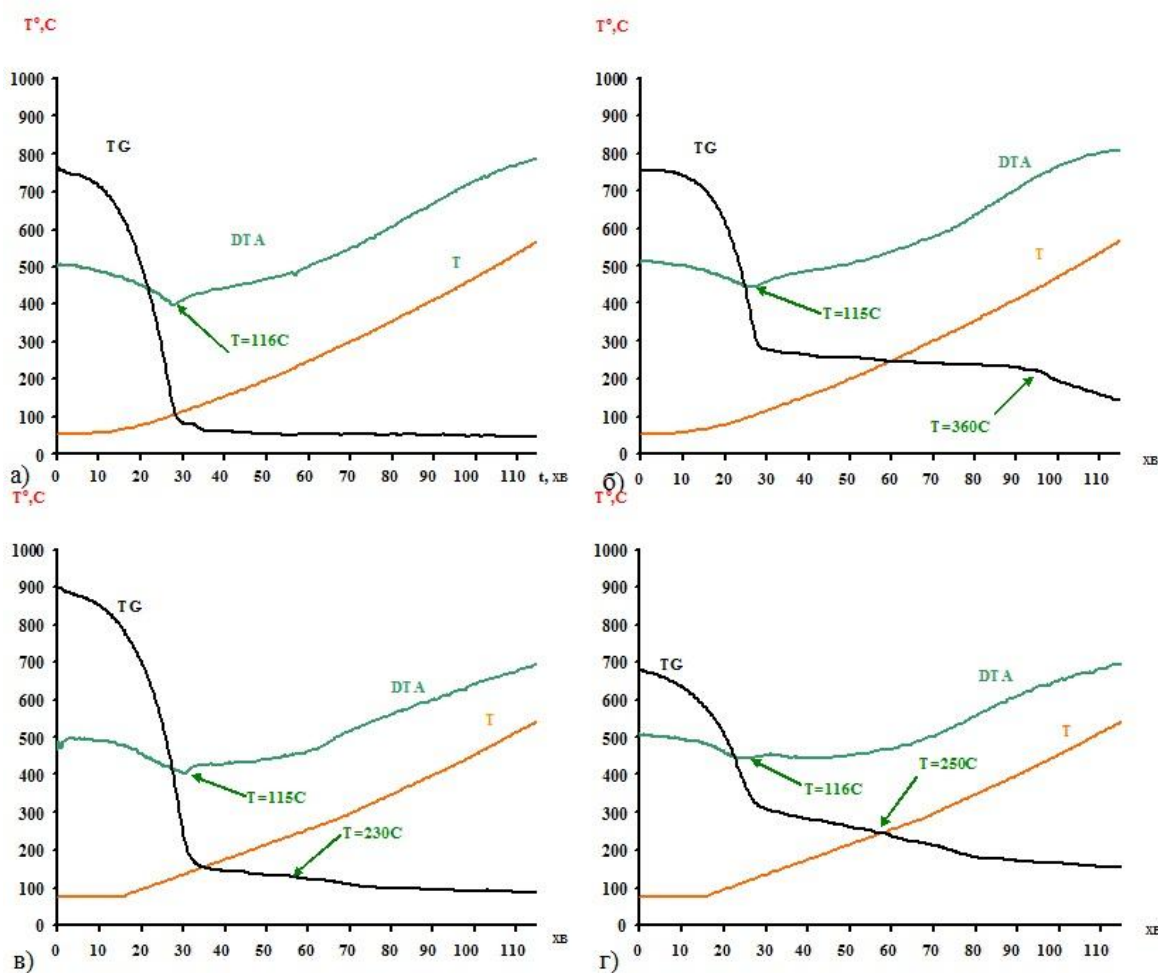


Рисунок 3.5 – Експериментальні криві ДТА термодеструкції на повітрі:
 а) – індивідуальний піридин (100 мг); б) – піридин з 5 мг металічного ренію;
 в) – піридин з 5 мг транс-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$]; г) – піридин з 5 мг цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{Py})_2$].

Аналізуючи одержані криві ТГ та ДТА можна побачити, що ендотермічні ефекти за температур 115-116°C відповідають температурі випаровування чистого піридину, що також підтверджується втратою маси (99-100мг) на кривих ТГ, наступна втрата маси за температури близько 360°C

відповідає окисненню металічного ренію (Рисунок 3.5(б)); втрата маси за температури $\approx 230^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 3.5(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 3.5(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.

3.1.5 Термічна поведінка дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III)

Термограми для дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) загальної формули $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ за якими проводилися ізотермічні дослідження наведено на рисунку 3.6.

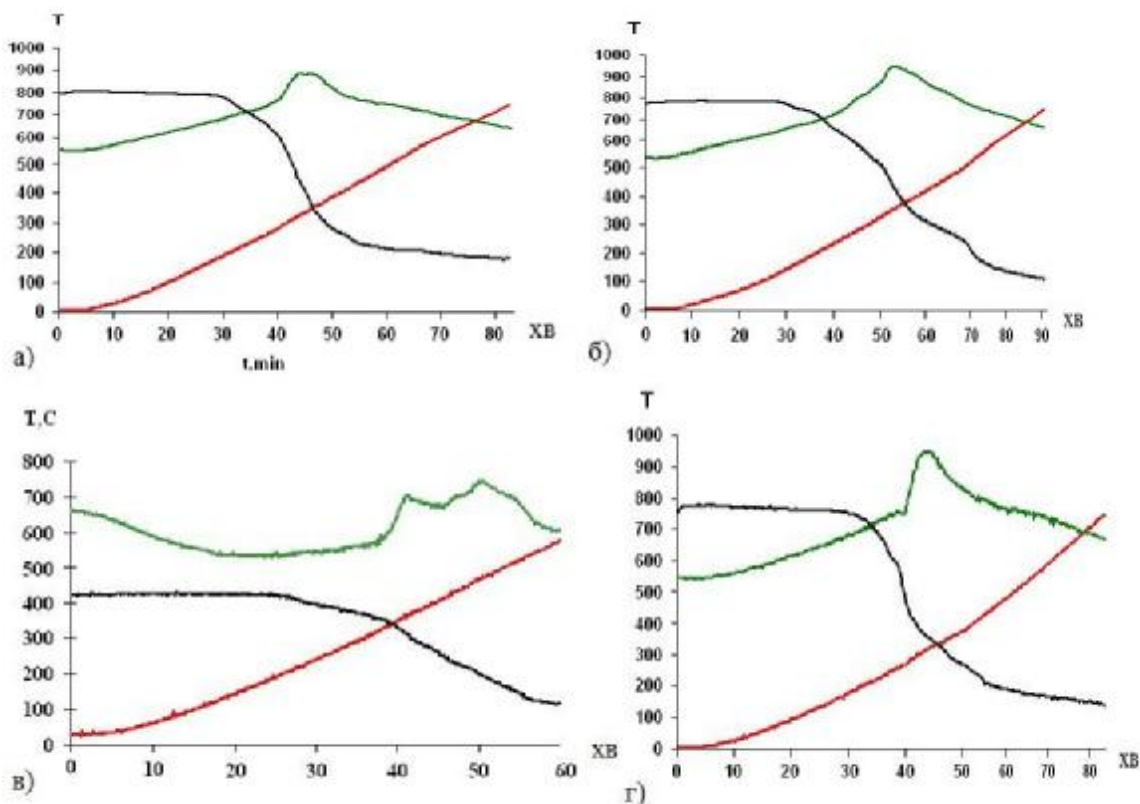


Рисунок 3.6 – Експериментальні криві ДТА окиснення на повітрі дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III). а) - $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4]$, б) - $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4]$, в) - $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_4]$, г) - $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$.

Кластерні дихлоротетра- μ -карбоксилати диренію(III) були досліджені в ізотермічних умовах. За температури максимумів тільки одного екзотермічного ефекту (Рисунок 3.6) візуально спостерігали спалах пари комплексу. При ізотермічних витримках (швидкість подачі повітря 0,0378 м³/год, витратомір РМ-064Г) за температури нижчої від початку екзотермічного ефекту на кривій ДТА (~до 230 °С) не спостерігали втрату маси або візуальні зміни речовин. Підвищення температури, до максимумів відповідних екзотермічних ефектів за кривими ДТА на Рисунку 3.6, призводило до спалаху комплексів [145].

Якісним хімічним аналізом продуктів термолізу було встановлено наступні сполуки, які утворюються при згоранні комплексів загальної формули $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$: Re_2O_7 , HCl , CO_2 , H_2O . Піролізний газ на виході з реакційної зони терморозкладу мав кислу реакцію, що вказувало на наявність кислот. Методики якісних аналізів та аналіз на транс-ізомери наведено в Розділі 2 на с. 49.

Хлороводень відкрито за наступною методикою: після поглинання піролізного газу натрій гідроксидом, розчин нейтралізовували нітратною кислотою (HNO_3) до нейтральної реакції. Краплю одержаного розчину вміщували у порцеляновий тигель, додавали 1 мл 2Н розчину калій перманганату (KMnO_4), 0,5 мл 2Н розчину купрум(II) нітрату ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) та 1мл 2Н розчину барій нітрату ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). Розчин випаровували до сухого залишку (не прокалюючи). Сухий залишок змочували 3мл дистильованої води, підігрівали та відфільтровували. До фільтрату додавали 2-3 краплини концентрованої HNO_3 та 1 мл розчину гідраргірум(I) нітрату ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) [136, с.43]. Випадіння білого осаду вказувало на наявність хлорид-іону [136, с.20].

Виходячи з одержаних емпіричних даних, визначено деякі термодинамічні дані досліджуваних комплексів [145] та запропоновано наступні схеми шляхів реакцій термічної деструкції (на повітрі) кластерних

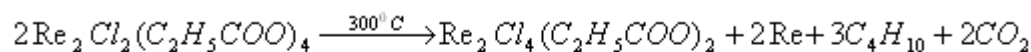
дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) загальної формули $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$:



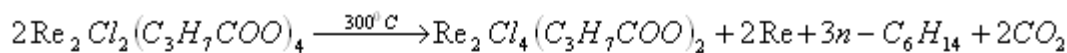
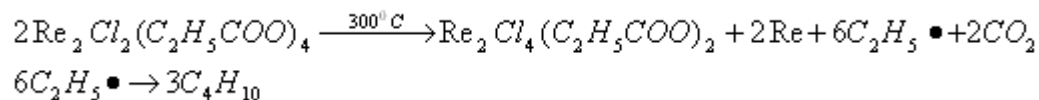
Термодеструкцію кластерних тетра-хлорокарбоксилатів диренію(III) було проведено в інертній атмосфері аргону при поступовому підвищенні температури до 300°C .

Процес термодеструкції кластерних дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) проводився в кварцевій трубці, яка обладнана нагрівачем та підключена до джерела інертного газу. Швидкість подачі інертного газу складала $0,0378 \text{ м}^3/\text{год}$ та контролювалась витратоміром РМ-064Г. За температури 300°C , відбувалося руйнування комплексу з виділенням металу, та газоподібних продуктів. Транс-карбоксилат, який утворювався в процесі терморозкладу, випаровувався та виносився потоком інертного газу з зони нагріву і десублімувався на холодних стінках трубки (світло-блакитна речовина). По завершенню термодеструкції (≈ 5 годин) спочатку змивали світло-блакитну речовину абсолютним метанолом, за даними УФ спектроскопії ідентифіковано транс-карбоксилати. Металоподібний продукт термолізу змивався концентрованим H_2O_2 , надлишок пероксиду видалявся кип'ятінням, утворена перренатна кислота відкрита за реакцією калій роданіду (KSCN) та станум(II) хлориду (SnCl_2) (жовтувато-коричнева сполука) [137, с.71]. Утворення насичених вуглеводнів доведено пропусканням реакційних газів через холодний розчин калій перманганату.

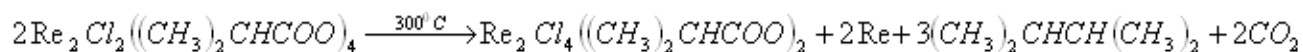
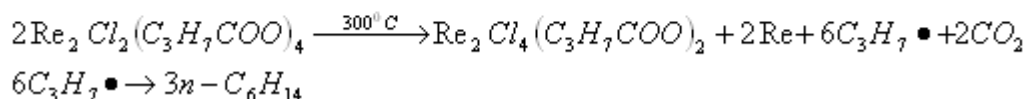
Зроблено припущення найбільш вірогідних варіантів термічної деструкції $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ у середовищі аргону:



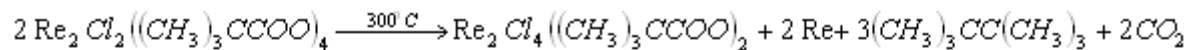
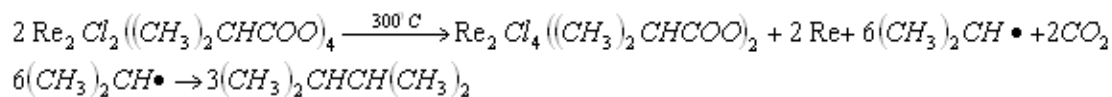
або



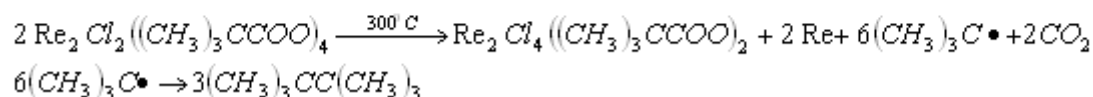
або



або



або



У Таблиці 3.9 наведено температури початку термічної деструкції кластерних дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III).

Таблиця 3.9 – Температури початку термічної деструкції кластерних дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III)

Комплекс	Температура початку термічної деструкції, °С	
	повітря (криві ТГ та ДТА)	інерт
$[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4]$	195-230	≈ 300
$[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_4]$	206-234	≈ 300
$[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4]$	213-250	≈ 300
$[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$	220-260	≈ 300

Враховуючи одержані дані в ряду розглянутих кластерних дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) найменшу термічну стабільність має $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4]$, а найбільшу - $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$ (Таблиця 3.9).

3.1.6 Термічна поведінка транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III)

Термограми для кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) загальної формули транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$, де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ за якими проводилися ізотермічні дослідження наведено на рисунку 3.7.

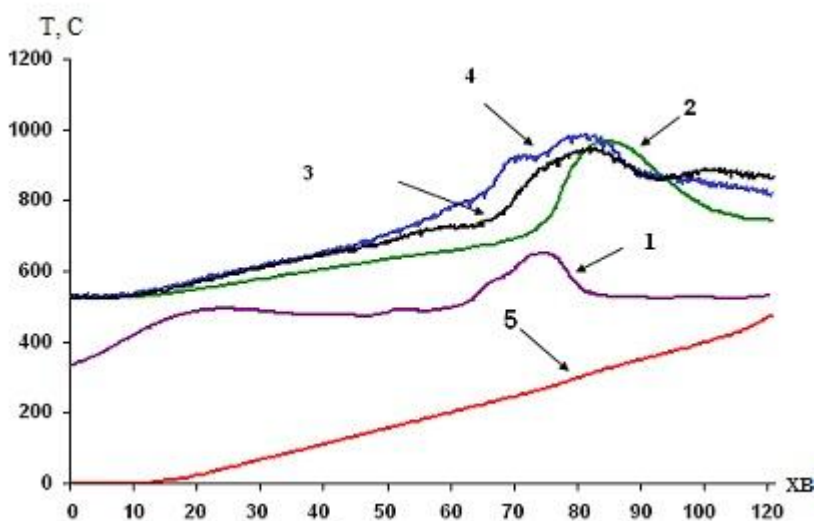


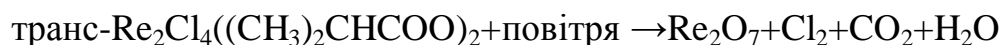
Рисунок 3.7 – Експериментальні криві ДТА згорання на повітрі транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III). 1 – транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$; 2 – транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2]$; 3 – транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2]$; 4 – транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2]$; 5 – температура, К.

Кластерні хлорокарбоксилатні комплекси диренію(III) транс-конфігурації були досліджені в ізотермічних умовах. За температури максимуму одного екзотермічного ефекту візуально спостерігали спалах пари комплексу. При ізотермічних витримках (швидкість подачі повітря 0,0378

м³/год витратомір РМ-064Г) за температури нижчої від початку екзотермічного ефекту на кривій ДТА (~до 200°С) не спостерігали втрату маси або візуальні зміни речовин. Підвищення температури, до максимуму екзотермічного ефекту за кривою ДТА, призводило до спалаху пари комплексів.

Якісним хімічним аналізом продуктів термолізу було встановлено наступні сполуки, які утворюються при згоранні комплексів загальної формули транс-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C: Re₂O₇, Cl₂, CO₂, H₂O. Піролізний газ на виході з реакційної зони терморозкладу мав кислу реакцію, що вказувало на наявність кислот. Методики якісних аналізів наведено в Розділі 2 на с. 49.

Виходячи з одержаних емпіричних даних запропоновано наступні схеми шляхів реакцій термічної деструкції (на повітрі) кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) транс-конфігурації загальної формули транс-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C:



Схематичне зображення процесу окиснення зображено на рисунку 3.8.

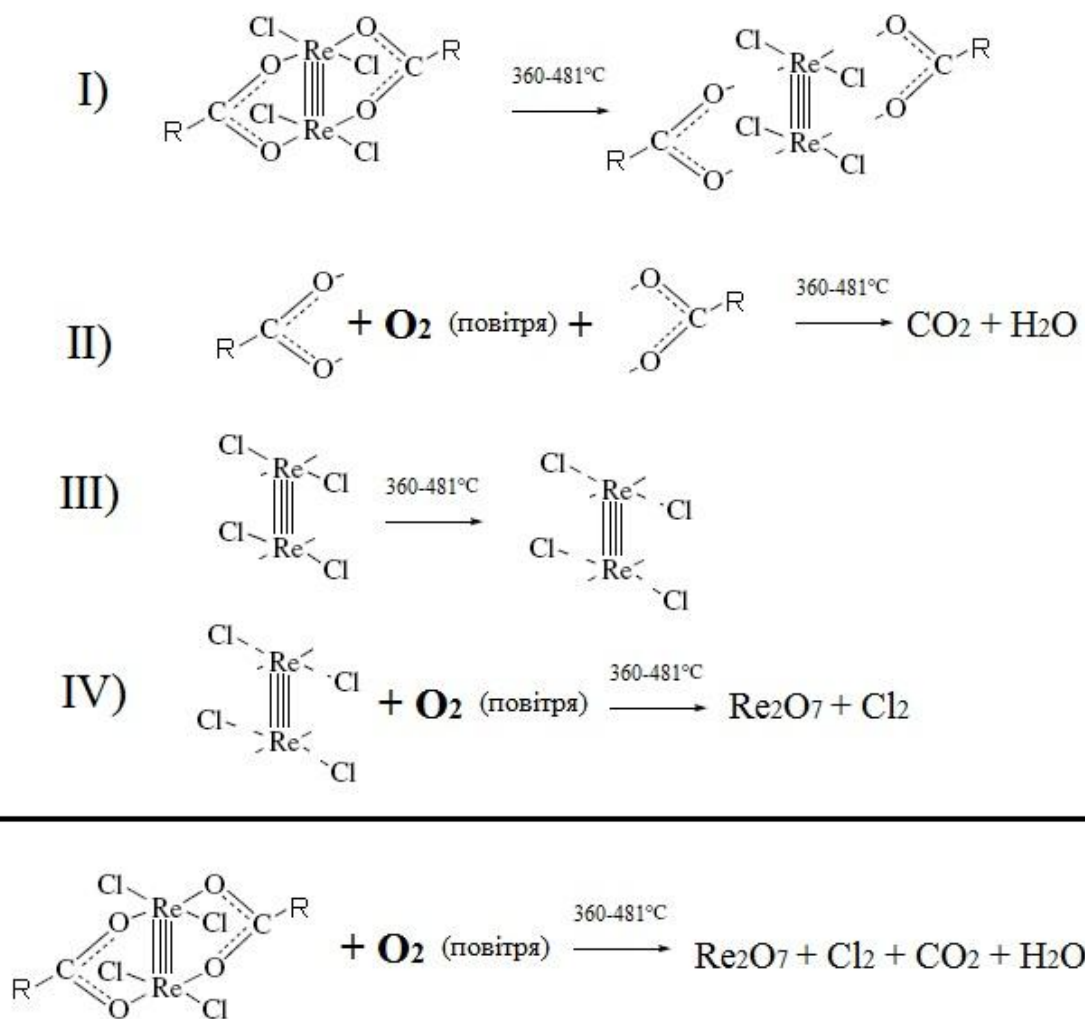


Рисунок 3.8 – Схематичне зображення процесу окиснення хлорокарбоксилатів диренію(III) транс-конфігурації.

Термодеструкцію кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) транс-конфігурації також було проведено в інертній атмосфері при поступовому підвищенні температури.

Маса наважки складала 0,1 г, що було достатнім для проведення аналізу. Процес термодеструкції транс-карбоксилатів проводився в кварцевій трубці, яка обладнана двома нагрівачами та підключена до джерела інертного газу. Швидкість подачі інертного газу складала 0,0378 м³/год та контролювалась витратоміром РМ-064Г. Температури зон нагріву складали 300°С (зона випаровування) та 500°С (зона термодеструкції). У зоні

випаровування відбувалася сублимація транс-карбоксилатів та перенесення їх пари інертним газом у зону термодеструкції, де відбувався терморозклад комплексу з утворенням металу (ренієвого дзеркала) на стінках трубки та газоподібних продуктів реакції.

Були зроблені припущення найбільш вірогідних варіантів термічної деструкції транс-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], де R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C у середовищі інертного газу.

Для транс-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂]:

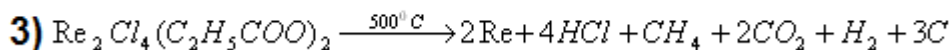
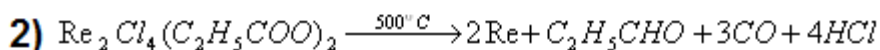
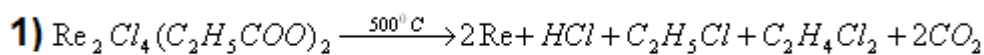
Маса металічного Re визначено за приростом маси кварцевої трубки, яка відповідає 99% маси ренію, який теоретично міститься в комплексі. Металоподібний продукт термолізу змивався концентрованим H₂O₂, надлишок пероксиду видалявся кип'ятінням, утворена перренатна кислота відкрита за реакцією калій роданіду (KSCN) та станум(II) хлориду (SnCl₂) (жовтувато-коричнева сполука) [137, с.71]. Для кількісного підтвердження вмісту ренію утворену кислоту титрували натрій гідроксидом у присутності індикатору фенолфталеїну [137, с.23]. Кількість ренію відповідало 99% від вмісту у транс-пропіонаті.

Іодкрохмальна реакція на елементний хлор відсутня, це означає що хлор знаходиться у зв'язаному стані [136, с.24].

Карбон(IV) діоксид відкрито вапняною водою.

Якісне визначення ацетилену або його похідних з аміачним розчином купрум(I) хлориду (Cu₂Cl₂) не дало позитивної реакції [142, с.430].

Якісне визначення карбон(II) оксиду (CO) з платиною та фосфорномолібденовою кислотою не дало позитивної реакції [146, с.162]. Тому реакції які протікають з утворенням CO в даному випадку можна виключити. Залишаються три найбільш вірогідні реакції термодеструкції транс-карбоксилатів диренію(III):



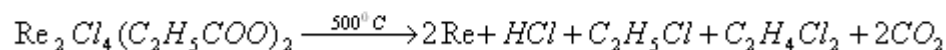
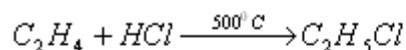
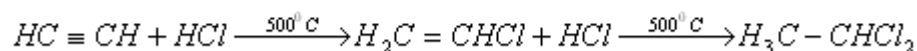
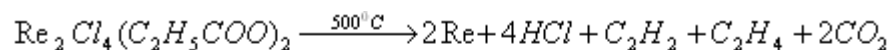
Первинний галогеноалкіл $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ було визначено наступним способом: краплю розчину у тетрахлорметані речовини, що досліджують, змішували в мікропробірці з декількома сантиграмами натрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Пробірку вміщували у гліцеринову баню, попередньо нагріту до 110°C . далі температуру бані підвищували до 180°C . Спочатку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ плавився у своїй кристалізаційній воді, а після втрати води і випаровування розчинника тверднув. Отвір пробірки накривали смужкою паперу конго, який змочено гідроген пероксидом. Поява синього забарвлення паперу вказувало на позитивну реакцію [142, с.412].

Для поглинання вторинних галогеналкілів H_3CCHCl_2 використовували диметилкетон в якості розчинника. Краплину розчину, що досліджується, обробляли в мікропробірці 2 краплями піридину та 5Н розчином натрій гідроксиду. На позитивну реакцію утворення вторинних галогеналкілів вказувало забарвлення шару піридину у світло-рожевий колір [142, с.413].

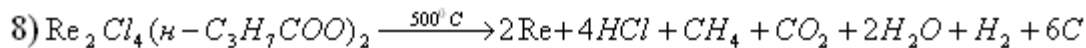
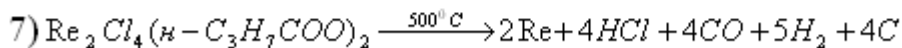
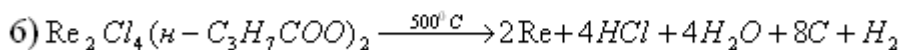
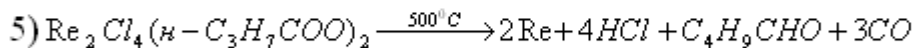
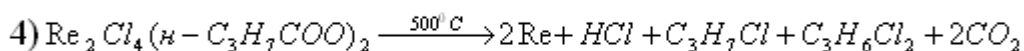
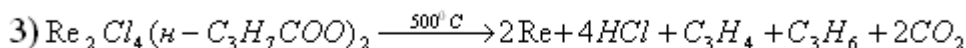
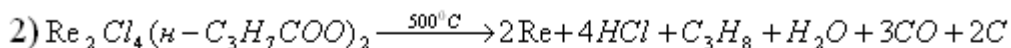
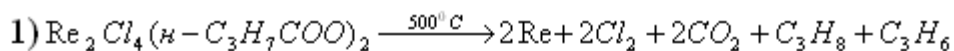
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. Якісна реакція на альдегіди з фуксинсірчистою кислотою була негативна [142, с.288].

Так як у продуктах термолізу якісно виявлені органічні хлорвмісні моно- та ди- заміщені сполуки, то в запропонованих маршрутах реакцій ймовірно проходять процеси гідрогалогенування ненасичених вуглеводнів, які утворюються в перший момент реакції, згідно правила Марковнікова [140].

Виходячи з даних хімічного аналізу, найбільш вірогідними схемами термодеструкції транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) в проточному трубчатому реакторі під інертною атмосферою будуть наступні стадії:



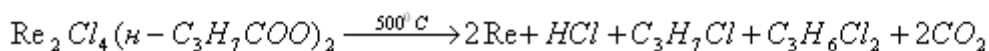
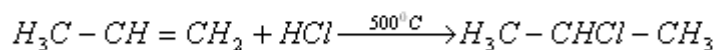
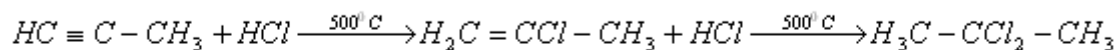
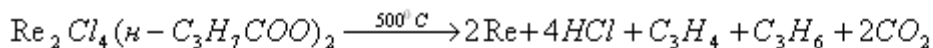
Для транс-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2$] та транс-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2$]:



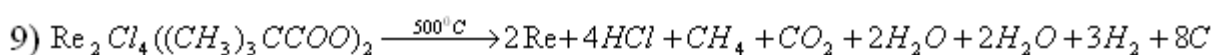
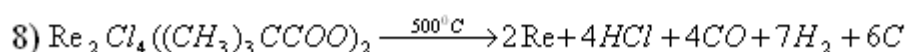
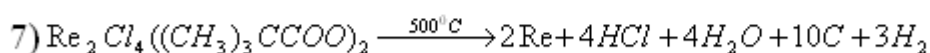
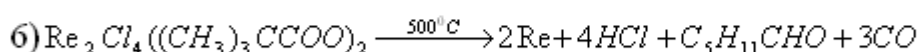
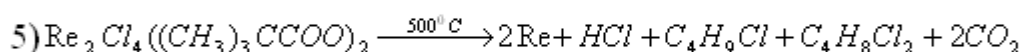
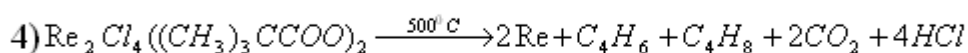
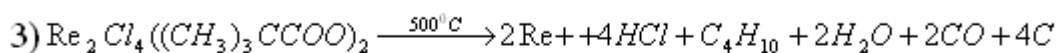
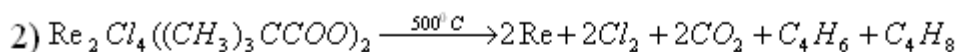
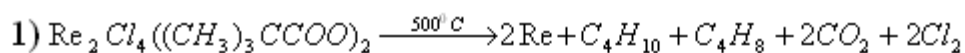
Методика якісного та кількісного визначення ренію аналогічна попередній і наведена вище [137]. Кількість визначеного таким способом ренію склала 99,8% від вмісту в транс-ізомерах.

Якісні визначення сполук також наведені вище і аналогічні аналізу продуктів для транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III). Позитивні реакції були на CO_2 , $\text{H}_3\text{CCN}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{H}_3\text{CCN}_2\text{CHCl}_2$, HCl .

Виходячи з даних хімічного аналізу, найбільш вірогідними схемами термодеструкції транс-тетрахлоро-ди- μ -*n*-бутирату та транс-тетрахлоро-ди- μ -*iso*-бутирату диренію(III) в проточному трубчатому реакторі під інертною атмосферою будуть наступні стадії:



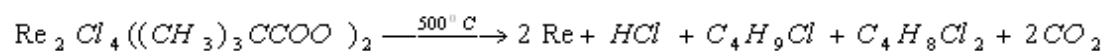
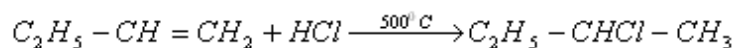
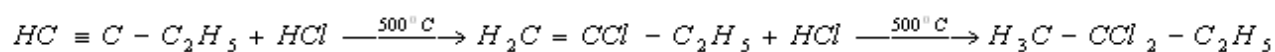
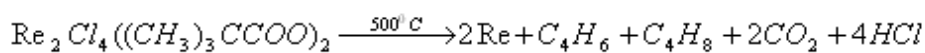
Для транс-[Re₂Cl₄((CH₃)₃CCOO)₂]:



Методика якісного та кількісного визначення ренію аналогічна попередній і наведена вище [137]. Кількість визначеного таким способом ренію склала 99% від вмісту в транс-ізомері.

Якісні визначення сполук наведені вище і аналогічні аналізу продуктів для транс-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III). Позитивні реакції були на CO₂, H₃CCN₂CH₂CH₂Cl, H₃CCN₂CH₂CHCl₂, HCl.

Виходячи з даних хімічного аналізу, найбільш вірогідними схемами термодеструкції транс-півалату в проточному трубчатому реакторі під інертною атмосферою будуть наступні стадії:



Для кластерних транс-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) визначено приблизні значення стандартних ентальпій утворення [141].

Враховуючи одержані значення вишиковується закономірність підвищення стійкості у ряду транс-карбоксилатів до термічної деструкції, в залежності від кислотного залишку: $C_2H_5<(CH_3)_2CH<C_3H_7<(CH_3)_3C$. Така залежність пояснюється наступним:

1) температура кипіння відповідних кислот підвищується із збільшенням молекулярної маси ($T_{\text{кип.}}, ^\circ C$):

$CH_3COOH(118,1)<C_2H_5COOH(141,1)<(CH_3)_2CHCOOH(154,4)<C_3H_7COOH(163,5)<(CH_3)_3CCOOH(163,8)$;

2) при однаковій кількості атомів вуглецю, кислоти нормальної будови киплять при більш високій температурі, ніж кислоти розгалуженої будови (ізо-будови);

3) завдяки більш симетричній будові молекули, кислоти з парною кількістю атомів вуглецю сильніше взаємодіють між собою в кристалічній ґратці [147].

За термограмами одержаними у середовищі повітря для транс-хлорокарбоксилатів диренію(III) також визначено температури початку сублімації (Таблиця 3.10).

Таблиця 3.10 – Температури початку сублімації кластерних транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) за кривими ДТА

Транс-карбоксилат	$T_{\text{субл.}}, ^\circ C$ дана робота	$T_{\text{субл.}}, ^\circ C$ літературні дані [42]
транс- $[Re_2Cl_4(C_2H_5COO)_2]$	230	225-230
транс- $[Re_2Cl_4((CH_3)_2CHCOO)_2]$	220	220-225
транс- $[Re_2Cl_4(C_3H_7COO)_2]$	240	-
транс- $[Re_2Cl_4((CH_3)_3CCOO)_2]$	220	210-220

Наведені у Таблиці 3.10 значення температури сублімацій одержані в даній роботі та у літературі [42] при порівнянні співпадають. А для транс- $[Re_2Cl_4(C_3H_7COO)_2]$ нерозгалуженої будови температура сублімації одержана вперше.

3.2 Висновки до розділу 3

Термічна поведінка кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації з такими донорними лігандами як H_2O , ДМФА та ДМАА проявляється в ступінчатому видаленні аксіальних лігандів при підвищенні температури (Таблиця 3.11), за умови тонкошарового (до 3 мм) розподілення речовини на поверхні терморозпадника, причому є певна закономірність в залежності від природи кислотного залишку $\mathbf{R}\cdot$, яка заключається у високій термічній стійкості відповідної кислоти. При концентруванні речовин на малій площі, або збільшення шару речовини більше 3 мм ймовірно проходить гідроліз комплексів з лігандами H_2O , а для ДМАА і ДМФА процеси утворення складних продуктів взаємодії, які не мають практичної цінності для подальшого використання у газофазних процесах металізації.

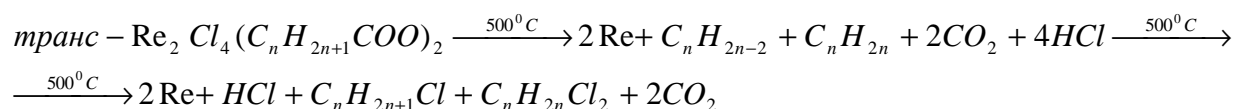
Таблиця 3.11 – Температури повної термічної дисоціації (в $^{\circ}\text{C}$) хлорокарбоксилатних кластерів диренію(III), загальної формули цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$, де \mathbf{R} – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, \mathbf{L} - H_2O , ДМАА та ДМФА.

Радикал $\mathbf{R}\cdot$	Аксіальний ліганд		
	H_2O	ДМАА	ДМФА
C_2H_5	110-195	95-215	140-285
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	115-200	120-220	150-290
C_3H_7	120-200	150-260	190-285
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	125-240	152-260	193-290

Враховуючи донорні властивості різних розчинників [62] можна припустити, що відщеплення ДМАА повинно проходити за більш високої температури ніж відщеплення ДМФА, так як логічно припустивши міцність зв'язку Re-N буде більшою, але це протиріччя не піддається поясненню зі сторони донорності і пояснюється довжиною зв'язків. Тобто, у перший момент часу буде діяти рівновага між твердим цис-карбоксилатом та вільним

лігандом, яка буде зміщуватися у сторону приєднання ліганду при пониженні температури і навпаки при підвищенні у сторону розриву зв'язків.

При термічній деструкції кластерних хлорокарбоксилатних комплексів диренію(III) транс-конфігурації в проточному двохзонному реакторі трубчатого типу під інертною атмосферою протікають процеси сублимації транс-карбоксилатів та наступним їх терморозкладом за температури 500°С з утворенням металічного ренію та газоподібних продуктів. Газоподібні продукти піролізу представляють собою хлороводень, карбон(IV) діоксид, первинні (загальної формули $C_nH_{2n+1}Cl$) та вторинні (загальної формули $C_nH_{2n}Cl_2$) галогеноалкіли, які утворюються в процесі гідрогалогенування ненасичених вуглеводнів. Загальна схема термічної деструкції транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) в інертній атмосфері (швидкість подачі аргону 0,0378 м³/год):



РОЗДІЛ 4

ОДЕРЖАННЯ РЕНІЄВИХ ПОКРИТТІВ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ МЕТОДОМ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАДЖЕННЯ

Перш ніж одержувати покриття, сплави та інші матеріали, які в своєму складі містять тугоплавкі, рідкісні та дорогі метали, виникає питання для чого це потрібно? Річ в тім, що основне застосування покриттів з тугоплавких металів – захист основи від ерозії, зносу, корозії в газоподібних та рідких середовищах, але наявні відомі матеріали з такими сучасними завданнями не справляються. Тому постає питання створення нових матеріалів з новими властивостями.

Одержання чистого металічного ренію відносно низькотемпературним газофазним способом дуже важливо та потрібно для науково-технічного прогресу. Особливо якщо буде досягнуто утворення наночасток не застосовуючи дороге і надскладне обладнання закордонних країн. Це дасть стрибок вітчизняної науки у створенні матеріалів з абсолютно новими і можливо ще невідомими фізико-хімічними властивостями. Як відомо, матеріали нанорозмірів мають інші властивості на відміну від матеріалів зі своїми звичайними мікронними розмірами [148].

Проаналізувавши літературні дані про види газофазного нанесення металів, було використано метод низькотемпературної (500-800°С) газофазної металізації для одержання покриттів металічного ренію, металокомпозитів та каталізаторів. Даний метод вважається умовно низькотемпературним відносно температури плавлення чистого металічного ренію 3177°С [149, 191].

4.1 Принцип роботи лабораторної реакторної установки направленої дії для низькотемпературної газофазної металізації та методика одержання металічних ренієвих покриттів і металокомпозитів

Для проведення CVD процесу нанесення покриттів була запропонована реакторна установка трубчатого типу. У якості головного реактора (Рисунок 4.1) для проведення CVD процесу використовували кварцеву трубку 1. На початку кварцової трубки розташовувалася перша піч для розігріву і сублімації вихідного комплексу ренію. У кварцеву трубку вставлялася ще одна тонка трубка 2 із термостійкого скла, в яку вміщувався металоорганічний комплекс ренію 3, і до якої під'єднано джерело інертного газу-носія азоту. Підкладка 5, на яку необхідно нанести шар металу або композиту, розміщується в кварцевій трубці 1 і закріплюється вертикально на графітових утримувачах 4 або вміщувалася у графітову форму. Кварцева трубка 1 нагрівалася за допомогою печей 1 і 2, в місцях розташування комплексу 3 і підкладки 5 відповідно. У термостійкій трубці 2 розміщено пористу перегородку 6 із термостійкого скла, яка є фільтром для очищення від механічних домішок леткого транс-ізомеру.

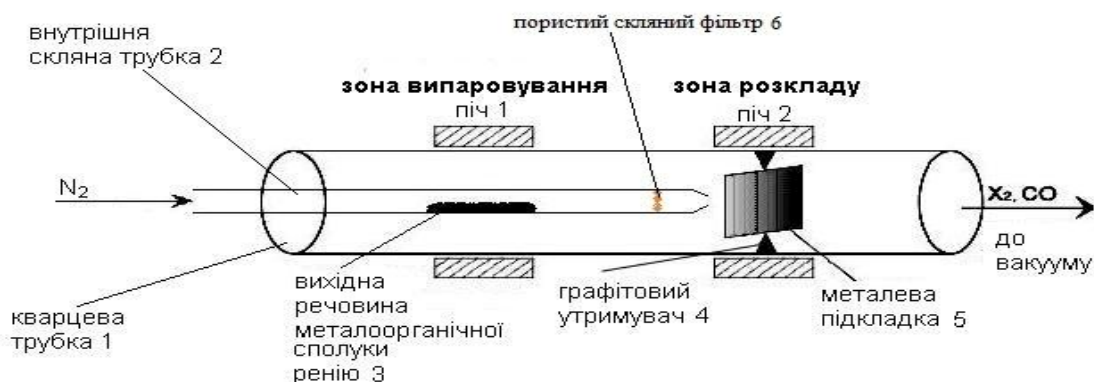


Рисунок 4.1 – Експериментальна лабораторна реакторна установка направленої дії для низькотемпературної газофазної металізації.

Принцип роботи установки. При нагріванні піччю 1, комплекс кластерної сполуки ренію 3 сублімувався (за схемами, наведеними у розділах 3.1.1 на с. 55; 3.1.2 на с. 60; 3.1.3 с. 65 та 3.1.6 с. 79) і разом з потоком чистого осушеного інертного газу подається через пористу перегородку до підкладки 5, яка піччю 2 розігріта до 800°C. При термолізі комплексу на поверхні підкладки утворюються покриття і газоподібні продукти розкладу. Внутрішня скляна трубка 2 (рисунок 4.1) із термостійкого скла, в яку вміщено комплекс необхідна для того, щоб сконцентрувати пару комплексу, який випарувався, і направити її безпосередньо на конкретну зону підкладки. Тобто, якщо б комплекс було просто розміщено у кварцевій трубці, то концентрація пари комплексу була б розподілена по всьому об'єму реактору (Рисунок 4.2), що призводить до осадження ренію і на підкладці і на самій кварцевій трубці. Це призводить до значних втрат дорогого металу. Ще слід зазначити, що пара комплексів ренію розкладається в основному у нижніх частинах реактору і підкладки.



Рисунок 4.2 – Розподілення пари комплексу при безпосередньому розміщенні в кварцевій трубці.

Якщо використовувати скляну термостійку трубку 2 (рисунок 4.1), в якій рівномірним шаром вміщено кластерний карбоксилатний комплекс

диренію(III), то будемо мати направлену дію – тобто, будемо направляти комплекс у газовій фазі саме на підкладку, тим самим знижуючи осадження металічного ренію на стінках кварцового реактору і зменшувати його втрату. Пориста перегородка у скляній трубці 2 ще додатково забезпечить очищення леткого транс-комплексу.

Вибір підкладок для нанесення покриттів базувався на таких вимогах до матеріалу з якого вони були виготовлені:

- 1) матеріал підкладки повинен мати низьку пористість;
- 2) високу теплопровідність;
- 3) виключати руйнування в процесі термообробок – стійкість до термоударів;

- 4) термостійкість – забезпечити можливість нагрівання при обробках.

Дані вимоги базуються на фізико-хімічних властивостях матеріалів.

Вибір матеріалів для нанесення каталізаторного ренію базувався на аналогічних вимогах як і для нанесення покриттів з відмінністю у пункті 1 - матеріал підкладки повинен мати велику пористість та велику площу поверхні.

Таким вимогам відповідають металічні та керамічні вироби, які мають температуру плавлення або термомеханічного руйнування більшу ніж температура у реакторі CVD-процесу.

Підготовка підкладок перед нанесенням покриття включала наступні операції: іонне очищення поверхні (протравлювання підкладки у кислоті або суміші кислот); знежирення та осушення поверхні підкладки; полірування.

4.2 Метод газозфазного нанесення покриттів металічного ренію та їх фізико-хімічне дослідження

Для нанесення ренієвих покриттів було використано серію із трьох різних комплексів ренію, методики синтезу, яких були наведені раніше у Розділі 2.2 на с. 42.

На основі одержаних експериментальних даних у Розділах 3.1.1 на с. 55; 3.1.2 на с. 60; 3.1.3 на с. 65 та 3.1.6 на с. 79 щодо процесів терморозкладу біядерних хлорокарбоксилатів ренію(III) показана можливість осадження якісних покриттів ренію, які можуть бути використані для створення, наприклад, каталізаторів допалу вихлопних газів автомобілів.

Як основні підкладки використовували сталеві пластини. Методика нанесення металічних покриттів газофазним способом: спочатку у кварцовий реактор 1 (Рисунок 4.1) вміщувалася підготовлена підкладка 5. Потім термостійка скляна трубка з рівномірно розподіленим у ній ренієвим комплексом. Після того, як реактор був зібраний і герметизований, через нього продувався чистий, осушений азот для створення інертної атмосфери протягом 5 хвилин. По завершенню продувки вмикалися печі нагріву та рівномірний потік азоту ($0,0378 \text{ м}^3/\text{год}$). Процес нанесення покриття тривав 1 годину після виходу печей на стабільний температурний режим (піч 1 – 300°C ; піч 2 - 800°C , контроль температури здійснювали приладом „Рубеж ТР-16/1000С”). Для того, щоб не допустити зворотного осадження транс-ізомеру на одержане покриття, по закінченні експерименту, спочатку вимикалася перша піч і тільки після її охолодження нижче 150°C вимикалася друга піч. Після вимкнення печей збільшувався потік азоту, або аргону для охолодження підкладок. Вимикання і охолодження спочатку першої, а потім другої печей обумовлене тим, що в процесі нагріву протікає реакція цис-транс переходу (див. Підрозділ 3.1.3 на с. 65) комплексу ренію в межах від 260 до 270°C . Якщо підкладка буде охолоджена нижче ніж температура сублімації транс-ізомеру, на ній можливе осадження речовини блакитного кольору – транс-ізомеру (підтверджено дослідним шляхом!), що погіршить якість ренієвого покриття та ускладнить дослідження його поверхні. Після нанесення покриттів була проведена їх візуальна оцінка згідно з дозволеними рекомендаціями міждержавного стандарту ГОСТ 9.302—88. При проведенні візуальної оцінки зразка на поверхні покриття зовнішнім оглядом не було виявлено дефектів поверхні покриття. При проведенні оцінки також було

використано оптичний прилад з 98 кратним збільшенням, що також довело про відсутність дефектів на поверхні покриття. Отримане покриття на поверхні пластин було сірого кольору, без спостереження сторонніх включень, покриття були досліджені на наявність вільного вуглецю, шляхом проведення металізованою поверхнею по шматку фільтрувального папірця, сірих слідів на папірці виявлено не було, тобто коксування поверхні не відбувалося.

Для визначення якості покриття був використаний гравіметричний метод контролю покриттів, який базується на зважуванні підкладки до і після нанесення покриття. Було використано аналітичні ваги ВЛА – 200.

Теоретична товщина покриття ренію на пластині складала 0,176 мкм.

Початкові висновки після проведення візуального дослідження покриття, були підтверджені знімками покриття під електронними мікроскопами РЕММА–102-02 та РЕМ-106І.

В Таблиці 4.1 наведено маси підкладок до та після нанесення ренію, відповідні вихідні комплекси та товщини покриттів.

Таблиця 4.1 – Характеристики підкладок до та після нанесення ренію

Вихідний комплекс	Маса підкладки, г		Товщина покриття, мкм		Масовий вміст ренію, %
	до	після	теор.	емпір	
цис- [Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ (ДМАА) ₂]	0,7692	0,7697	0,176	1,1	0,065
цис- [Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (ДМАА) ₂]	4,0797	4,0823	3,3	3,2	0,064
цис-[Re ₂ Cl ₄ (n- C ₃ H ₇ COO) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,8106	3,8128	3,3	3,2	0,058

Мікрофотографії покриття металічного ренію нанесеного методом CVD з використанням цис-[Re₂Cl₄((CH₃)₃CCOO)₂(ДМАА)₂] наведено на рисунку 4.3.

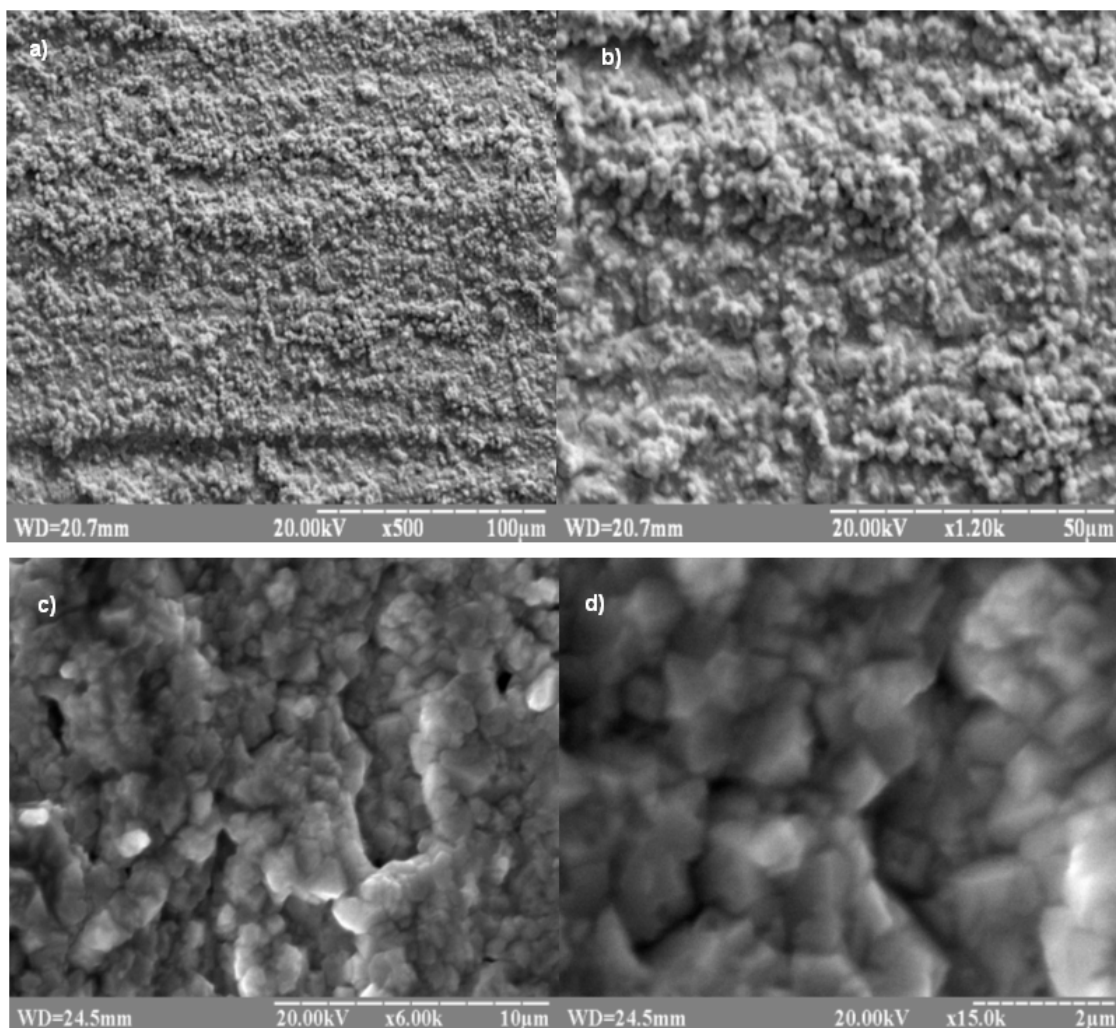


Рисунок 4.3 – Мікрофотографії металічного ренієвого покриття одержані методом CVD з використанням цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{DMAA})_2]$. Мікроскопи PEMMA-102-02 (фотографії а, б) та PEM-106I (фотографії с, d)

З мікрофотографій наведених на Рисунку 4.3 видно складну структуру організації кристалітів ренію різної геометрії з розмірами в інтервалі 5-20 мкм.

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 4.4 та у Додатку В на с. 151.

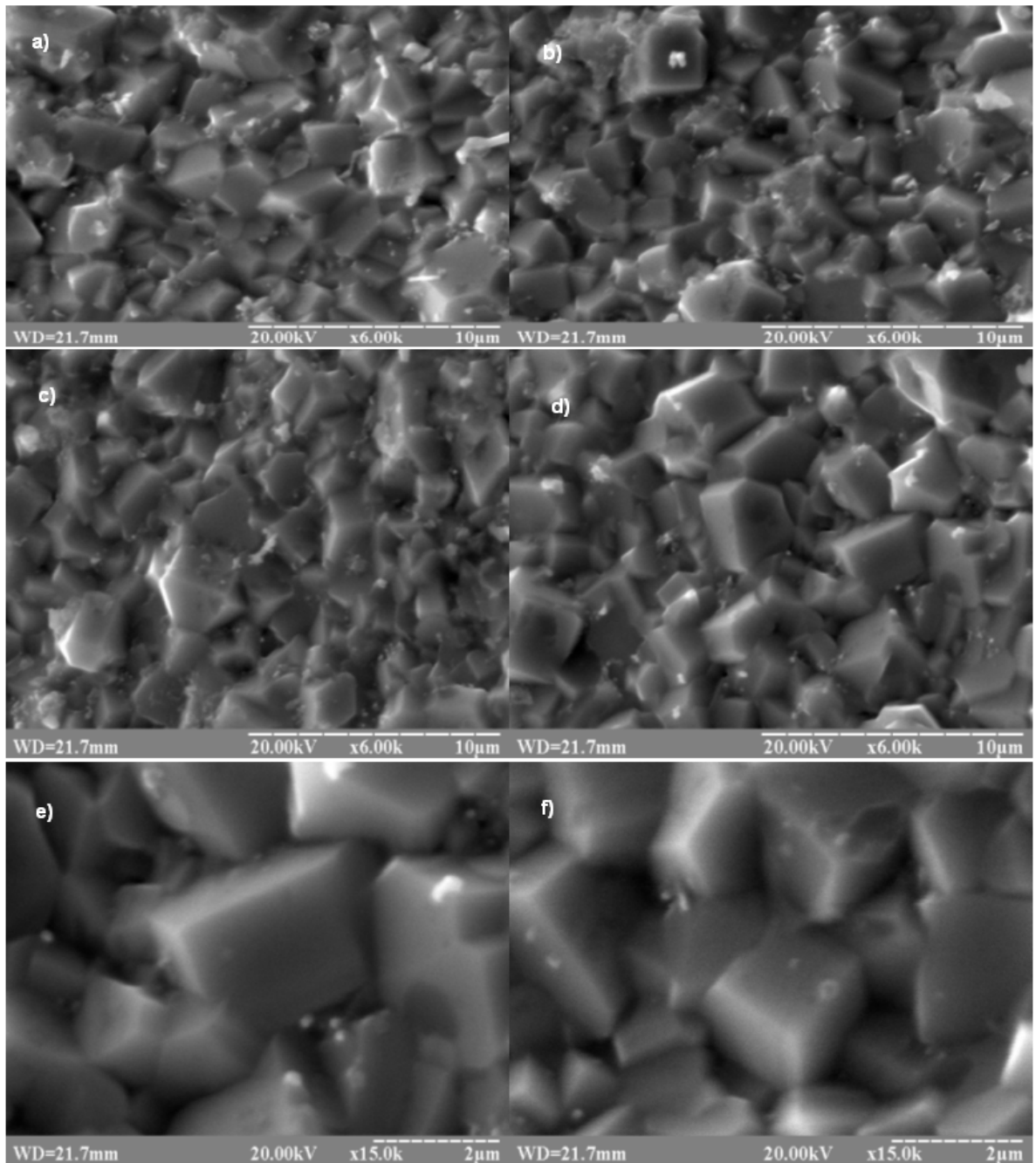


Рисунок 4.4 – Мікрофотографії металічного ренієвого покриття одержані методом CVD з використанням цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$]. Мікроскоп РЕМ-106І (фотографії a, b, c, d, e, f).

З мікрофотографій на Рисунок 4.3 та 4.4 можна побачити різну складну структуру організації кристалітів ренію різної геометрії з розмірами в інтервалі 1-100 мкм в залежності від вихідної речовини..

Мікрофотографії покриття металічного ренію нанесеного методом CVD з використанням цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$] наведено на рисунку 4.5.

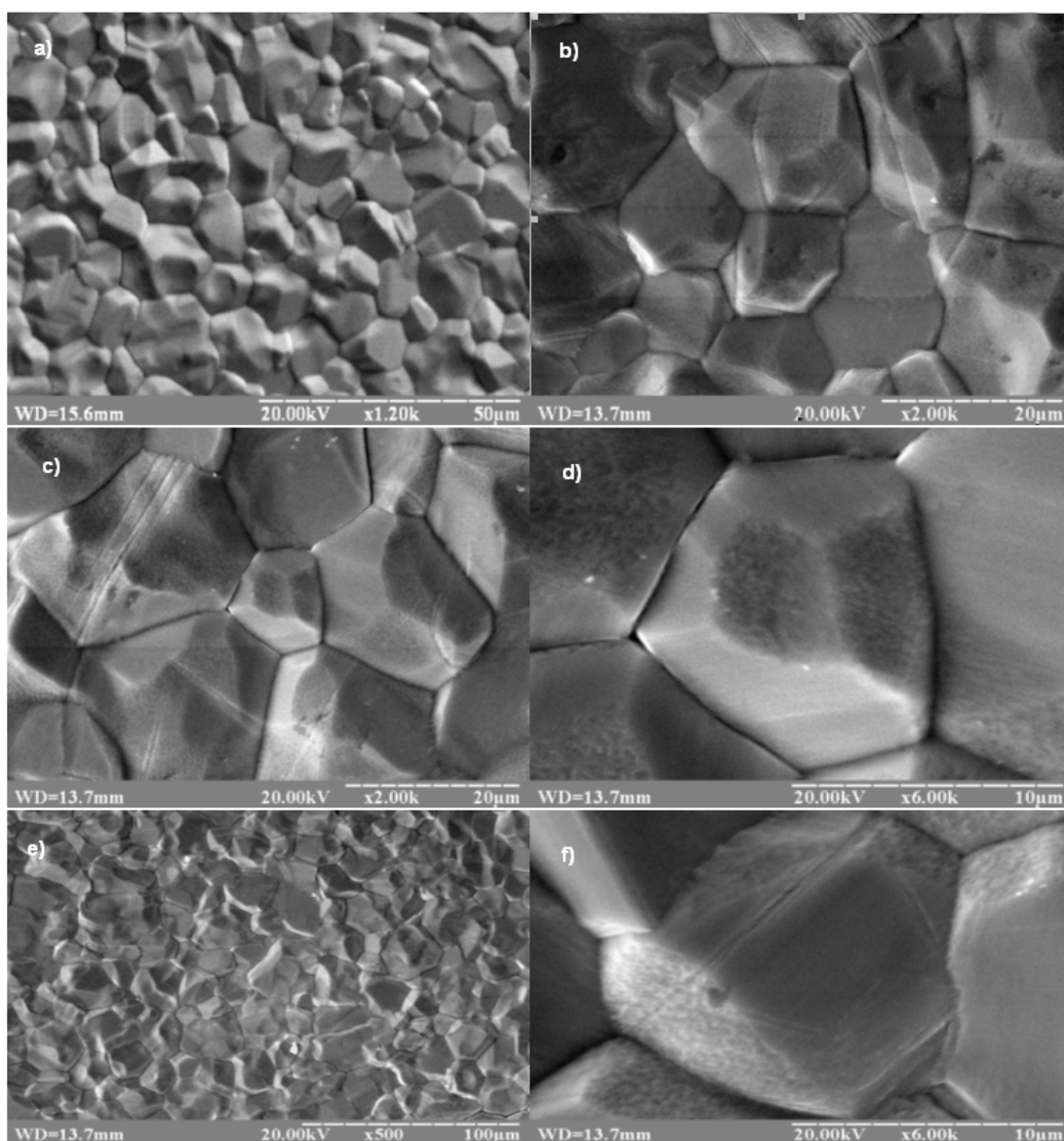


Рисунок 4.5 – Мікрофотографії металічного ренієвого покриття одержані методом CVD з використанням цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$]. Мікроскоп РЕМ-106І (фотографії a, b, c, d, e, f).

З мікрофотографій на Рисунку 4.5 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 4.6).

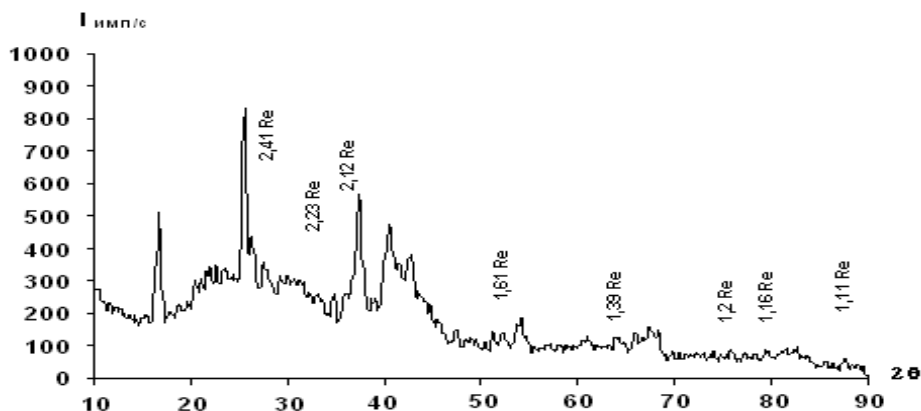


Рисунок 4.6 – Рентгенофазовий аналіз порошку покриття одержаного з цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$], цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{DMAA})_2$], цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$]. Cu-K_α випромінювання.

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

4.3 Каталітичний допал модельної суміші вихлопних газів

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 азоту й інші шкідливі речовини, які забруднюють атмосферу й негативно впливають на стан навколишнього середовища й здоров'я людини. Крім того, слід зазначити, що паливо, отримане з нафти окремих родовищ, містить сірковмісні вуглеводні, при згорянні яких утвориться оксид сульфуру(IV). У такий спосіб вихлопні гази можуть містити й SO_2 . Тому знешкодження вихлопних газів автотранспорту в цей час стає усе більше актуальною проблемою.

Зараз діє контроль відповідності конструкції двигунів і їх систем та транспортних засобів, на яких вони встановлюються, до вимог вмісту токсичних компонентів у вихлопних газах це правила ЄЕК ООН з відповідними рівнями вимог. З 1 січня 2016 року в Україні діє рівень Євро-5, який введено в дію як державний стандарт України. Далі з 1 січня 2018 року мали б набути чинності норми щодо запровадження Євро-6, але Україна відклала введення цих екологічних стандартів до 1 січня 2020 року. В Європі - це Директиви ЄС, які є відповідниками цих же Правил ЄЕК ООН з рівнями вимог Євро-6. Так як Україна підписала «Угоду про Асоціацію з ЄС» та в подальшому планує стати членом ЄС, більшість власників автотransпортних засобів, які не зможуть відповідати стандартам ЄС Євро-5-Євро-6, зіткнуться з проблемою використання свого автотransпортного засобу на території деяких країн ЄС. Проїзд транспортних засобів (навіть з іноземними номерами!) до екологічних зон з дорожніми знаками (Umwelt zone) без відповідної екологічної наліпки (Plakette) заборонений і карається штрафом у 80€. Також планується введення нової блакитної екологічної зони, яка передбачає викиди оксидів нітрогену менше 80 мг/км. Тим у кого буде наліпка блакитного кольору (знак NOx) інші кольори будуть непотрібні.

В Україні для бензинових двигунів передбачено контроль вмісту СО та СН за ДСТУ 4277:2004, а для дизельних – димність за ДСТУ 4276:2004, але вони не відповідають європейським стандартам. Наприклад, у деяких європейських містах (Мюнхен, Штутгарт та ін.) діє заборона в'їзду для дизельного автотransпорту, який не відповідає останнім екологічним стандартам.

У розвинутих країнах на автотransпортних засобах встановлюються каталітичні нейтралізатори – апарати (каталітичні реактори) у вихлопній системі двигуна внутрішнього згоряння, що призначений для зменшення токсичності відпрацьованих газів через відновлення оксидів азоту та використання отриманого кисню для допалювання чадного газу та недогорілих вуглеводнів. Зазвичай каталізатор нейтралізації в своєму складі

містить платину або її сплав з іридієм, родієм, паладієм, які нанесені на керамічну основу з великою площею поверхні [150-152]. На автомобілях Dodge з бензиновими двигунами такі каталізатори почали встановлювати з 1996 року. Недоліком таких каталізаторів є отруєння металів сіркою, що призводить до зниження ефективності каталітичної системи [153, 154].

Згідно з винаходом [155, 156] перед просоченням носій перемелюють з борним ангідридом, потім формують сотові структури з отриманої маси і сушать отриманий матеріал. Потім триває процес спікання за температури понад 1000°C в інертній атмосфері чи атмосфері карбон(II) оксиду протягом години. Для одержання композиту вихідний керамічний матеріал рівномірно просочувався розчином тетрабромоди- μ -ацетату диренію(III) з наступною постадійною термообробкою в інертній атмосфері [157, 158]. На отриманому таким способом металокерамічному матеріалі із вмістом ренію 1%, 1,5% й 2% за температури 800°C, 600°C і 400°C була вивчена конверсія CO, NO і SO₂.

Завданням даного дослідження була перевірка каталітичних властивостей металічного ренію одержаного методом CVD в процесі допалу модельної суміші вихлопних газів у аналогічних умовах та порівняння одержаних результатів з каталізатором одержаним методами просочення [155, 156, 158].

Кількісний склад вихідної газової фази (у % об'ємних): CO 50,5, SO₂ 24,2, NO 25,3 [159]. Вихідна суміш готувалася шляхом взаємодії відповідних кількостей речовин [160]: SO₂: H₂SO₄+Na₂SO₃; CO: HCOOH+H₂SO₄; NO: NaNO₂+FeSO₄+H₂SO₄. Одержана суміш пропускала через трубку з діаметром 22 мм над розігрітим каталізатором зі швидкістю 0,6 л/хв впродовж 1 години, що відповідає приблизній моделі з пропорційно зменшеною у два рази вихлопною системою ВАЗ 2110.

Концентрація оксиду сірки(IV) і ступінь його конверсії визначалася експериментально, шляхом пропускання останнього через 0,5N розчин іоду.

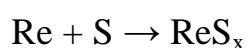
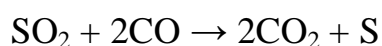
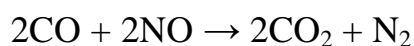
Наступне титрування залишкової кількості йоду 0,2Н розчином тіосульфату натрію, дозволяло розрахувати кількість SO₂ [161].

Методика визначення концентрації й ступеню конверсії оксиду азоту(II) заснована на поглинанні його пероксидом водню з утворенням азотної кислоти й наступним її титруванням 0,1 н розчином гідроксиду калію [162].

Концентрація оксиду вуглецю(IV) визначалася шляхом пропускання останнього через розчин гідроксиду натрію, з наступним його титруванням 0,1Н розчином соляної кислоти з використанням індикаторів фенолфталеїну та метилоранжу [163].

При цьому поглинальні склянки з відповідними водяними розчинами I₂, H₂O₂ й NaOH були з'єднані послідовно, а саме спочатку велося визначення вмісту в газовій суміші SO₂, потім NO, і лише потім CO.

Спрощена схема процесу конверсії на ренієвих каталітичних системах:



Протікання реакції між SO₂ й CO за вищенаведеною схемою, також підтверджується утворенням на холодних частинах реактору жовтого нальоту елементарної сірки.

У роботі експериментально встановлено, що отримана каталітична система не отруюється сіркою, більше того каталізатор активується нею, згідно літератури [164] сульфід ренію мають значну каталітичну активність.

Дані експериментально визначених ступенів конверсії SO₂, NO та CO в залежності від температури та вмісту ренію у каталізаторі наведено у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Залежність конверсії NO, SO₂ та CO від температури й складу каталізатору.

Ступінь конверсії SO ₂ , %	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

Графічна залежність ступеня конверсії від вмісту ренію за даними таблиці 4.2 наведено на рисунку 4.7.

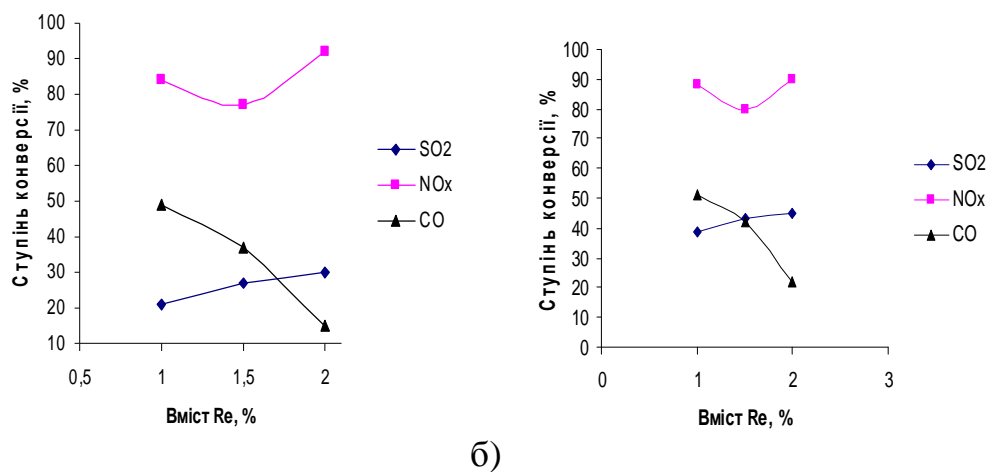


Рисунок 4.7 – Залежність ступеня конверсії від вмісту ренію на носії при а) 400°C, б) 600°C.

Як видно з наведених даних, найбільший ступінь перетворення CO спостерігається за температури 600 °C із вмістом ренію 1 %; для NO - за температури 400 °C із вмістом ренію 2 %, а для SO₂ - за температури 800 °C із вмістом ренію 2 %. Також спостерігається залежність між ступенем

конверсії CO і таким для NO та SO₂ за такого ж значення температури, а саме з ростом конверсії CO відбувається зниження показників для NO й SO₂.

Також слід зазначити те, що найбільш високе значення ступеня конверсії NO як і у випадку з SO₂, при будь-яких інтервалах температур, відповідає вмісту Re - 2%, тоді як ті ж параметри для CO спостерігаються з 1% ренію в керметі.

4.4 Доведення радикального маршруту термодеструкції цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(DMAA)₂] та транс-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂]

Дослідження проводилося для з'ясування маршруту газофазних реакцій утворення металокомпозитів Cu-Re та Pb-Re при взаємодії утвореного транс-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂] з компактними Cu та Pb.

Осадження композиційного мідно-ренієвого матеріалу проводилося на сталеві пластини, як основні підкладки із міцного матеріалу та на кераміку для виключення Red-Ox реакції з відновленням ренію активними компонентами підкладки. Осадження мідно-ренієвого металокомпозиту детально описано у роботі [149].

Мідно-ренієвий та свинцево-ренієвий металокомпозити на керамічну поверхню та кварцеву трубку осаджували використовуючи термодеструкцію транс-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III) в кварцевій трубці (Рисунок 4.8).

Метод включає нагрівання та випаровування транс-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III) у струмені інертного газу-носія за температури 300°C [42] на нагрівачі 1 і термодеструкцію з металічними Cu або Pb за температури 800°C на нагрівачі 2. Було проведено три експерименти в різних режимах. Термічна деструкція транс-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III) на повітрі розглянута у Підрозділі 3.1.6 на с. 75.

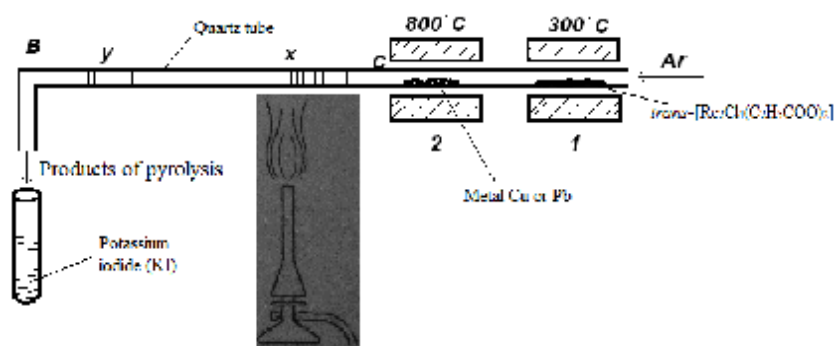


Рисунок 4.8 – Експериментальна установка для доведення вільнорадикальної термічної деструкції транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) та утворення металокомпозитів.

Експеримент 1. У кварцеву трубку (Рисунок 4.8) в зону 1 вміщують 1 г чистого транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III). Зона 2 залишалась вільною. Після 5 годин нагрівання в зоні 2 утворилось ренієве дзеркало. Використовуючи РФА виявили меалічний реній (Рисунок 4.9).

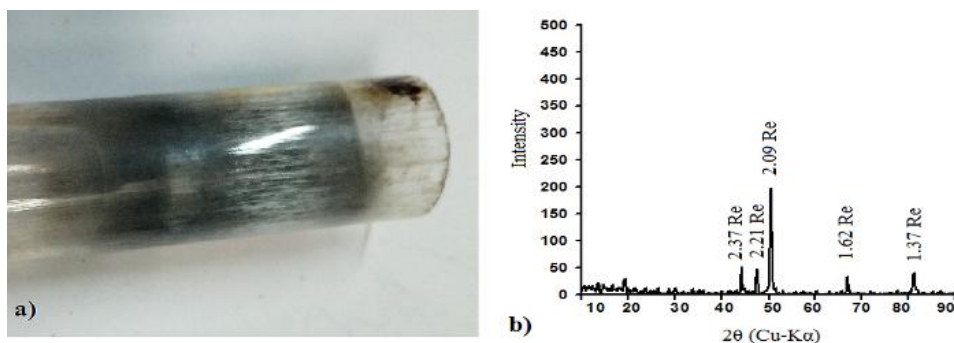


Рисунок 4.9 – Ренієве дзеркало (а) та РФА осадженого покриття на кварцевій трубці.

Кількість осадженого ренію визначено за приростом маси кварцевої трубки. На наступному етапі Re розчинили у H_2O_2 . Утворена перренатна кислота ($HReO_4$) якісно визначена змішуванням калій роданіду ($KSCN$) зі станум(II) хлоридом ($SnCl_2$) (коричнева сполука) [137]. В подальшому $HReO_4$ відтитровували $NaOH$ з фенолфталеїном [137]. Кількість ренію складала 99% від вмісту у транс-карбоксилаті. CO_2 було відкрито за реакцією з $Ca(OH)_2$. Імовірно галогеноалкіли (C_2H_5Cl та $C_2H_4Cl_2$) були розчинені у двох різних розчинниках (тетрахлорметан (розчин 1) та диметилкетон (розчин 2)). 1-2 мл

розчину 1 вміщували у пробірку та додавали 10-20 мг натрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Пробірку вміщували в попередньо розігріту гліцеринову баню з температурою 180°C . Отвір пробірки накривали папером змоченим індикатором конго з H_2O_2 . Колір змінився на синій [142]. 1-2 мл розчину 2 вміщували у мікропробірку, додавали 2 мл піридину та 5Н розчину натрій гідроксиду. Колір піридинового шару змінювався на світло-рожевий. Схема терморозкладу транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) в потоці інертного газу наведена у Підрозділі 3.1.6 на с. 79.

Експеримент 2. У кварцеву трубку (Рисунок 4.8) у зону 1 вміщували 1 г чистого транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III). У зону 2 кварцевої трубки вміщували 0,1 г чистої металічної міді, далі по трубці вміщували кераміку ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$) та кварцеву пластину. Після 5 годин нагрівання в кінці зони 2 з'явився мідно-ренієвий металокомпозит. Утворення саме мідно-ренієвого композиту доведено методом РФА (Рисунок 4.10).

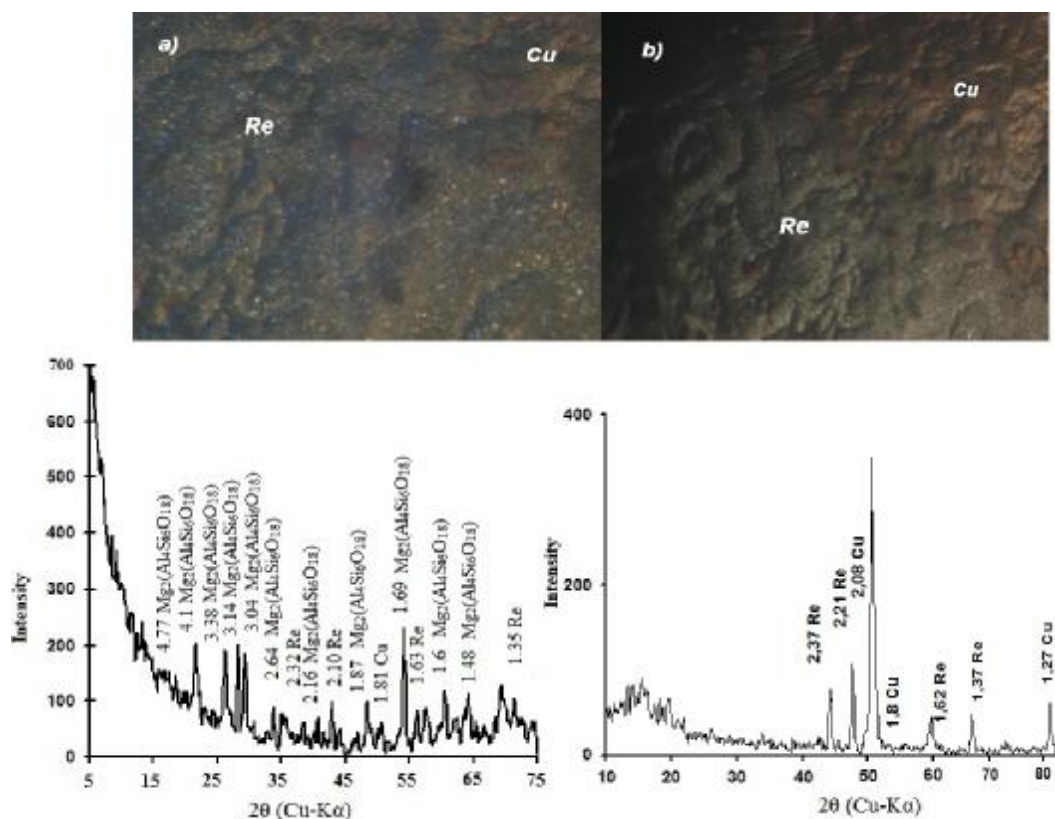
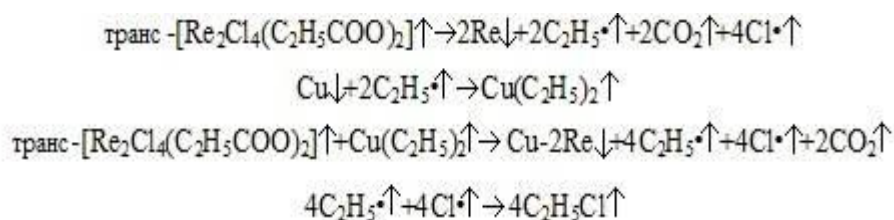


Рисунок 4.10 – Мідно-ренієвий композит (а, б) та РФА покриттів утворених на кордієриті ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$) та кварці.

Галогеноалкіли визначені аналогічно як до *Експерименту 1*. Існування $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\uparrow$ або $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\uparrow$ теоретично базується на літературних даних [165-174], тому що сполука нестабільна або стабільна дуже короткий час. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5)_n$ одержати у твердому стані не вдалося. Реакція термодеструкції транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) з металічною міддю в тоці інертного газу протікає згідно схеми:



На Рисунку 4.10 чітко видно різні фази міді та ренію. Мікрофотографії Cu-Re композиту показані на Рисунку 4.11. На рисунку 4.11 (g, h) чітко видно дендритні утворення міді які «ростуть» з поверхні ренію та мають розміри від 100 нм до 1 мкм, можливо вони мають структуру нанотрубок. З мікрофотографій на Рисунку 4.11 можна побачити складну структуру організації кристалів з розмірами від 0,5 до 20 мкм. Склад встановлено мікрорентгеноспектральним аналізом.

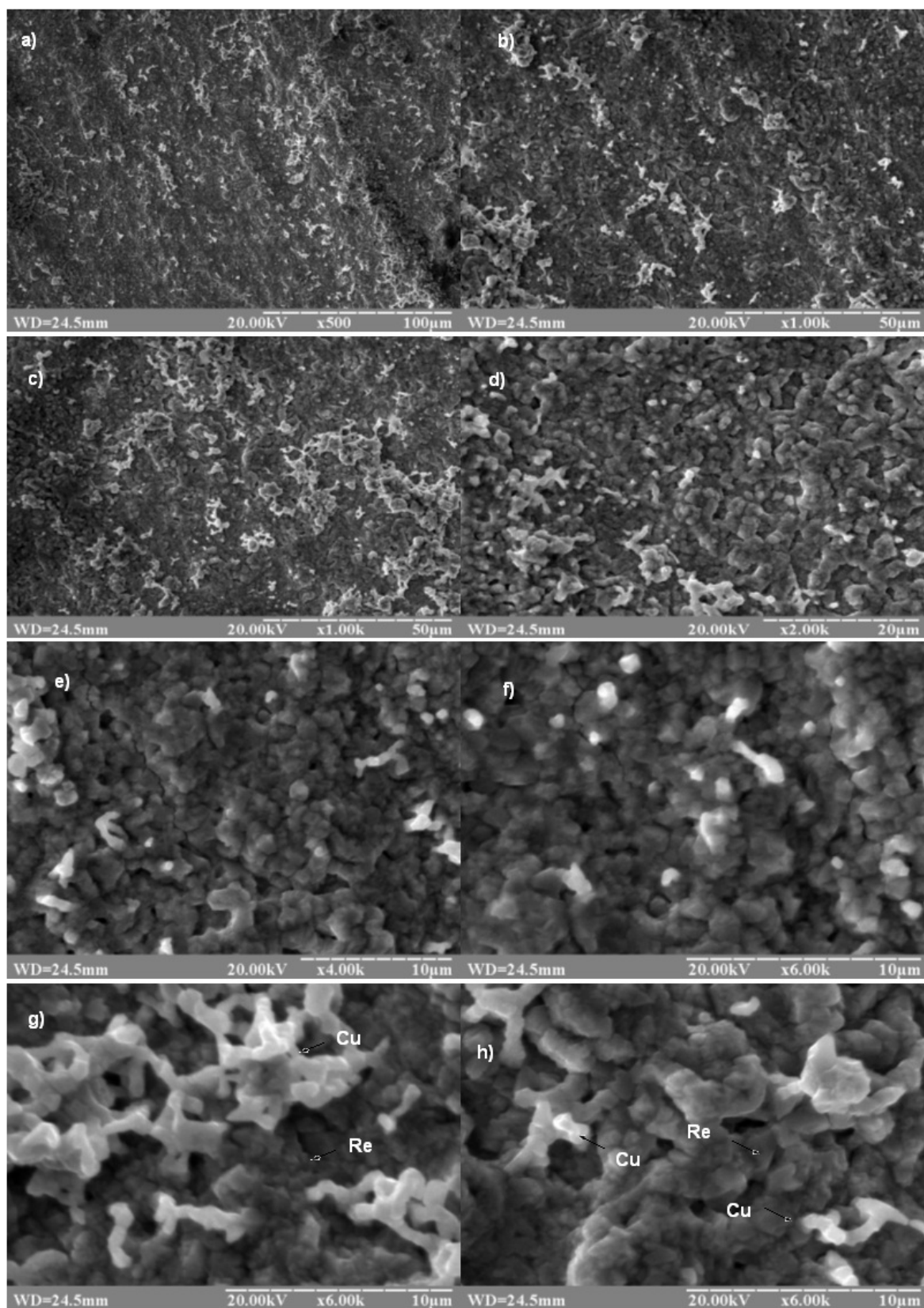


Рисунок 4.11 – Мікрофотографії Cu-Re композиту осадженого на кордієриті ($Mg_2Al_4Si_6O_{18}$). Реній та мідь визначені методом мікрорентгеноспектрального аналізу.

Експеримент 3. У кварцеву трубку (Рисунок 4.8) у зону 1 вміщували 1 г чистого транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III). У зону 2 кварцевої трубки вміщували 0,1 г чистого металічного Рb. Після 5 годин нагрівання зони 2 в кінці зони x утворилось свинцево-ренієве дзеркало (Рисунок 4.12).

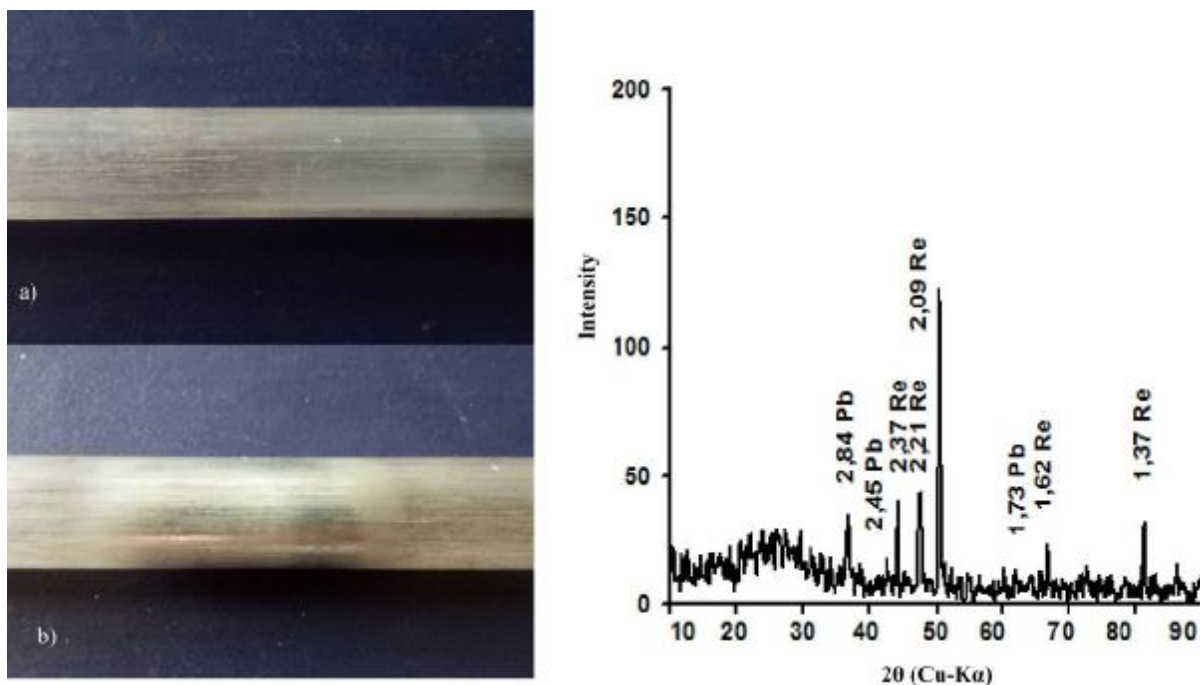


Рисунок 4.12 – Свинцево-ренієвий композит та РФА. а) Фото кварцевої трубки до нанесення покриття. в) Фото Рb-Re дзеркала.

Використовуючи РФА, визначено свинцево-ренієвий композит. Якщо видалити Рb з зони 2 та продовжити нагрівання зони x та зони y в потоці суміші газоподібного транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) та аргону було одержано тільки металічний реній у зоні x (Рисунок 4.13) та Рb-Re у зоні y. Якщо реакційний газ пропустити через розчин калій йодиду (KI), і пізніше додати натрій тіосульфат, утворюється жовтий осад PbI_2 . РФА жовтого осаду наведено на Рисунку 4.14.

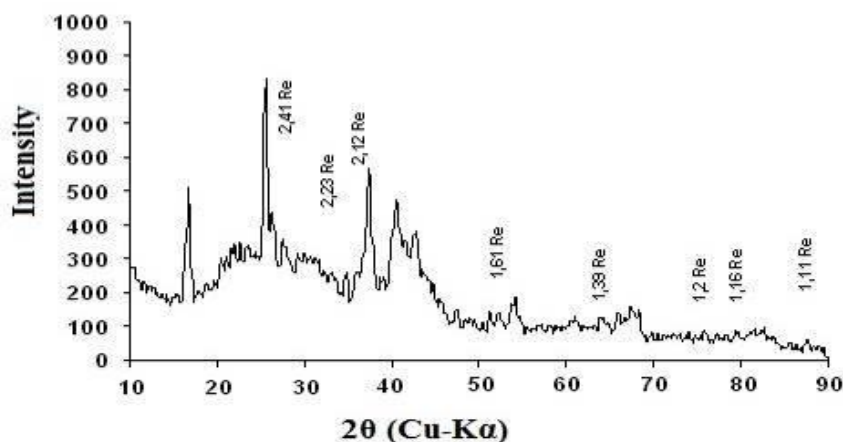


Рисунок 4.13 – РФА ренію осадженого у зоні х.

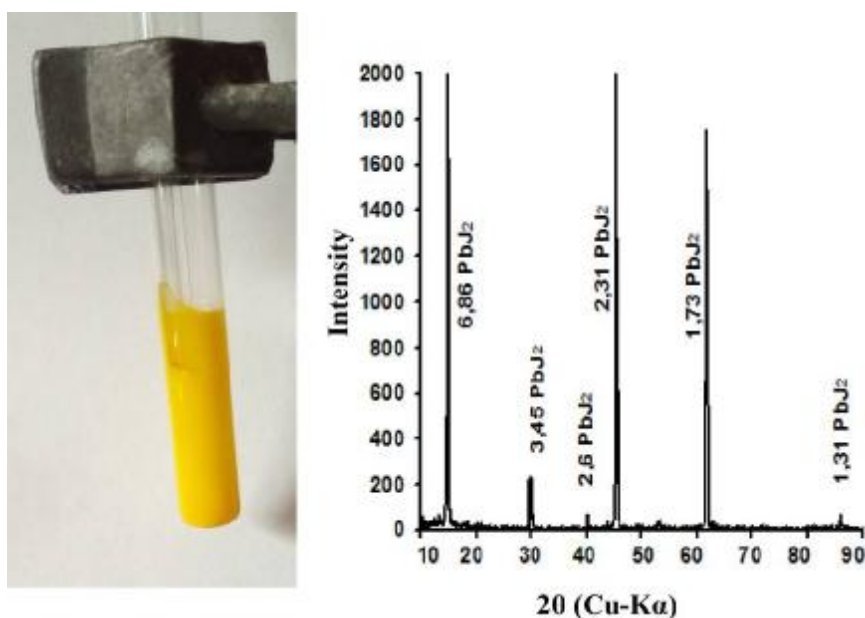
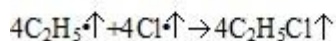
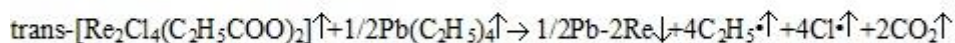
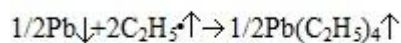
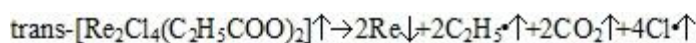


Рисунок 4.14 – РФА жовтого осаду.

Реакція термодеструкції транс-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III) з металічним Рb в тоці інертного газу протікає згідно схеми:



Утворення $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \uparrow$ або $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_n \uparrow$ базується на літературних даних про вільні радикали [165-174], реакції з КІ та утворенні металічних дзеркал. Навіть сьогодні метод визначення радикалів шляхом взаємодії з дзеркалами металів не втратив своєї актуальності [165-168].

Визначення адгезії покриттів визначали за [175] методами 2 (метод надрізання решіткою) та 4 (метод паралельного надрізання). Дані визначень адгезії та інших параметрів одержаних покриттів наведено у Таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Характеристики одержаних ренієвих покриттів та КОМПОЗИТІВ

Комплекс з якого одержано покриття	Склад покриття	Адгезія, бал		Товщина покриття, мкм	Розмір зерен покриття, мкм
		Метод надрізання решіткою, бал	Метод паралельного надрізання, бал		
цис- [Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ (DMAA) ₂]	99,9% Re	1	2	1,1	5-20
цис- [Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (DMAA) ₂]	99,9% Re	2	2	3,2	1-100
цис-[Re ₂ Cl ₄ (n-C ₃ H ₇ COO) ₂ (H ₂ O) ₂]	99,9% Re	2	2	3,2	10-100
цис- [Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (DMAA) ₂]+Cu	≈25% Cu ≈75% Re	2	2	4,1	0,1-20
транс- [Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (DMAA) ₂]+Pb	≈25% Pb ≈75% Re	1	1	-	-

Також композиційній мідно-ренієвий матеріал впродовж року залишався на повітрі. Після чого було зроблено його рентгенофазовий аналіз (Рисунок 4.15).

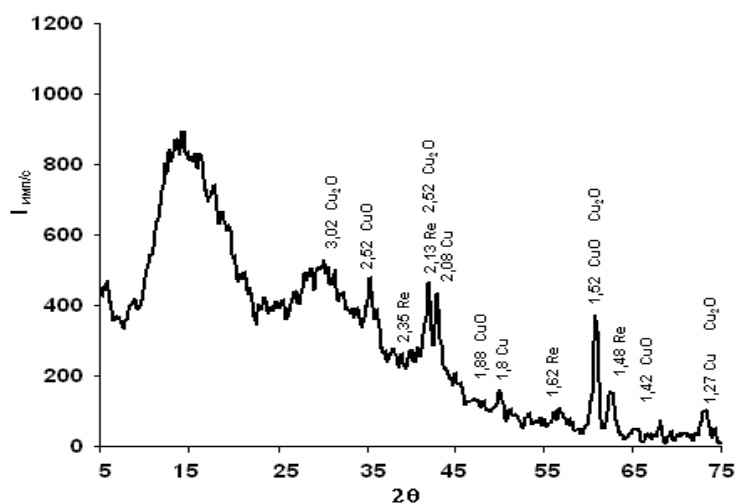


Рисунок 4.15 – РФА порошку купрум-ренієвого композиту через рік одержаного з цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(DMAA)₂]. Cu-K_α випромінювання.

На Рисунку 4.16 наведено покриття одержане із біядерних галогеноацетатів ренію(III).

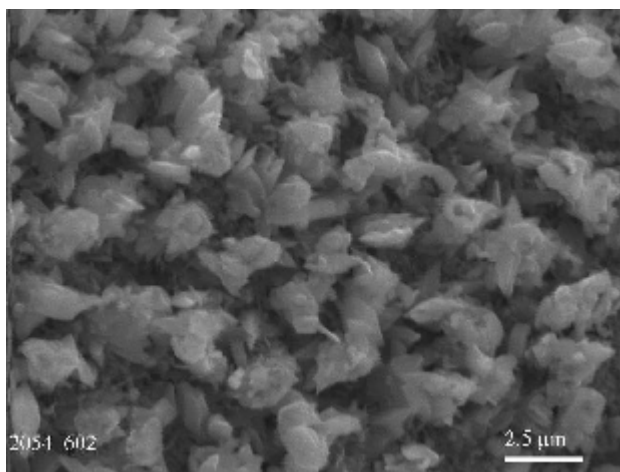


Рисунок 4.16 – Мікрофотографія ренієвого покриття одержаного методом CVD з використанням цис-[$\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$].

Порівнюючи одержані покриття з покриттями одержаними із галогеноацетатів (Рисунок 4.16) можна припустити, що склад та структурний тип вихідного біядерного карбоксилату ренію(III) роблять суттєвий внесок у морфологію покриття та розміри кристалітів ренію.

4.5 Висновки до розділу 4

Одержано покриття металічного ренію [176] з цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$], цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{DMAA})_2$], цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$], мідно-ренієвий та реній-свинцевий композити. Покриття досліджені РФА, елементним аналізом та растровою електронною мікроскопією. Розміри окремих фрагментів одержаних матеріалів наближаються до наноструктурованих і потребують сучасного обладнання для їх дослідження 3D рельєфу (наприклад, трансемісійна мікроскопія (ТЕМ) та атомно-силової мікроскопія (АСМ)), а також для встановлення факту збереження кластерного фрагменту Re-Re при термодеструкції карбоксилатів диренію(III). Загалом одержані матеріали та методи їх отримання можуть бути застосовані для створення каталітичних систем нового рівня, а процес утворення мідних дендритних утворень міді для створення кантиліверів в

АСМ. Також методом газофазної деструкції транс-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$] з металічною міддю та свинцем доведено радикальний маршрут термодеструкції транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) в інертній атмосфері та встановлено схему сумісного газофазного переносу металів та ренію.

Перевірка одержаних методом CVD ренієвих покриттів на каталітичному допалі модельної суміші вихлопних газів показало, що 1-2% вмісту ренію у каталітичній системі та температури вихлопних газів у 400-600°С достатньо для процесу конверсії NO до 90%, а SO₂ і CO до 50%.

ЗАКЛЮЧЕННЯ

У результаті виконаних досліджень досягнута основна мета роботи – вдосконалено методику синтезу біядерних хлорокарбоксилатів диренію(III) структурного типу «китайський ліхтарик» та досліджено термохімічні властивості біядерних хлорокарбоксилатів диренію(III) різних структурних типів для подальшого одержання металічного ренію та матеріалів на його основі.

У якості вихідних сполук були використані кластерні хлорокарбоксилати диренію(III) загальних формул цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2$]; транс-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2$], де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ та L – H_2O ; ДМФА; ДМАА; Ру, які синтезовані стандартними способами, а [$\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4$] новою вдосконаленою методикою. Термічна поведінка синтезованих комплексів досліджена в процесах термодеструкції.

Не можна залишити без уваги практичну значимість кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III). Крім декакарбонілу ренію $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, який широко використовують у методах CVD, але синтез якого дуже складний, а сама сполука не дуже стійка, альтернативою можуть слугувати кластерні хлорокарбоксилати диренію(III), наприклад, вміст ренію в $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ становить $W(\text{Re})=57,08\%$, в транс-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$] вміст ренію $W(\text{Re})=56,82\%$, що всього на 1% менше ніж в декакарбонілі, а синтез набагато легше і не потребує складного обладнання, екстремальних умов синтезу та небезпечних речовин [164, 191]. Усі синтезовані карбоксилати можуть бути з легкістю ідентифіковані за допомогою методу UV-vis спектроскопії [18, 20, 25, 32, 33, 35, 36, 83, 148, 149, 152-157].

Для кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2$] де R – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ та L – H_2O ; ДМФА; ДМАА визначено маршрут перебігу реакцій термодеструкції, які протікають у дві послідовні стадії з відщепленням аксіальних лігандів. Також завдяки одержаним нами експериментальним даним, а також спираючись на

літературні дані про карбонові кислоти [188], виведено залежність стабільності кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) від природи та структури екваторіальних лігандів: термічна стабільність кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) буде збільшуватися із збільшенням температури кипіння і кількості атомів вуглецю в одноосновній карбоновій кислоті нерозгалуженої будови завдяки симетричності молекул, кислоти з парною кількістю атомів карбону сильніше взаємодіють між собою в кристалічній ґратці, а отже з розгалуженням карбонового ланцюга кислоти (*ізо*-кислоти) термостабільність кислот і відповідно хлорокарбоксилатів диренію(III) буде зменшуватися.

Доведено утворення металокомпозитів Cu-Re та Pb-Re на кераміці газофазною радикальною транспортною реакцією, через взаємодію транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) з компактними міддю та свинцем. Вільні радикали $C_2H_5\bullet$ виявлено за реакцією з металічними дзеркалами чистих Cu та Pb. Перевірка одержаних методом CVD ренієвих покриттів на каталітичному допалі модельної суміші вихлопних газів показало, що 1-2% вмісту ренію у каталітичній системі та температури вихлопних газів у 400-600 °C достатньо для процесу конверсії NO до 90%, а SO₂ і CO до 50%.

Проведені дослідження вносять вагомий внесок у фундаментальну хімію кластерних карбоксилатних сполук елементів VII-б групи, а проведені випробування каталітичних властивостей металічного ренію, одержаного низькотемпературним методом CVD, робить їх актуальними для практичного використання у нейтралізаторах. Так як Tc займає середню позицію в ряду металів VII-б групи Періодичної системи Д.І. Менделєєва, його сполуки будуть більш реакційноздатними. Це дозволяє стверджувати, що одержані закономірності досліджень кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) можуть бути застосовані для відповідних комплексів технецію. Тобто комплекси диренію(III) можуть виступати в якості моделі для аналогічних сполук технецію.

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- μ -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- μ -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 – C_2H_5 ; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ та L – H_2O ; ДМФА; ДМАА; Ру на повітрі, показав що: а) терморозклад цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ супроводжується ступінчатим відщепленням лігандів H_2O , ДМФА та ДМАА з утворенням термічно-стабільних цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ 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_2O , 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 , $E_A(\text{ДМФА})=19,8-28,4 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$;

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 , $E_{A2}(\text{ДМФА})=12,9-18,7 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$

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 , $E_A(\text{ДМАА})=15,9-57,7 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$;

II) $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})]\downarrow \rightarrow \text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]\downarrow + \text{ДМАА}\uparrow$,
 $E_{A2}(\text{ДМАА})=11,1-30,2 \text{ кДж}\times\text{моль}^{-1}$; б) терморозклад $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$; транс-
 $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ 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 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°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 пльумбуму 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-
 $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$ 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 з вмістом 1-2 % металічного ренію для
каталітичного допалу вихлопних газів за температури 600°C зі ступенем
конверсії NO до 90%, а SO₂ і CO до 50%.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Котельникова А. С. Исследование комплексных соединений двухвалентного рения / А. С. Котельникова, В. Г. Тронеv // Журнал неорг. Химии. – 1958. – Т.3, №4. – С.1008-1027.
2. Котельникова А. С. Получение дихлормоноацетата рения и его производных с пиридином и тиомочевинной / А. С. Котельникова, Г. А. Виноградов // Докл. АН СССР. – 1963. – Т.152, №3. – С.621-623.
3. Магнитная восприимчивость некоторых соединений рения / В. И. Белова, Я. К. Сыркин, Е. Г. Ипполитов // Журнал структурной химии. – 1964. – Т.5, №2. – С.281-287.
4. Cotton F. A. A molecular orbital treatment of the bonding in certain metal atom clusters / F. A. Cotton, T. E. Haas // Inorg. chem. – 1964. – V.3, №1. – P. 10-17.
5. Cotton F. A. Metal atom clusters in oxide systems / F. A. Cotton // Inorg. Chem. – 1964. – V.3, №9. – P. 1217-1220.
6. Cotton F. A. Metal-Metal Bonding in $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ Ions and Other Metal Atom Clusters / F. A. Cotton // Inorg. Chem. – 1965. – V.4, №3. – P.334-336.
7. Cotton F. A. Molecular orbital calculations for complexes of heavier transition elements. The metal-metal bonding and electronic structure of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ / F. A. Cotton, C. B. Harris // Inorg Chem. – 1967. – V.6, №5. – P.924-929.
8. Mortola A. P. Electronic structure of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ / A. P. Mortola, J. W. Moskowitz, N. Rosch, C. D. Cowman, H. B. Gray // Chem Phys. Lett. – 1975. – V.32, №2. – P.283-286.
9. Cotton, F.A.; Murillo, C.A.; Walton, R.A. Multiple bonds between metal atoms. – New York: Springer, 2005. – 818 p.
10. Bennett M. J. Some reactions of the octahalodirhenate(III) ions. Structural characterization of dichlorotetrabenzoato dirhenium(III)/ M. J. Bennett, W. K. Bratton, F. A. Cotton, W. R. Robinson // Inorg. Chem. – 1968. – V.7, №8. – P.1570-1575.

11. Суражская М.Д. Структура кристаллов тетрахлоро-диацетата рения(III) с аксиальными молекулами диметилформаида / М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина, П. А. Козьмин, и др. // Коорд химия. – 1978. – Т.4, №9. – С. 1430-1434.
12. Cotton F. A. Investigations of quadruple bonds by polarized crystal spectra. I. The interpretation of the spectrum of tetra(n-butylammonium) octachlorodirhenate. The disordered crystal structure / F. A. Cotton, B. A. Freuz, B. R. Stults, T. R. Webb // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – V.98, №10. – P.2768-2773.
13. Cowman C. D. Low-temperature polarized spectral study of the lowest electronic absorption band in $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and related binuclear complexes / C. D. Cowman, H. B. Gray // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V.95, №24. – P.8177-8188.
14. Козьмин П. А. Кристаллохимия соединений рения со связями Металл-Металл / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская // Координационная химия. – 1980. – Т.6, №5. – С.643-694.
15. Котельникова А. С. Карбоксилатные комплексы дирения с кратной связью Металл-Металл / А. С. Котельникова // Координационная химия. – 1991. – Т.17, №7. – С.867-880.
16. Козьмин П. А. Синтез и предварительные данные рентгеноструктурного исследования октабромодиренат(III)-гидро-бис-(диметилацетамид)ония / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина, А. В. Штеменко, А. С. Котельникова // Координационная химия. – 1981. – Т.7, №8. – С.1271.
17. Козьмин П. А. Атомное строение кристаллов соединения $\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина // Журнал неорганической химии. – 1981. – Т.2, №1. – С.107-110.
18. Козьмин П. А. Цепочечное строение кристаллов димерного соединения рения $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина // Координационная химия. – 1979. – Т.5, №10. – С.1542-1544.

19. Мельник С. Г. Синтез и кристаллическая структура комплекса $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3)_2]$ / С. Г. Мельник, Я. Е. Филинчук, А. В. Штеменко // Координационная химия. – 2004. – Т.30, №11. – С.835-840.
20. Козьмин П. А. Структура кристаллов соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_2$ / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина // Координационная химия. – 1979. – Т.5, №4. – С.598-600.
21. Таха F. Carboxylic acid complexes of rhenium / F. Таха, G. Wilkinson // J. Chem. Soc. – 1963. – V. 0. – p. 5406-5412.
22. Котельникова А. С. Монохлородиацетат рения, его получение и свойства / А. С. Котельникова, Г. А. Виноградова // Журн. неорган. химии. – 1964. – т.9, №2. – с. 307-311.
23. Cotton F. A. Some reactions of the octahalodirhenium(III) ions. Reactions with phosphines / F. A. Cotton, N. F. Curtis, W. R. Robinson // Inorg. Chem. – 1965. – v.4, №12. – p. 1696-1700.
24. Cotton F. A. Compounds containing dirhenium(III) octahalide anions / F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. Jonson, W. R. Robinson // Inorg. Chem. – 1965. – v.4, №3. – p. 326-330.
25. Cotton F. A. Some reactions of the octahalodirhenate(III) ions. Preparation and properties of tetracarboxylato compounds / F. A. Cotton, C. Oldham, W. R. Robinson // Inorg. Chem. – 1966. – v.5, №10. – p. 1798-1802.
26. Glicksman H. D. Studies on metal carboxylates. Reactions of molybdenum(II), rhodium(II) and rhenium(III) acetates with gaseous hydrogen chloride and hydrogen bromide / H. D. Glicksman, A. D. Hamer, T. J. Smith, R. A. Walton // Inorg. Chem. – 1976. – v.15, №9. – p. 2205-2209.
27. Cotton F. A. Some reactions of the rhenium-rhenium bond toward oxygen and sulfur donors / F. A. Cotton, C. Oldham, R. A. Walton // Inorg. Chem. – 1967. – v.6, №2. – p. 214-228.

28. Багиров Ш. А. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / Ш. А. Багиров, П. А. Козьмин, А. С. Котельникова, Т. Б. Ларина, Т. В. Мисаилова, М. Д. Суражская // Координационная химия. – 1977. – Т.3, №2. – с. 277-278.
29. Штеменко А. В. Тетрагалогенодиацетатные комплексы Re_2^{6+} транс-конфигурации / А. В. Штеменко, Ш. А. Багиров, А. С. Котельникова, В. Г. Лебедев, О. И. Казимов, О. И. Алиева // Журн. неорган. химии. – 1981. – т.26, №1. – с. 111-114.
30. Calvo C. Studies of rhenium carboxylate complexes. Tris (μ -i-butirato)di(chlororhenium(III)) perrhenate / C. Calvo, N. C. Jayadevau, J. L. Looor // Canad. J. Chem. – 1969. – v.47, №22. – p. 4213-4220.
31. Козьмин П. А. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{O}_2\text{CH})_3$ с четверной связью металл-металл / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина, Ш. А. Багиров, И. С. Османов, А. С. Котельникова, Т. В. Мисаилова // Координационная химия. – 1979. – Т.5, №10. – с. 1576-1577.
32. Козьмин П. А. Строение кристаллов соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{HCOO})_3$ / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина // Координационная химия. – 1980. – Т.6, №6. – с. 963-966.
33. Cotton F. A. Some new types of quadruply bonded dirhenium compounds containing bridging carboxylato groups / F. A. Cotton, L. D. Gage, C. E. Rice // Inorg. Chem. – 1979. – v.18, №4. – p. 1138-1142.
34. Козьмин П. А. Кристаллическая структура $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO}(\text{H}))_2](\text{H}_2\text{O})_2$ с димерным строением комплекса / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, В. Г. Кузнецов // Журн. Структ. хим. – 1970. – Т.11, №2. – с. 313-317.
35. Котельникова А. С. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ / А. С. Котельникова, Т. В. Мисаилова, П. А. Козьмин, Т. Б. Ларина, М. Д. Суражская // Координационная химия. – 1977. – Т.3, №1. – с. 127-128.

36. Козьмин П. А. Кристаллическая структура диформиата гексахлородирената аммония / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина // Журн. Структ. хим. – 1974. – Т.15, №1. – с. 64-69.
37. Козьмин П. А. Строение кристаллов соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{HCOO})_2[\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ / П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина // Координационная химия. – 1980. – Т.6, №8. – с. 1259-1263.
38. Bratton W. K. Tetraiododibenzoatodirhenium(III) / W. K. Bratton, F. A. Cotton // Inorg. Chem. – 1969. – v.6, №6. – p. 1299-1302.
39. Металлоорганические соединения в электронике / Г. А. Разуваев, Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. А. Саламатин. – М.: Наука, 1977. – 479 с.
40. Коттон Ф.А. Кратные связи металл-металл. Пер.с англ. / Ф. А. Коттон, Р. Уолтон. – М.: Мир, 1985. – 535 с.
41. Багиров Ш. А. Термическое разложение октахлородирената аммония. / Ш. А. Багиров, А. С. Котельникова, А. В. Штеменко, Б. А. Бовыкин, Н. С. Османов, А. И. Алиева // Журн. неорган. химии. – 1984. – т. 29, №7. – с. 1742-1747.
42. Штеменко А. В. Термическое разложение биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) / А. В. Штеменко, Б. А. Бовыкин, В. Ц. Шрам, А. С. Котельникова, И. Ф. Голованева, А. В. Стеблевский // Журн.неорган.хим. – 1985. – Т.30, №12. – с.3085-3089.
43. Османов Н. С. Термическое разложение тетрахло-родиформиатных комплексов рения(III) / Н. С. Османов, Т. А. Аббасова, А. С. Котельникова // Журн.неорган.хим. – 1997. – Т.42, №1. – с. 67-70.
44. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
45. Костиков В. И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 560с.

46. Hieber W. Über Metallcarbonyle. XXXVII. Über Rhenium-halogenopentacarbonyle, ihre Bildungstendenz und Eigenschaften / W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1941. — V.248, № 3. — P. 243–255.
47. Киреев В. Ю. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы / В. Ю. Киреев, А. А. Столяров. – М.: Техносфера, 2006. – 192 с.
48. Сыркин В. Г. CVD- метод. Химическая парофазная металлизация / В. Г. Сыркин. – М.: Наука, 2000. – 496 с.
49. Раков Э. Г. Получение покрытий и изделий из вольфрама водородным восстановлением его гексафторида / Э. Г. Раков, Н. А. Велешко. – М.: Атомная техника за рубежом, 1974. – №1. – С. 18-339.
50. Hatakeyama T. Handbook of thermal analysis / T. Hatakeyama, Liu Zhenhai. - New York: Willey, 1998. – 452 p.
51. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Г. А. Меерсон. – М.: Металлургия, 1973. – 607 с.
52. Зеликман А. Н. Получение рениевых покрытий методом термической диссоциации оксихлорида / А. Н. Зеликман, Н. В. Барышников, М. В. Теслицкая // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1963. – №4. – С. 161-168.
53. Zhisheng Zhao Bulk Re_2C : Crystal Structure, Hardness and Ultra-incompressibility / Zhao Zhisheng, Lin Cui, Li-Min Wang, Bo Xu, Zhongyuan Liu, Dongli Yu, Julong He, Xiang-Feng Zhou, Hui-Tian Wang, and Yongjun Tian // Crystal Growth & Design. – 2010. – V. 10, №. 12. – p. 5024-5026.
54. Erick A. Juarez-Arellano Stability field of the high-(P , T) Re_2C phase and properties of an analogous osmium carbide phase / Erick A. Juarez-Arellano, Björn Winkler, Alexandra Friedrich, Lkhamsuren Bayarjargal, Victor Milman, Jinyuan Yan, Simon M. Clark // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 481. – P. 577-581.

55. Сыркин В. Г. Газофазная металлизация через карбонилы / В. Г. Сыркин. – М.: Металлургия, 1985. – 247 с.
56. Сыркин В. Г. Карбонильные металлы / В. Г. Сыркин. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.
57. Грибов Б. Г. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. В. Жук. – М.: Наука, 1981. – 322 с.
58. Cotton F. A. Bond between metal atoms. A new mode of transition metal chemistry / F. A. Cotton, M. N. Chisholm // Chem. and Eng. News. – 1982. – V.60, №26. – P. 40-54.
59. Пауэлл К. Осаждение из газовой фазы / Под.ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочера мл. – М.: Атомиздат, 1970. – 431 с.
60. Cotton, F. A. The Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Octachlorodirhenate(III) Dihydrate, $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ / F. A. Cotton, C. B. Harris // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4, № 3. – P. 330-333.
61. Раков Э. Г. Химическое осаждение из газовой фазы / Э. Г. Раков, В. В. Тесленко. – Москва. – 1983. – 31 с.
62. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. – М.: Мир, 1971. – 222 с.
63. Top S. Rapid and mild synthesis of $[Re_2(CO)_{10}]$ by reduction of $[NH_4][ReO_4]$ at atmospheric CO pressure / S. Top, P. Morel, M. Pankowski, G. Jaouen // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1996. — № 17. — P. 3611–3612.
64. Crocker L. S. Improved synthesis of carbonylrhenium / L. S. Crocker, G. L. Gould, D. M. Heinekey // J. Organomet. Chem. — 1988. — V.342, № 2. — P. 243–244.
65. Белозерский Н. А. Карбонилы металлов / Н. А. Белозерский. — М.: Металлургиздат, 1958. — 372 с.

- 66.Штеменко А.В. Восстановление перрената калия гипофосфитом натрия в смеси муравьиной и бромистоводородной кислот / А. В. Штеменко, А. Н. Шаповал // Укр. хим. журнал. — 2006. — Т.72., №11. — С. 17–20.
- 67.Шаповал А. Н. Синтез пентакарбонилгалогенидов рения(І). І. Восстановление перрената калия гипофосфитом натрия в смеси галогенводородной и муравьиной кислот / А. Н. Шаповал, А. В. Штеменко // Вопросы химии и хим. технол. — 2005. — № 3. — С. 32–33.
- 68.Schmidt S. P. Pentacarbonylrhenium halides / S. P. Schmidt, W. C. Trogler, F. Basolo // Inorganic Syntheses. — 1990. — V.28. — P. 160–165.
- 69.Cotton F. A. The Structure of Rhenium Pentacarbonyl Chloride, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ / F. A. Cotton, L. M. Daniels // Acta Cryst. — 1983. — C39. — P. 1495–1496.
- 70.Petz W. 40 years of transition-metal thiocarbonyl chemistry and the related CSe and CTe compounds / W. Petz // Coordination Chemistry Reviews. — 2008. — V.252, №.15. — P. 1689-1733.
- 71.Pat. US3071493A USA Thomas P. Whaley, Norman Vello Metal plating process, опубликован 01.01.1963, заявлен 15.10.1961 правообладатель Ethyl Corp, Ser. No. 1526527.
- 72.Pat. US3018194A USA Norman Vello, Thomas P. Whaley Metal plating process, опубликован 23.01.1962, заявлен 03.08.1959, правообладатель Ethyl Corp, Ser. No. 8310776.
- 73.Vijay Bhaskaran Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Cu-Pd Films: Alloy Growth Kinetics / Bhaskaran Vijay, Paolina Atanasova, Mark J. Hampden-Smith, and Toivo T. Kodas // Chem. Mater. — 1997. — V.9. — P. 2822-2829.
- 74.Shuo Gu Reactions of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ and $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ during Chemical Vapor Deposition of Copper-Cobalt Films / Gu Shuo, Xuebin Yao, Mark J. Hampden-Smith, Toivo T. Kodas // Chem. Mater. — 1998. — V. 10, №. 8. — P. 2145-2151.

75. Philippe Serp Chemical Vapor Deposition Methods for the Controlled Preparation of Supported Catalytic Materials / Serp Philippe, Kalck Philippe // *Chemical Reviews*. – 2002. – V. 102, No. 9. – p. 3085-3128.
76. Myron J. Rand Chemical Vapor Deposition of Thin-Film Platinum / Rand Myron J. // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and technology*. – 1973. – V. 120, No. 5. – P. 686-693.
77. Tug̃çe Ayvalı Facile synthesis of ultra-small rhenium nanoparticles / Ayvalı Tug̃çe, Pierre Lecante, Pier-Francesco Fazzini, Ange´lique Gillet, Karine Philippot, Bruno Chaudret // *Chem. Commun.* – 2014. – v.50. – P. 10809-10811.
78. Orlando Miramontes Ultra-small rhenium clusters supported on graphene / Miramontes Orlando, Franco Bonafé, Ulises Santiago, Eduardo Larios-Rodriguez, Jesús J. Velázquez-Salazar¹, Marcelo M. Mariscal, Miguel José Yacaman // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V.17. – P. 7898-7906.
79. Valentino Canale Deoxydehydration of glycerol to allyl alcohol catalyzed by rhenium derivatives / Canale Valentino, Lucia Tonucci, Mario Bressan and Nicola d’Alessandro // *Cat. Sci. Technol.* – 2014. – v.00. – P. 1-8.
80. Inma Angurell Metallodendrimers containing both ruthenium (internal layer) and rhenium (external layer) / Angurell Inma, Joao C. Lima, Lara-Isabel Rodriguez, Laura Rodrı´guez, Oriol Rossell and Miquel Seco // *New J. Chem.* – 2006. – v.30. – P. 1004–1008.
81. Vebjorn Bakken Bimetallic Cobalt/Rhenium Systems: Preferred Position of Rhenium Through an Interdisciplinary Approach / Bakken Vebjorn, Edvard Bergene, Erling Rytter, Ole Swang // *Catal. Lett.* – 2010. - v. 135. – p. 21–25.
82. Naktal Al-Dulaimi Chemical vapour deposition of rhenium disulfide and rhenium-doped molybdenum disulfide thin films using single-source precursors / Al-Dulaimi Naktal, David J. Lewis, Xiang Li Zhong, M. Azad Malik and Paul O’Brien // *J. Mater. Chem. C*. – 2016. – v.4. – p. 2312-2318.

83. Antonios Christodoulakis Rhenium(III) chloride vaporisation and vapor complexation in the rhenium(III) chloride–aluminium(III) chloride system / Christodoulakis Antonios, Constantinos Maronitis and Soghomon Boghosian // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – v.3. – P. 5208–5212.
84. Gelfond N. V. Structure of rhenium coating obtained by CVD / N. V. Gelfond, N. B. Morozova, E. S. Filatov, S. A. Gromilov, and I. K. Igumenov // *Journal of Structural Chemistry.* – 2009. – V. 50, No. 6. – p. 1126-1133.
85. Yongle Huang Oxidation of iridium coating on rhenium coated graphite at elevated temperature in stagnated air / Huang Yongle, Shuxin Bai, Hong Zhang, Yicong Ye // *Applied Surface Science.* – 2015. – v. 328. – P. 436–443.
86. Harry C. King Chemical Vapor Infiltration of rhenium / King Harry C., Mark C. Renier, Karen E. Ellzey, W. Jack Lackey // *Chem. Vap. Deposition.* – 2003. – v.9, No.2. – P. 59-63.
87. David Raciti Pt₃Re Alloy Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / Raciti David, Joseph Kubal, Cheng Ma, Michael Barclay, Matthew Gonzalez, Miaofang Chi, Jeffrey Greeley, Karren L. More and Chao Wang // *Nano Energy.* – 2016. – v. 20. – P. 202-211.
88. Raghavan V. Al-Ni-Re (Aluminum-Nickel-Rhenium) / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2010. – V.31, No.1. – P. 53-54.
89. Monika J. Rak Mechanochemical synthesis of Au, Pd, Ru and Re nanoparticles with lignin as a bio-based reducing agent and stabilizing matrix / Rak Monika J., Tomislav Friscic and Audrey Moores // *Faraday Discuss.* – 2014. – v.170. – p. 155-167.
90. David B. Seley ReSe₂ nanotubes synthesized from sacrificial templates / Seley David B., Manashi Nath and B. A. Parkinson // *J. Mater. Chem.* – 2009. – v.19. – P.1532–1534.
91. Valenzuela C. Diaz Solution and surfactant-free growth of supported high index facet SERS active nanoparticles of rhenium by phase demixing / C.

- Diaz Valenzuela, M. L. Valenzuela, S. Caceres and C. O'Dwyer // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – v.1. – P. 1566-1572.
92. Shirui Yang A study of CVD growth kinetics and morphological evolution of rhenium from ReCl_5 / Yang Shirui, Chengwen Tan, Xiaodong Yu, Kexue Liu, Zhankao Wang, Yandong Wang, Honglei Ma, Fuchi Wang, Hongnian Cai // *Surface & Coatings Technology.* – 2015. – v. 265. – P. 38–45.
93. Стеблевский А. В. Масс-спектральное исследование процессов сублимации некоторых кластерных соединений рения / А. В. Стеблевский, А. С. Алиханян, Л. Г. Веденкина, А. В. Штеменко, А. С. Котельникова, В. И. Горгораки // *Координационная химия.* – 1984. – Т.10, вып 1. – с. 72-76.
94. Шаповал А. Н. Синтез пентакарбонилгалогенидов рения(I). Восстановление перрената калия гипофосфитом натрия в смеси галогеноводородной и муравьиной кислот / А. Н. Шаповал, А. В. Штеменко // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2005. – №3. – с. 32-33.
95. Shtemenko N. Dichlorotetra- μ -isobutyrate dirhenium(III): enhancement of cisplatin action and RBC-stabilizing properties / N. Shtemenko, P. Collery, A. Shtemenko // *Anticancer research.* – 2007. – Vol.27. – P. 2487-2492.
96. Ряшенцева М. А. Каталитические свойства рения и его соединений / М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев // *Успехи химии.* – 1969. – Т.38, №11. – С. 2050-2074.
97. Ряшенцева М. А. Рений и его соединения в гетерогенном катализе / М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев. – М.: Наука, 1983. – 248 с.
98. Ряшенцева М. А. Рений и его соединения в гетерогенном катализе, серия химическая / М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев // *Изв. АН СССР.* – 1973. – №7. – С. 1583-1587.
99. Анисимов С. Б. Исследование каталитических свойств рения и некоторых его соединений / С. Б. Анисимов, В. М. Крашенникова, М. С. Платонов // *ЖОХ.* – 1935. – Т.5. – С.1059-1060.

100. Biloen P. The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts / P. Biloen, J. N. Helle, H. Verbeck // *J. Catal.* – 1980. – Vol. 63. – P. 112-118.
101. George G. Antos Catalytic naphtha reforming. Second edition, Revised and expanded. / Antos George G., Abdullah M. Aitani. – New York: Basel, 2004. – 602 p.
102. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А. П. Виноградов. – *Геохимия*, 1962. – Т. 7. – С. 555-571.
103. Друце И. Рений, дву-марганец, элемент с атомным номером 75 / пер. с англ. Л. И. Хмельницкого под редакцией А. В. Лапицкого. – Изд. иностр. лит.: Москва, 1951. – 116 с.
104. Раков Э. Г. Рений. *Химическая энциклопедия*: В 5 т. / Э. Г. Раков, И. Д. Трошкина. – М.: Большая рос. Энциклопедия, 1995. – Т. 4. – С. 236-238.
105. Лебедев К. Б. Рений. / К. Б. Лебедев. – М.: *Металлургиздат*, 1963. – 208 с.
106. Редкие и рассеянные элементы: *Химия и технология*: В 3кн. / Под ред. С. С. Коровина. – М.: МИСИС, 2003. – Кн. 3. – 440 с.
107. Jose A. Rodriguez Adsorption of CO, H₂, O₂, and CO₂, on clean and Cu-covered Re(0001): an XPS study / Rodriguez Jose A., Robert A. Campbell and D. Wayne Goodman // *Surface Science*. – 1991. – V. 244. – p. 211-220.
108. Zaera F. The chemisorption of O₂, CO, D₂ and C₂H₄ over epitaxially grown rhenium crystalline films. / F. Zaera, G. A. Somorjai // *Surface Science*. – 1985. – V. 154. – p. 303-314.
109. Сборник «Исследование и применение сплавов рения» труды 4 всесоюзного совещания по проблеме рения. – М.: *Наука*, 1975.
110. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин, С. С. Кипарисов, В. И.

- Костиков, А. В. Крупин, В. В. Кудинов, Г. А. Либенсон, Б. С. Митин, О. В. Роман. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
111. Палант А. А. Металлургия рения / А. А. Палант, И. Д. Трошкина, А. М. Чекмарев. – М.: Наука, 2007. – 298 с.
112. Proceedings of the International symposium on rhenium and rhenium alloys: TMS annual meeting / Ed. V. D. Bryskin. – Orlando (Florida), 1997. – 826 p.
113. Иофис Н. А. Исследование и применение сплавов рения: Тр. IV Всесоюзн. Совещ. По проблеме рения (Москва 1973) / Н. А. Иофис. – М.: Наука, 1975. – с. 110-113.
114. Фельдман Ф. С. Исследование и применение сплавов рения: Тр. IV Всесоюзн. Совещ. По проблеме рения (Москва 1973) / Ф. С. Фельдман, Б. И. Горфинкель, В. Г. Устинова. – М.: Наука, 1975. – С. 123-125.
115. Сыркин В. Г. Карбонильные соединения в науке и технике / В. Г. Сыркин. – М.: Знание, 1981. – 64 с.
116. Ellis R. Rhenium, a truly modern metal / R. Ellis. – Mining Mag., 2004. – P. 32-33.
117. Rhenium: Proc. Symp. Of the electrochem. Soc. (Chicago, 1960). / G. V. Gaines. – Amsterdam: Elsevier, 1962. – P. 139-148.
118. Исследование и применение сплавов тугоплавких металлов / Под ред. Е. М. Савицкого. – М.: Наука, 1983. – С. 82-89.
119. Физико-химические свойства сплавов рения / Под ред. Е. М. Савицкого, М. А. Тылкиной. – М.: Наука, 1979. – С. 74-79.
120. Freund D. Rhenium – a special metal for under extreme conditions / D. Freund, V. Fischer, D. F. Lupton // Erzmetall. – 1997. – V. 50, No.10. – P. 640-648.
121. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс. – М.: Иностр. лит., 1958. – 519 с.

122. Cotton F. A. Mononuclear and polynuclear chemistry of rhenium(III): Its pronounced homophilicity / F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris. // Science. – 1964. – V.145. – P. 1305-1307.
123. Голованева И. Ф. Спектрофотометрическое исследование процесса образования биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) при восстановлении $KReO_4$ в смеси кислот / И. Ф. Голованева, Б. А. Бовыкин, А. В. Штеменко, А. С. Котельникова, Т. В. Мисаилова, В. Ц. Шрам // Журнал неорганической химии. – 1987. – т.32, №2. – с. 387-393.
124. Голиченко А. А. Новые методы синтеза изомерных галогенокарбоксилатов дирения(III) / А. А. Голиченко, А. В. Штеменко, О. В. Кожура // Вопросы химии и хим. технологии. – 2001. – №6. – С. 14-16.
125. Кузнецов В. Г. Исследование структуры $(PyH)HReCl_4$ / В. Г. Кузнецов, П. А. Козьмин // Ж. неорган. химии. – 1963. – Т.4., №1. – С. 55-62.
126. William C. Trogler Further studies of the electronic spectra of $Re_2Cl_8^{2-}$ and $Re_2Br_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600-350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal-Metal quadruple bonds / Trogler William C., Charles D. Cowman, Harry B. Gray, and F. Albert Cotton // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V. 99, No. 9. – P. 2993-2996.
127. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — Т.5. — 360 с.
128. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. / К. Накамото — М.: Мир, 1991.— 536 с.
129. Штеменко А. В. Синтез и свойства биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) / А. В. Штеменко, А. С. Котельникова, Б. А. Бовыкин, И. Ф. Голованева // Журн. неорган. хим. – 1986. – Т.31, №2. – С. 399-405.

130. Collins D. M. Some reactions of the octahalodirhenate(III) ions. Further study of the tetrakis (pivalato) dirhenium dihalides / D. M. Collins, F. A. Cotton and L. D. Gage // *Inorg. Chem.* – 1979. – V.18, No.6. – P. 1712–1715.
131. Srinivasan V. Electrochemical generation and solution properties of the $[\text{Re}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}_2]^-$ anions / V. Srinivasan, R. A. Walton // *Inorg. Chem.* – 1980. – V.19, No.6. – P. 1635–1640.
132. А.с. 819116 СССР, М. Кл.³ C07F 13/00, C07C 53/10. Способ получения дихлорацетатов дирения или дитехнеция / А. А. Резвов, Л. Л. Зайцева, А. С. Котельникова, А. В. Штеменко (СССН). - № 2747103/23-04; заявл. 05.04.79; опубл. 07.04.81, Бюл. № 13. – 4 с.
133. Волынец В. Ф. Аналитическая химия азота / В. Ф. Волынец, М. П. Волынец. – М.: Наука, 1977. – 307 с.
134. Павлова С. - С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. (Методы аналитической химии) / С.- С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
135. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Том 2: Даффа-Меди / Гл. ред. Кнунянц И.Л.. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 671 с.
136. Фрумина Н. С. Аналитическая химия элементов. Хлор / Н. С. Фрумина, Н. Ф. Лисенко, М. А. Чернова. – М.: Наука, 1983. – 200 с.
137. Борисова Л. В. Аналитическая химия рения. / Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков. — М.: Наука, 1974. — 319 с.
138. Основы аналитической химии Том 2. / Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 209 с.
139. Хиккинботтом В. Реакции органических соединений. Пер. с англ. / Под ред. и с доп. Б. Н. Рутовского. – М.: ОНТИ, 1939. – 579 с.
140. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

141. Maksym Iziunskyi Thermodynamic properties of trans-tetrachloro-di- μ -carboxylate dirhenium(III) complexes / Iziunskyi Maksym, Baskevich Alexander, Melnyk Stanislav, Shtemenko Alexander // *New J. Chem.* – 2016. – v.40. – p. 10012-10015.
142. Файгль Ф. Капельный анализ органических веществ. Пер. с англ. / Ф. Файгль. – Москва, 1962. – 836 с.
143. Ізюмський М. С. Термічна деструкція та цис-транс ізомеризація кластерних цис-тетрахлоро-ди- μ -пропіонатів диренію(III) з аксіальними замісниками / М. С. Ізюмський, С. Г. Мельник, О. В. Штеменко // *Український Хімічний Журнал.* – 2017. – Т. 83, №12. – С. 86-92.
144. Vernon R. Morris Matrix-Isolation Study of the Thermal Decomposition of Pyridine / Morris Vernon R., Subhash C. Bhatia, Arthur W. Stelson, John H. Hall // *Energy & Fuels.* – 1991. – v.5. – P. 126-133.
145. Ізюмський М. С. Визначення стандартної ентальпії утворення дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) / М. С. Ізюмський, О. С. Баскевич, С. Г. Мельник, О. В. Штеменко // *Український Хімічний Журнал.* – 2018. – Т. 84, №2. – С. 81-86.
146. Гинзбург С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Бельский. – М.: Наука, 1972. – 616 с.
147. Петров А. А. Органическая химия. / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Иван Федоров, 1981. – 672 с.
148. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
149. Iziunskyi M. Polymetallic Copper-Rhenium Composite Material / M. Iziunskyi, S. Melnyk, A. Shtemenko // *Chem. Met. Alloys.* – 2013. – V. 6, No.3/4. – p. 121-124.
150. Mishakov I. V. Adsorption Catalytic Neutralization of Exhaust Gases from Diesel Engines / I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, A. M. Volodin, M.

- S. Myakisheva // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2011. – V. 19. – p. 91-97.
151. Mie Andersen Assessment of mean-field microkinetic models for CO methanation on stepped metal surfaces using accelerated kinetic Monte Carlo / Andersen Mie, Craig P. Plaisance, Karsten Reuter // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 147. – P. 152705-1 – 152705-14.
152. Biloen P. The Role of Rhenium and Sulfur in Platinum-Based Hydrocarbon-Conversion Catalysts / P. Biloen, J. N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzenberg, W.M.H. Sachtler // *Journal of catalysis*. – 1980. – V. 63. – p. 112-118.
153. Shin'ichi Matsumoto NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning / Matsumoto Shin'ichi, Yasuo Ikeda, Hiromasa Suzuki, Masahiko Ogai, Naoto Miyoshi // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2000. – V. 25. – P. 115–124.
154. Somorjai G. A. On the mechanism of sulfur poisoning of platinum catalysts / G. A. Somorjai // *Journal of Catalysis*. – 1972. – p. 1-7.
155. Пат. 83770 Україна, МПК⁷ B01J 23/16, 21/00, 37/00; B01D 53/56, 53/62. Каталізатор для очищення газів, що відходять, від оксиду азоту (II) та оксиду вуглецю (II) при їх спільній присутності і спосіб його одержання / Мельник С. Г., Штеменко О. В., Козлов О. М., Носенко О. В., Голеус В. І. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ.- № а200704808; заявл 28.04.07; опубл. 11.08.08, Бюл. № 15.- 4 с.
156. Мельник С. Г. Исследование конверсии CO, NO и SO₂ на ренийевом катализаторе. / С. Г. Мельник, А. В Штеменко // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2007.– № 6.– С. 44-48.
157. Shtemenko A. V. Binuclear Rhenium Clusters as a Basis for Metal Coatings / A. V. Shtemenko // *Rhenium and Rhenium Alloys*.– Pensilvania: TMS publication, 1997.– P. 173–178
158. Пат. 60620 А Україна, МКИ C22C27/00. Спосіб одержання метало-керамічних матеріалів на основі ренію / Штеменко О. В.,

- Мельник С. Г., Шаповал О. М. (Україна); УДХТУ.- № 2003010341;
Заявл 14.01.2003; Опубл. 15.10.2003.-Бюл. №10
159. Golokhvast K. S. Composition of suspension in exhaust gases of cars / K. S. Golokhvast, N. K. Khristoforova, V. V. Chernyshev, P. A. Nikiforov, V. V. Chayka, E. G. Avtomonov, T. Yu. Romanova, A. A. Karabtsov // *Regional Environmental*. – 2013. – V. 6. – p. 95-101.
160. Карякин Ю. В. Чистые химические вещества. / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
161. Гиллебранд В. Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу. / В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель. – М.: Химия, 1966. – 1111 с.
162. Бабко А. К. Количественный анализ. / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М.: Госхимиздат, 1956. – 736 с.
163. Алеекеев В. Н. Количественный анализ. / В. Н. Алеекеев. – М.: Химия, 1972. – 438 с.
164. Laurenti D. Support effect with rhenium sulfide catalysts / D. Laurenti, K. T. Ninh Thi, N. Escalona, L. Massin, M. Vrinat, F. J. Gil Llambias // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 130. – p. 50–55.
165. Розанцев Э. Г. Органическая химия свободных радикалов. / Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
166. Походенко В. Д. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. / В. Д. Походенко, А. А. Белодед, В. Г. Кошечко. – К.: Наукова Думка, 1977. – 277 с.
167. Соколов М. Н. Координационная химия. Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. / М. Н. Соколов, Д. Г. Самсоненко. – Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2011. – 194 с.
168. Цейсс Г. Химия металлоорганических соединений. / Г. Цейсс. – М.: Мир, 1964. – 631 с.
169. Cotton F. A. *Advanced inorganic chemistry*. / F. A. Cotton, G. Wilkinson. – New York: Willey, 1969. – 1173 p.

170. Cotton F. A. Basic inorganic chemistry. / F. A. Cotton, G. Wilkinson. – New York: Willey, 1976. – 579 p.
171. Green M. Organometallic compounds. The transition elements. Volume Two / M. Green. – London EC4: New Fetter Lane, 1968. – 348 p.
172. Kostromina N. A. Chemistry of coordination compounds. / N. A. Kostromina, V. N. Kumok, N. A. Skorik. – Moskow: High School, 1990. – 432 p.
173. Alekseev S. O. Chemistry of complex compounds. / S. O. Alekseev. – Kiev: Kiev University, 2010. – 159 p.
174. Lawrance G. A. Introduction to coordination chemistry. / G. A. Lawrance. – Willey, 2010. – 307 p.
175. ГОСТ 15140 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – Москва, 1979. – 4 с.
176. 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 // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – №1. – с. 134-136.
177. Холохонова Л. И. Кинетика химических реакций. / Л. И. Холохонова, Е. В. Короткая. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2004. – 80 с.
178. Сангалова И. С. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических реакций. Поверхностные явления. / И. С. Сангалова, В. Н. Невидимов, Н. Ю. Добрынина. – Екатеринбург, 2005. – 37 с.
179. Paul Gabbott Principles and applications of thermal analysis / Gabbott Paul. – Blackwell Publishing, 2008. – 464 p.
180. Patrick K. Gallagher Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1 Principles and practice / Gallagher K. Patrick. – Elsevier, 2003. – 692 p.

181. Топор Н. Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н. Д. Топор, Л. П. Огорова, Л. В. Мельчакова. – М.: изд-во МГУ, 1987. – 190 с.
182. Нирша Б. М. Исследование процесса дегидратации $AlF_3 \cdot 3H_2O$ в неизотермических условиях / Б. М. Нирша, Г. Р. Аллахвердов, Н. П. Козлова // Журн. Общ. Химии. – 1979. – т.49. – с. 1690-1693.
183. Иванов В. В. Один случай задачи о кривых веса и дериватограммах сушки с десорбцией многофракционного водного адсорбата. / В. В. Иванов, С. П. Габуда, Е. Н. Мишин, Л. С. Гуляев // Инж.-физ. Журн. – 1972. – т. 23. – с. 1023-1029.
184. Ranchoux E. Preparation et etude de la Stabilité Thermique du Propionate de Magnesium Dihydrate. / E. Ranchoux, F. Charbonnier, J. Gauthier // C. r. Acad. Sci. – 1972. – v.C275. – p. 261-264.
185. Basma A. A. Balboul Non-isothermal studies of the decomposition course of lanthanum oxalate decahydrate. / A. A. Balboul Basma, A. M. El-Roudi, Ebthal Samir, A. G. Othman // Thermochemica Acta. – 2002. – v. 387. – p. 109–114.
186. Banjong Boonchom Kinetic and thermodynamic studies of $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ by non-isothermal decomposition data. / Boonchom Banjong // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – v. 98. – p. 863–871.
187. Nopsiri Chaiyo Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $Na_2C_2O_4$. / Chaiyo Nopsiri, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Banjong Boonchom, Panpailin Seeharaj, Naratip Vittayakorn // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – v. 107. – p. 1023–1029.
188. Jaroslav Sestak Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. / Sestak Jaroslav // Thermochemica Acta. – 1971. – v. 3. – p. 1-12.
189. Mohamed M. A. The non-isothermal decomposition of cobalt acetate tetrahydrate. A kinetic and thermodynamic study. / M. A. Mohamed, S. A.

- Halawy, M. M. Ebrahim // *Journal of Thermal Analysis*. – 1994. – V. 41. – p. 387-404.
190. Jacob M. U. Thermal decomposition of carbonates, carboxylates, oxalates, acetates, formates and hydroxides. / M. U. Jacob, D. D. Permuter // *Thermochimica Acta*. – 1981. – v.49. – p. 207-218.
191. Duncan M. Price Vapor pressure determination by thermogravimetry. / M. Price Duncan // *Thermochimica Acta*. – 2001. – v.367–368. – p. 253–262.
192. Zhan Guang Kinetics of thermal decomposition of lanthanum oxalate hydrate *Trans.* / Guang Zhan, Yu Jun-xia, Xu Zhi-gao, Zhou Fang, Chi Ru-an // *Nonferrous Met. Soc. China*. – 2012. – v. 22. – p. 925-934.
193. Мельник С. Г. Деякі кінетичні параметри реакцій термічного розкладу похідних цис-тетрагалогеноди- μ -ацетату диренію(III) / С. Г. Мельник, О. В. Штеменко // *Наукові праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хімічна технологія*. – 2010.- Т. 163, № 15. – С. 104-109.
194. Ферапонтов Ю. А. Изучение кинетики топохимических процессов в неизотермическом режиме дериватографическим методом / Ю. А. Ферапонтов, С. Б. Путин, Л. Л. Ферапонтова, П. Ю. Путин // *Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та*. – 2009. – Т. 15, № 4. – с. 826-834.

ДОДАТОК А
КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ
цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(ДМФА)₂]

Кінетичні дослідження процесів термодеструкції кластерних хлоркарбоксилатів диренію(III) проводилося з метою встановлення істинного маршруту хімічних реакцій відщеплення аксіальних лігандів ДМФА та ДМАА.

Було використано наступні необхідні для розрахунків поняття та методи їх чисельного визначення, які наведені у посиланнях: ступінь перетворення ($\Delta m = \alpha$) [44, 177]; рівняння Ареніуса [44]; порядок реакції і кінетичне рівняння [115]; швидкість w та константи швидкості реакції k [177, 178]. Теоретичні та емпіричні аспекти дослідження кінетики хімічних реакцій базувалися на літературних даних які коротко описані у літературному огляді [44, 50, 134, 179-192].

Зазвичай для дослідження кінетики різноманітних реакцій застосовується класична методика за ізотермічними ТГ кривими, тобто досліджуються області реакцій, яким відповідають конкретні енергетичні ефекти і встановлено продукти реакції. Далі визначають порядок реакції, швидкості реакцій, розраховується енергія активації, передекспоненційний множник та ін. У цьому розділі по виченню кінетики реакцій термічної деструкції (дисоціації) деяких представників кластерних хлорокарбоксилатних комплексів диренію(III) запропоновано підхід, який базується на відомих літературних даних [44, 50, 134, 179-192]. Кінетичні дані для такого класу сполук ренію(III) не вивчені і відсутні у літературі.

Даний підхід базується на наступних принципах: наприклад, маємо в розпорядженні криву ДТА на якій є деякі чіткі енергетичні ефекти, а також дані хімічного аналізу для процесу термодеструкції. Також треба мати на увазі, що на кривій ДТА можуть бути відображені не всі ефекти, припускається що це похибка приладу, тобто його чутливість. Але маючи ТГ

криву у поєднанні з хімічним аналізом з неї можна одержати дані для подальшого розрахунку ступеня перетворення або концентрації С. Тобто сутність підходу заключається в тому, що розглядається не конкретна часова (температурна) ділянка, яка відповідає конкретному енергетичному ефекту реакції, а розглядається уся область від початку до завершення хімічного процесу – це дає змогу відразу встановити кількість процесів, які протікають у системі.

Для розрахунку енергії активації були використані наступні способи: Спосіб 1 В цьому способі використано залежність $\ln \Delta m - 2 \ln T = \ln A_0 - E/RT$ виведену у роботі [193]; Спосіб 2. Розрахунок енергії активації через константу швидкості реакції (класичний) [177]; Спосіб 3. Розрахунок енергії активації при двох швидкостях нагрівання [117]. Для комплексів з ДМФА застосовано тільки два перших способи.

Крива ТГ (Рисунок 1) одержана на дериватографі Q-1500 D системи Паулік-Паулік-Ердеї у неізотермічному режимі на повітрі та оброблена в „Програмі моделювання термогравіметричних процесів” (з дозволу автора та правовласника к.ф.-м.н., с.н.с. Баскевича О.С.) для визначення високоточних параметрів втрати маси, температури та часу. Програма базується на оцифруванні сигналів з приладу (дериватограф Q1500D) до та після калібрування і виводу набору числових даних у зрозумілій формі для подальшої роботи. Калібрування дериватографа проводили за стандартними речовинами (купрум(II) сульфат, кальцій оксалат та ін. Одержані дані в подальшому оброблювалися в запрограмованому Microsoft Excel.

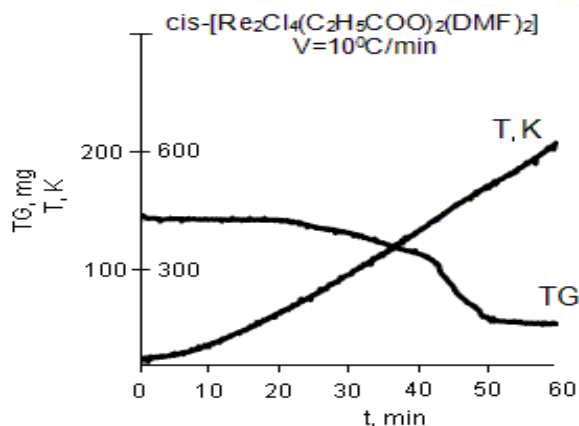


Рисунок 1 – Крива ТГ для процесу термічної деструкції цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2$] на повітрі. Відкритий тип тиглю. Швидкість нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C}\times\text{хв}^{-1}$. Швидкість подачі повітря $0,0378\text{ м}^3/\text{год}$ Початкова маса наважки 82 мг . Кінцева маса 2 мг .

Для визначення порядку реакції, а також кількості процесів які протікають, будують графіки залежності концентрації від часу. На рисунку 2 наведено графік для реакції першого порядку в координатах $\ln C$ vs t .

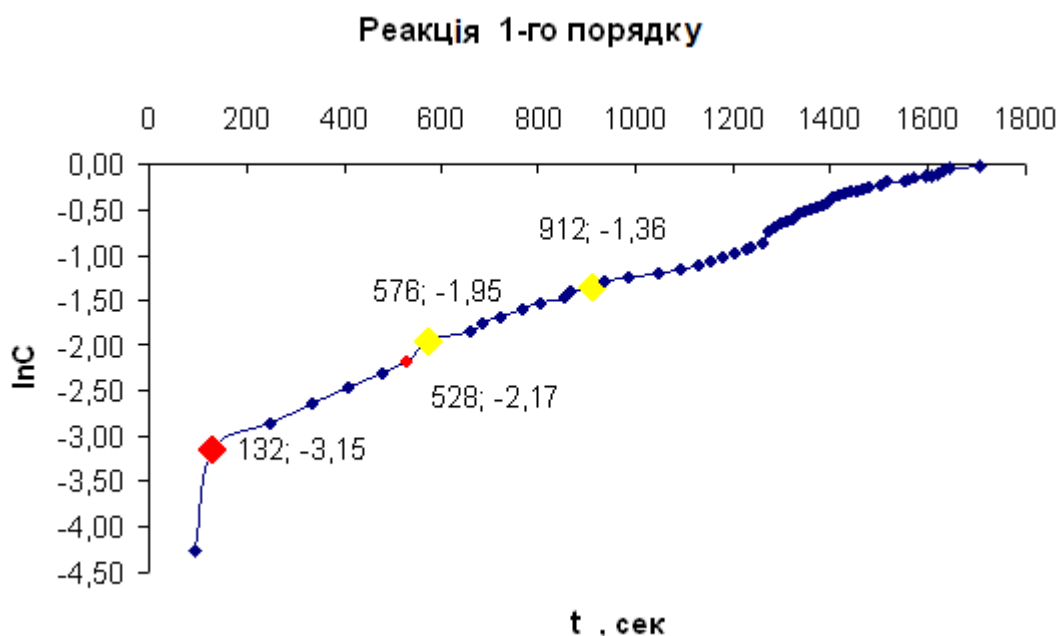


Рисунок 2 – Графік в координатах $\ln C$ vs t для реакцій 1-го порядку процесу термодеструкції цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2$] на повітрі.

Виходячи з вищеотриманого графіку для реакцій першого порядку, видно 2 ймовірних процеса. Часові ділянки 132-528 секунд, 576-912 секунд детально розглянуті нижче.

Розглянемо детально часову ділянку 132-528 секунд

Спосіб 1.

Дані для проведення кінетичних розрахунків наведено в Таблиці 1.

Таблиця 1 – Вихідні дані для часової ділянки 132-528 секунд I-ї стадії процесу термодеструкції цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2$] на повітрі

№точок п/п	T,		2lnT	m, мг	Δm , %	ln Δm	ln $\Delta m - 2\ln T$	1/T	t, сек
	°C	К							
1	177	450	12,22	79	0,04	-3,15	-15,37	0,00222	132

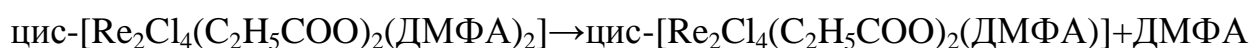
2	197	470	12,31	78	0,06	-2,86	-15,17	0,00213	252
3	211	484	12,36	77	0,07	-2,64	-15,00	0,00207	336
4	224	497	12,42	76	0,09	-2,46	-14,87	0,00201	408
5	238	511	12,47	75	0,10	-2,30	-14,78	0,00196	480
6	246	519	12,50	74	0,11	-2,17	-14,67	0,00193	528

За даними Таблиці 1 будують графік в координатах $\ln C$ vs t (Рисунок 3) для часового проміжку 132-528 секунд I-ї стадії процесу термодеструкції $\text{cis-[Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі.



Рисунок 3 – Графік в координатах $\ln C$ vs t для реакції 1-го порядку I-ї стадії процесу термодеструкції $\text{cis-[Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі. Часовий проміжок 132-528 секунд.

Графік в координатах $\ln C$ vs t лінійний (Рисунок 3), що вказує на перший порядок реакції I-ї стадії процесу термічної дисоціації $\text{cis-[Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$:



За теоретичним розрахунком з 82 мг вихідного кластеру повинно видалитися 7,4 мг вільного ДМФА. Звідки, $82 - 7,4 = 74,6$ мг, як видно з Таблиці 1 кінцева маса дорівнює 74 мг. Розрахунки теорії та експерименту збігаються. Тому дану реакцію треба вважати як першу стадію маршруту термічної деструкції $\text{cis-тетрахлоро-ди-}\mu\text{-пропіонату диренію(III)}$ з аксіальним замісником ДМФА.

Для розрахунку енергії активації використаємо рівняння (3) запропоноване у роботі [193]. Тоді з рівняння (3), тангенс кута нахилу лінії побудованої в координатах $(\ln \Delta m - 2 \ln T)$ від $1/T$ теоретично дає значення E/R (Рисунок 4).

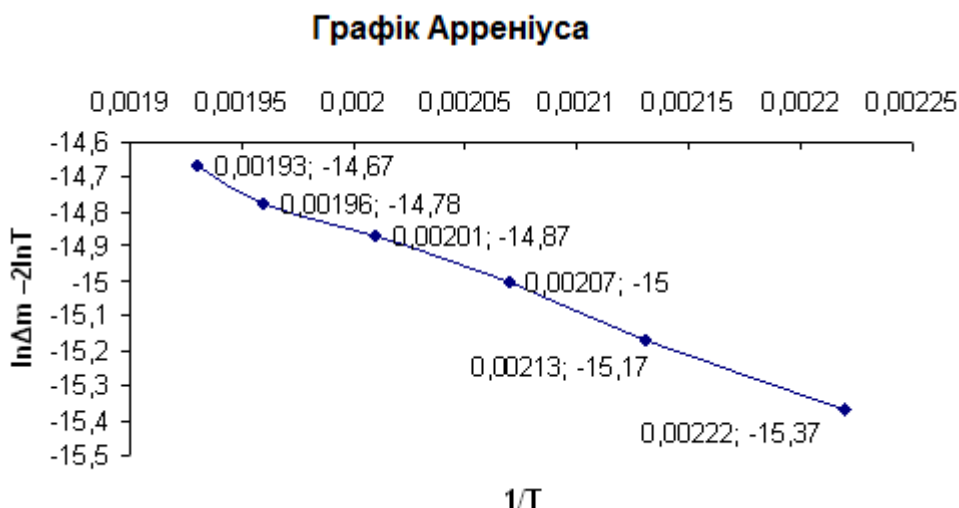


Рисунок 4 – Графік в координатах $(\ln \Delta m - 2 \ln T)$ від $1/T$ для розрахунку значення E/R I-ї стадії процесу термічної дисоціації цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2]$ на повітрі. Часовий проміжок 132-528 секунд.

Виходячи з графіку (Рисунок 4) одержуємо:

$$tg = -\frac{E_A}{R} = \frac{\Delta(\ln \Delta m - 2 \ln T)}{\Delta 1/T} = [(-15.37) - (-14.87)] / (0.00222 - 0.00201) = -2381K$$

$$E_A = -tg \cdot R = -(-2381) \cdot 8.31 = 19786 \text{ Дж} = 19.8 \text{ кДж}$$

Спосіб 2.

Розрахунок енергії активації через константу швидкості реакції.

Дані для проведення кінетичних розрахунків через константу швидкості реакції наведені в Таблиці 2.

Таблиця 2 – Вихідні дані для часового проміжку 132-528сек I-ї стадії процесу термодеструкції цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2]$ на повітрі

№точок п/п	T,		m, мг	Δm , %	1/T	t, сек
	°C	К				
1	177	450	79	0,04	0,00222	132
2	197	470	78	0,06	0,00213	252
3	211	484	77	0,07	0,00207	336

4	224	497	76	0,09	0,00201	408
5	238	511	75	0,10	0,00196	480
6	246	519	74	0,11	0,00193	528

За допомогою кривої, яка описує залежність зміни концентрації від часу (Рисунок 4), можна визначити миттєву швидкість реакції, тобто її швидкість в конкретний момент часу. Миттєва швидкість визначається нахилом дотичної до кривої $C=f(t)$ в момент часу t_i . Тангенс кута нахилу цих дотичних дає значення миттєвої швидкості в конкретні моменти часу.

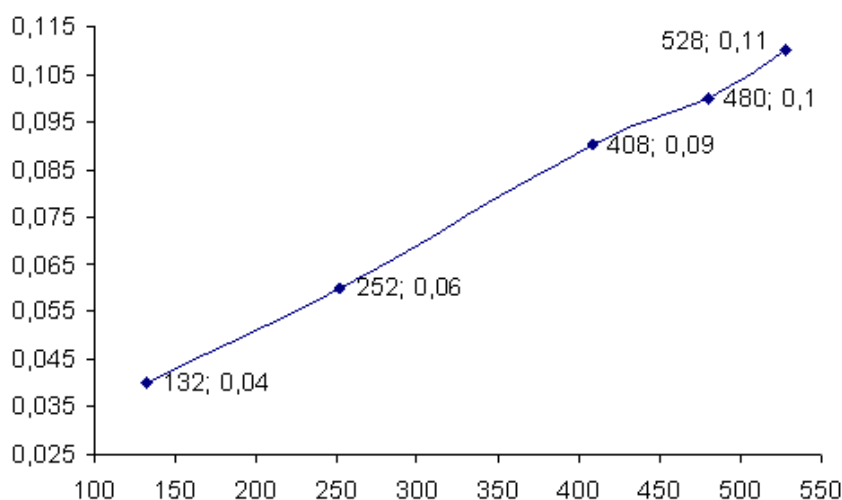


Рисунок 4 – Графік в координатах C vs t для часового проміжку 132-528 сек процесу термодеструкції $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі

Виходячи з графіку (Рисунок 4) одержимо:

при $t=252$ сек, $T=470\text{K}$, $C=0,06$

$$w_1=(0,065-0,055)/(275-225)=0,0002$$

при $t=408$ сек, $T=497\text{K}$, $C=0,09$

$$w_2=(0,095-0,085)/(425-375)=0,0002 \text{ і т.д.}$$

$$w=kC^n, n=1$$

$$k=w/C \rightarrow k_1=0,0002/0,06=0,0033, T=470\text{K}, 1/T=0,00213, \ln k_1=-5,71$$

$$k_2=0,0002/0,09=0,0022, T=497\text{K}, 1/T=0,00201, \ln k_2=-6,12$$

$$k_3=0,0002/0,07=0,0029, T=479, 1/T=0,00209, \ln k_2=-5,84$$

$$k_4=0,0002/0,087=0,0023, T=493, 1/T=0,00203, \ln k_2=-6,07$$

За даними розрахунками будемо графік в координатах $\ln k$ vs $1/T$ (Рисунок 5).

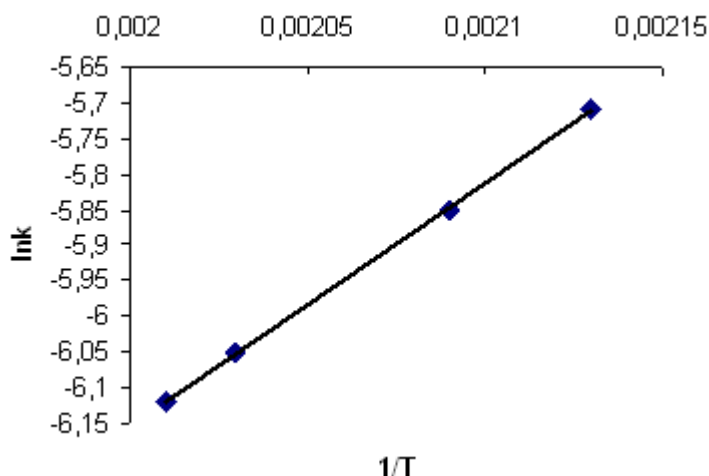


Рисунок 5 – Графік в координатах $\ln k$ vs $1/T$ для визначення E/R I-ї стадії процесу термічної дисоціації $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі. Часовий проміжок 132-528 секунд.

За тангенсом кута нахилу прямої (Рисунок 5) одержимо:

$$tg = \frac{E_A}{R} = \frac{-5.71 - (-6.12)}{0.00213 - 0.00201} = \frac{0.41}{0.00012} = 3416K$$

$$\frac{E_A}{R} = 3416 \Rightarrow E_A = R \cdot 3416 = 8.31 \cdot 3416 = 28387 \text{ Дж} = 28.4 \text{ кДж}$$

Розглянемо детально часовий проміжок 576-912 секунд

Спосіб 1

Дані для проведення кінетичних розрахунків наведено в Таблиці 3.

Таблиця 3 – Вихідні дані для часового проміжку 576-912 сек II-ї стадії процесу термічної дисоціації $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі.

№точок п/п	T,		2lnT	m, мг	Δm, %	lnΔm	lnΔm - 2lnT	1/T	t, сек
	°C	K							
1	254	527	12,53	72	0,14	-1,95	-14,48	0,00190	576
2	277	550	12,62	70	0,17	-1,76	-14,38	0,00182	684
3	284	557	12,65	69	0,19	-1,68	-14,33	0,00180	720
4	294	567	12,68	68	0,20	-1,61	-14,29	0,00176	768
5	302	575	12,71	67	0,21	-1,54	-14,25	0,00174	804
6	314	587	12,75	65	0,24	-1,42	-14,17	0,00170	864

За даними Таблиці 3 будують графік в координатах $\ln C$ vs t (Рисунок 5) для часового проміжку 576-912 секунд II-ї стадії процесу термодеструкції $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі.

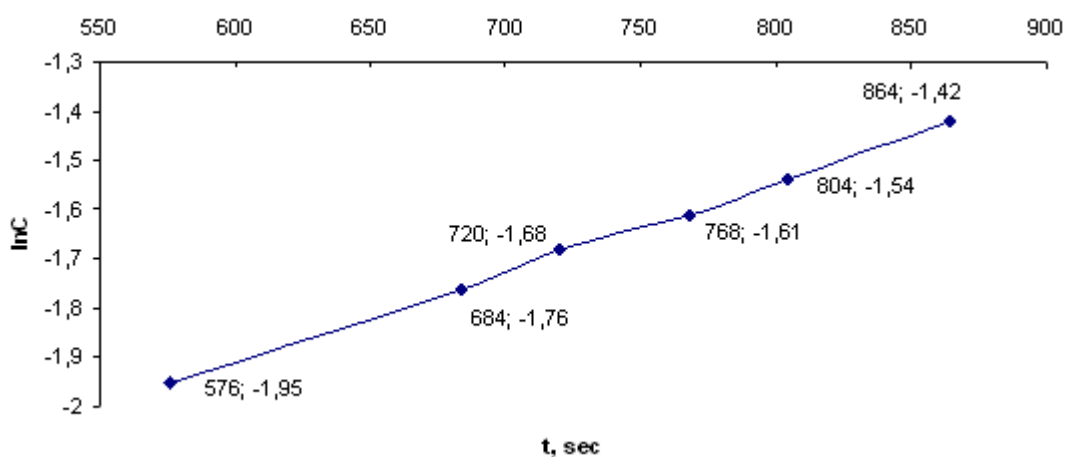
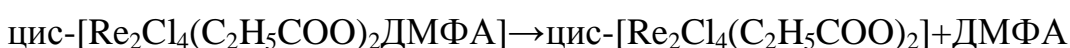


Рисунок 5 – Графік в координатах $\ln C$ vs t для реакції 1-го порядку II-ї стадії процесу термодеструкції $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі. Часовий проміжок 576-912 секунд

Графік в координатах $\ln C$ vs t лінійний (Рисунок 5) це вказує на перший порядок реакції II-ї стадії процесу термодеструкції $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі:



За теоретичним розрахунком з 82 мг вихідного кластеру повинно видалитися 7,4 мг вільного ДМФА. Звідси, $82 - 7,4 - 7,4 = 67,2$ мг, як видно з таблиці 3 кінцева маса дорівнює 67,2 мг за температури 575К. Тому дану реакцію необхідно вважати, як другу стадію маршруту термічної деструкції cis- тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) з аксіальним замісником ДМФА.

Провівши аналогічні процедури для цього проміжку часу як для попереднього будемо графік (Рисунок 6).

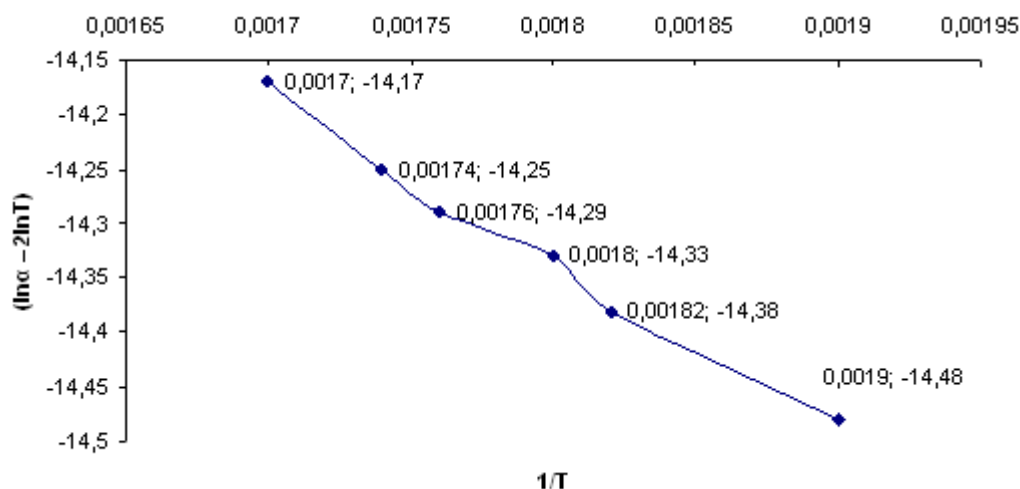


Рисунок 6 – Графік в координатах $(\ln\alpha - 2\ln T)$ від $1/T$ для розрахунку значення E/R II-ї стадії процесу термічної дисоціації цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі. Часовий проміжок 576-912 секунд.

Виходячи з графіку (Рисунок 6) одержуємо:

$$tg = -\frac{E_A}{R} = \frac{\Delta(\ln \Delta m - 2 \ln T)}{\Delta 1/T} = [(-14.48) - (-14.17)] / (0.0019 - 0.0017) = -1550 K$$

$$E_A = -tg \cdot R = -(-1550) \cdot 8.31 = 12880 \text{ Дж} = 12.9 \text{ кДж}$$

Спосіб 2.

Розрахунок енергії активації через константу швидкості реакції.

Дані для проведення кінетичних розрахунків через константу швидкості реакції наведені в Таблиці 4.

Таблиця 4 – Вихідні дані для часового проміжку 576-912сек II-ї стадії процесу термодеструкції цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі.

№точок п/п	T,		m, мг	Δm, %	1/T	t, сек
	°C	K				
1	254	527	72	0,14	0,00190	576
2	277	550	70	0,17	0,00182	684
3	284	557	69	0,19	0,00180	720
4	294	567	68	0,20	0,00176	768
5	302	575	67	0,21	0,00174	804
6	314	587	65	0,24	0,00170	864

За допомогою кривої, яка описує залежність зміни концентрації від часу (Рисунок 7), визначаємо миттєву швидкість реакції.

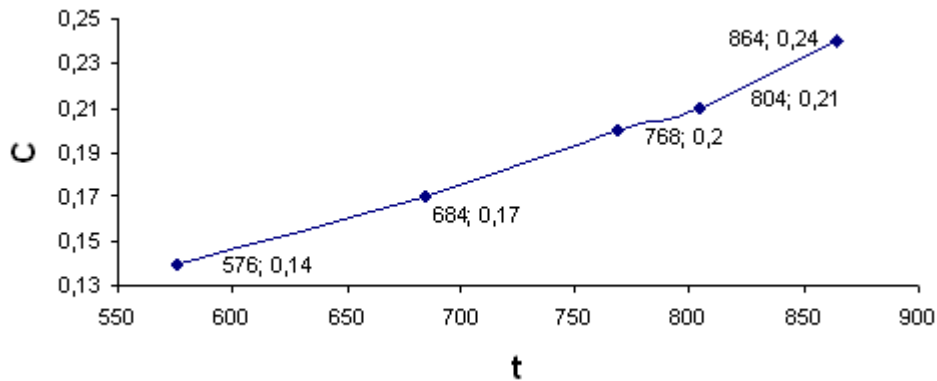


Рисунок 7 – Графік в координатах C vs t для часового проміжку 576-912сек II-ї стадії процесу термодеструкції $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі

Виходячи з графіку одержуємо:

при $t=684$ сек, $T=550$ К, $C=0,17$, $w_1=0,0003$, $k_1=0,0018$, $\ln k_1=-5,71$;

при $t=768$ сек, $T=567$ К, $C=0,2$, $w_2=0,0003$, $k_2=0,0015$, $\ln k_2=-6,12$;

при $t=804$ сек, $T=575$ К, $C=0,21$, $w_3=0,0003$, $k_3=0,0014$, $\ln k_3=-6,12$.

За даними розрахунками будуюмо графік в координатах $\ln k$ vs $1/T$ (Рисунок 8).

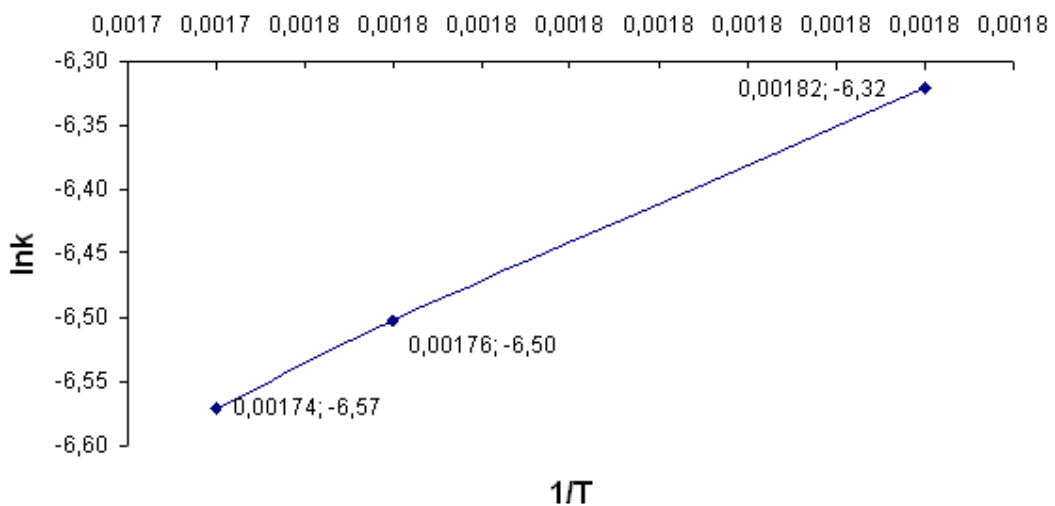


Рисунок 8 – Графік в координатах $\ln k$ vs $1/T$ для визначення E/R II-ї стадії процесу термічної дисоціації $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMFA})_2]$ на повітрі. Часовий проміжок 576-912 секунд.

За тангенсом кута нахилу прямої (Рисунок 8) одержуємо:

$$tg = \frac{E_A}{R} = \frac{-6,32 - (-6.50)}{0.00182 - 0.00174} = \frac{0.18}{0.00008} = 2250K$$

$$\frac{E_A}{R} = 2250 \Rightarrow E_A = R \cdot 2250 = 8.31 \cdot 2250 = 18697,5 \text{ Дж} = 18,7 \text{ кДж}$$

Одержано значення уявної енергії активації для першої стадії відщеплення ДМФА за 1 та 2 способом складають відповідно 19,8 кДж та 28,4 кДж. Для другої стадії за 1 та 2 способом складають відповідно 12,9 кДж та 18,7 кДж. Зменшення енергії активації на другій стадії відщеплення ДМФА логічно пояснюється розбалансованістю молекули комплексу, який вже втратив один ліганд, і для подальшого відщеплення ДМФА потрібна менша енергія. Теоретично обидва методи розрахунку можна вважати правильними, але для остаточного вибору методу розрахунку застосовано інші методи для порівняння розрахункових значень енергії активації, які було показано на прикладі комплексів із замісниками ДМАА. Також не можна виключити можливість протікання інших процесів (які не можна визначити застосованими у цій роботі методами) з аналогічними параметрами.

ДОДАТОК Б
КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ
цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(DMAA)₂]

Розрахунок енергії активації процесу термічної деструкції цис-тетрахлоро-ди-μ-пропіонату диренію(III) з аксіальними замісниками DMAA при швидкості нагрівання 5 та 10°С/хв.

Криві ТГ (Рисунок 9 та Рисунок 10) аналогічно оброблені в „Програмі моделювання термогравіметричних процесів та у запрограмованому Microsoft Excel.

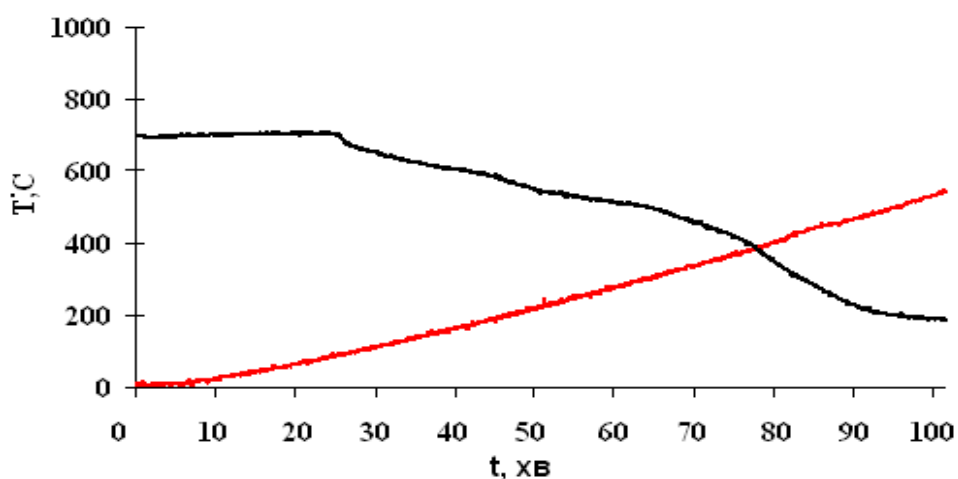


Рисунок 9 – Крива ТГ для процесу термічної деструкції цис-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂(DMAA)₂] на повітрі. Відкритий тип тиглю. Швидкість нагрівання 5°С×хв⁻¹. Швидкість подачі повітря 0,0378 м³/год Початкова маса наважки 167 мг. Кінцева маса 2 мг.

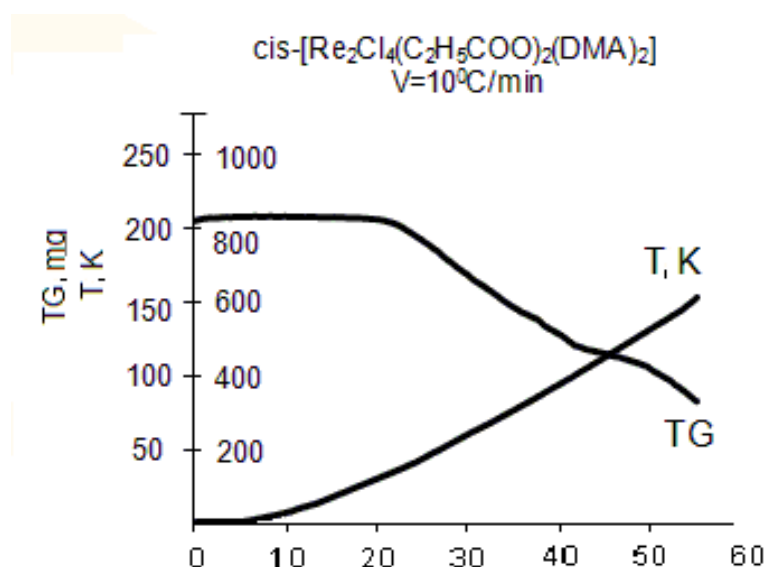


Рисунок 10 – Крива ТГ для процесу термічної деструкції цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2]$ на по вітрі. Відкритий тип тиглю. Швидкість нагрівання $10^\circ\text{C}\times\text{хв}^{-1}$. Швидкість подачі повітря $0,0378 \text{ м}^3/\text{год}$ Початкова маса наважки 177 мг. Кінцева маса 2мг.

Спосіб 3

Розрахунок енергії активації при двох швидкостях нагрівання.

Виходячи з рівнянь виведених у [117] для розрахунку енергії активації необхідно визначити температури (Т) для двох значень частки речовини що непрореагувала (ω) при різних швидкостях нагрівання (β). В подальшому будується графік в координатах $\ln \beta$ від $1/T$. Вихідні дані: $\omega=0,95$, $T_1=411$, $T_2=365$, $\ln \beta_1=2,3$, $\ln \beta_2=1,61$, звідки $E=18,5\text{кДж/моль}$.

У Таблиці 5 наведені значення уявних енергій активацій визначених різними способами для процесів терморозкладу карбоксилатів диренію(III).

Таблиця 5 – Значення уявних енергій активацій визначених різними способами для процесів терморозкладу деяких карбоксилатів диренію(III).

Часовий проміжок, с	Процес	Спосіб розрахунку	Швидкість нагрівання, $^\circ\text{C}/\text{хв}$	Значення енергії активації, кДж	
240-552	Видалення ДМАА на першій стадії	1	5	18,1	
		2		17,7	
1152-1560	Видалення ДМАА на другій стадії	1		11,1	
		2		18,3	
312-648	Видалення ДМАА на першій стадії	1		10	57,7
		2			15,9
		3	18,5		
912-1272	Видалення ДМАА на другій стадії	1	15,3		
		2	23,3		
		3	30,2		

Для реакцій термічної дисоціації кластерних хлоропропіонатних комплексів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМФА потрібна менша енергія $E_{\text{акт}}$ (24,5 кДж/моль) та вище температура (140-285 $^\circ\text{C}$) для початку

першої стадії процесу термодеструкції, ніж для кластерних хлоропропіонатних комплексів диренію(III) із лігандами ДМАА, яким потрібна більша енергія $E_{\text{акт}}$ (33,5 кДж/моль) та менша температура (95-215°C). Так як в процесі розрахунків було використано декілька способів визначення $E_{\text{акт}}$, причому розрахунки за цим способом [193] відрізняються від інших більшою похибкою

Розрахунок енергії активації двох стадій процесу термічної деструкції цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2]$ при швидкості нагрівання 5°C/хв за кривою ДТГ [194]

На Рисунку 11 наведено криві ТГ та ДТГ для проведення розрахунків. Основи застосованих методів розрахунку детально наведено у роботі [194].

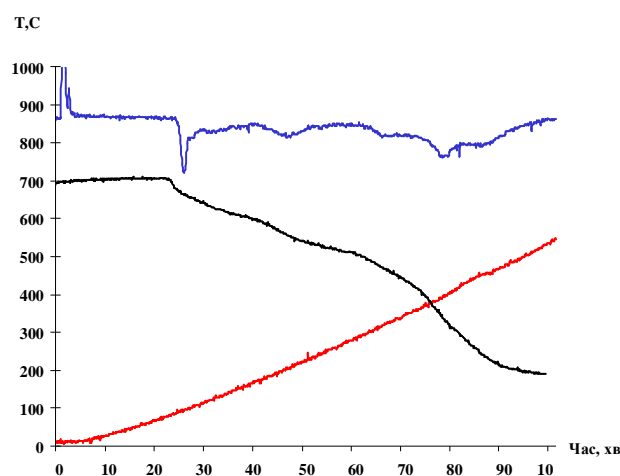


Рисунок 11 – Криві ТГ та ДТГ для процесу термічної деструкції цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2]$ на повітрі. Відкритий тип тиглю. Швидкість нагрівання 5°C×хв⁻¹. Швидкість подачі повітря 0,0378 м³/год Початкова маса наважки 167 мг. Кінцева маса 2 мг.

Розрахунок енергії активації I-ї стадії термічної деструкції. Відхилення кривої ДТГ від нуль-лінії (h) розраховано за наступною формулою $h=h_2-h_1=862,18-828,89=33,29$ мВ. Загальна площа (F) та площа в конкретний момент часу (f) під кривою ДТГ для першої стадії термодеструкції розраховані спеціальним програмним комплексом ©«Програма моделювання термогравіметричних процесів», розроблений к.ф-м.н., с.н.с. Баскевичем О.С.

На Рисунку 12 наведено фрагмент роботи комплексу для визначення площі під кривою ДТГ у конкретний момент часу. F=903.



Рисунок 12 - Фрагмент роботи комплексу для визначення площі під кривою ДТГ

Розраховані значення експериментально-визначених параметрів для розрахунку енергії активації наведено у Таблиці 6.

Порядок реакції визначаємо зі співвідношення:

$C_s = n^{1/1-n}$, $C_s = (W - W_t) / (W_0 - W_t)$, де W – маса зразку початку перегину кривої ТГ, W_t – кінцева маса, W_0 – початкова маса.

$$W = 161 \text{ мг}; W_0 = 167 \text{ мг}; W_t = 147 \text{ мг}$$

$$C_s = (155 - 147) / (167 - 147) = 7.5 / 20 = 0,375$$

Методом підбору через запрограмований Microsoft Office Excel 2003 із співвідношення $C_s = n^{1/1-n}$ визначаємо порядок реакції: $n = 1,04$

Таблиця 6 – Вихідні дані для непрямого визначення енергії активації I-ї стадії термічної деструкції цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$] на повітрі.

f	F-f	(F-f) ⁿ	h/(F-f) ⁿ	ln(/(F-f) ⁿ)	1/T	T, K
---	-----	--------------------	----------------------	--------------------------	-----	------

235	668	866,50	0,0384	3,25920	0,002817	355
424	479	613,12	0,0543	2,91331	0,002793	358
701	202	249,78	0,1333	2,01515	0,002770	361

За даними Таблиці 6 будемо графік у координатах $\ln((F-f)^n)$ vs $1/T$ (Рисунок 13).

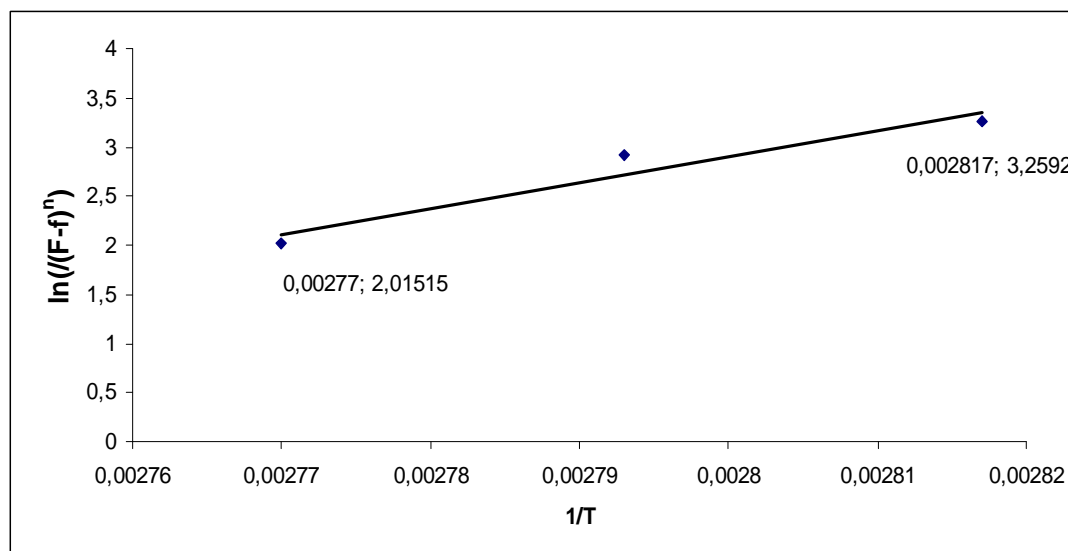


Рисунок 13 – Графік в координатах $\ln((F-f)^n)$ vs $1/T$ для визначення енергії активації I-ї стадії термічної деструкції цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2]$ на повітрі.

За графіком на Рисунку 13 визначаємо енергію активації I-ї стадії термічної деструкції цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2]$ на повітрі:

$$tg\beta = (3,2592 - 2,01515) / (0,002817 - 0,00277) = 1,24405 / 0,00005 = 24881 \text{ Дж} = 24,8 \text{ кДж}$$

Розрахунок енергії активації II-ї стадії термічної деструкції. Відхилення кривої ДТГ від нуля-лінії (h) розраховано за наступною формулою $h = h_2 - h_1 = 862,18 - 840,51 = 21,57$ мВ. Загальна площа (F) та площі в конкретний момент часу (f) під кривою ДТГ для другої стадії термодеструкції розраховані аналогічно спеціальним програмним комплексом ©«Програма моделювання термогравіметричних процесів», і становить $F = 739$. Розраховані значення експериментально-визначених параметрів для розрахунку енергії активації наведено у Таблиці 7.

Порядок реакції визначаємо зі співвідношення:

$C_s = n^{1/1-n}$, $C_s = (W - W_t) / (W_0 - W_t)$, де W – маса зразку початку перегину кривої ТГ, W_t – кінцева маса, W_0 – початкова маса.

$$W = 140 \text{ мг}; W_0 = 147 \text{ мг}; W_t = 127 \text{ мг}$$

$$C_s = (133 - 127) / (147 - 127) = 6 / 20 = 0,3$$

Аналогічно методом підбору визначаємо порядок реакції: $n = 0,83$

Таблиця 7 – Вихідні дані для непрямого визначення енергії активації II-ї стадії термічної деструкції цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2$] на повітрі.

f	F-f	(F-f) ⁿ	h/(F-f) ⁿ	lg(1/(F-f) ⁿ)	1/T	T, К
659	80	95,33	0,3492	1,05211	0,002273	167
430	309	388,65	0,0857	2,45842	0,002222	177
266	473	605,14	0,0550	2,90042	0,002193	183
126	613	792,43	0,0420	3,17009	0,002165	189

За даними Таблиці 7 будемо графік у координатах $\ln(1/(F-f)^n)$ vs $1/T$ (Рисунок 14).

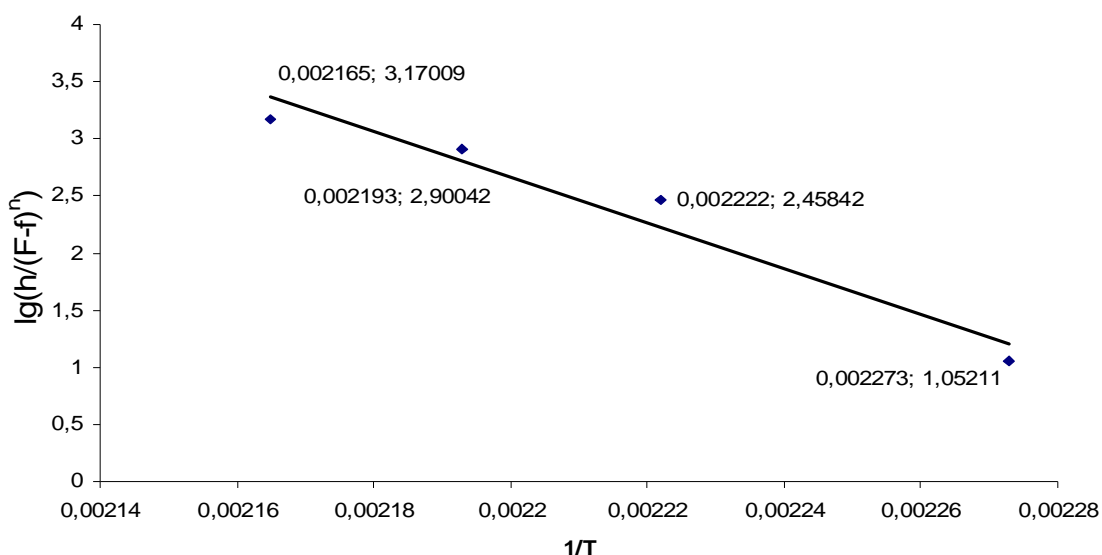
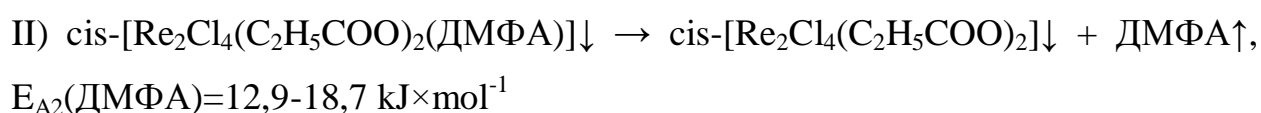
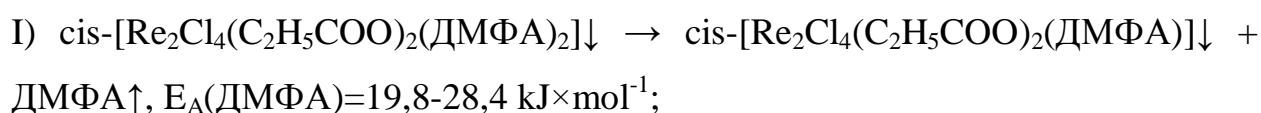


Рисунок 14 – Графік в координатах $\ln(1/(F-f)^n)$ vs $1/T$ для визначення енергії активації II-ї стадії термічної деструкції цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2$] на повітрі.

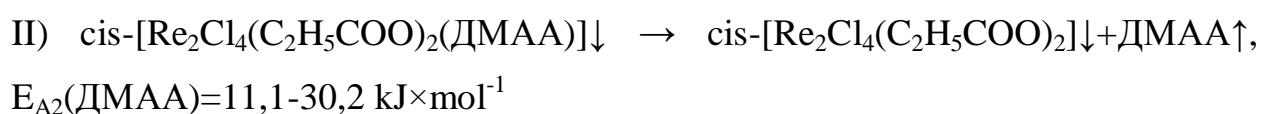
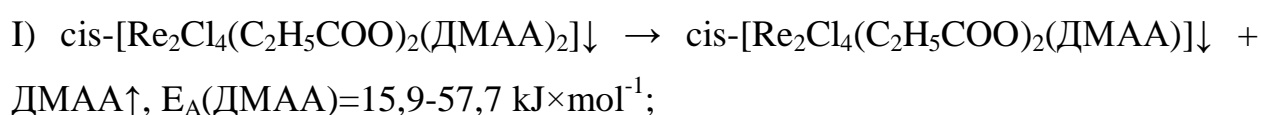
За графіком на Рисунку 14 визначаємо енергію активації II-ї стадії термічної деструкції цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2$] на повітрі:

$$\text{tg}\beta = (3,17009 - 1,05211) / (0,002273 - 0,002165) = 2,11798 / 0,00011 = 19,25 \text{ кДж}$$

Розрахунки енергії активації показують послідовні ступінчаті маршрути термічної дисоціації кластерних цис-тетрахлоро-ди- μ -пропіонатів диренію(III) з аксіальними лігандами ДМФА та ДМАА, для початку реакції енергія активації найбільша, а для наступної стадії розрахунки уявної енергії активації показують її зменшення. Тобто, для запуску реакції потрібна початкова енергія, якої буде цілком достатньо в подальшому для протікання наступної стадії терморозкладу (відщеплення ліганду та його випаровування), що добре видно зі схем реакцій, важливо враховувати той факт, що за рівнянням Арреніуса енергія активації не залежить від температури (температурні інтервали проведення процесів термодеструкції 450-557K та 366-464K відповідно для $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМФА})_2]$ та $\text{cis-}[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{ДМАА})_2]$. Температури кипіння диметилформаміду 153°C та диметиацетаміду 165,5°C):



та



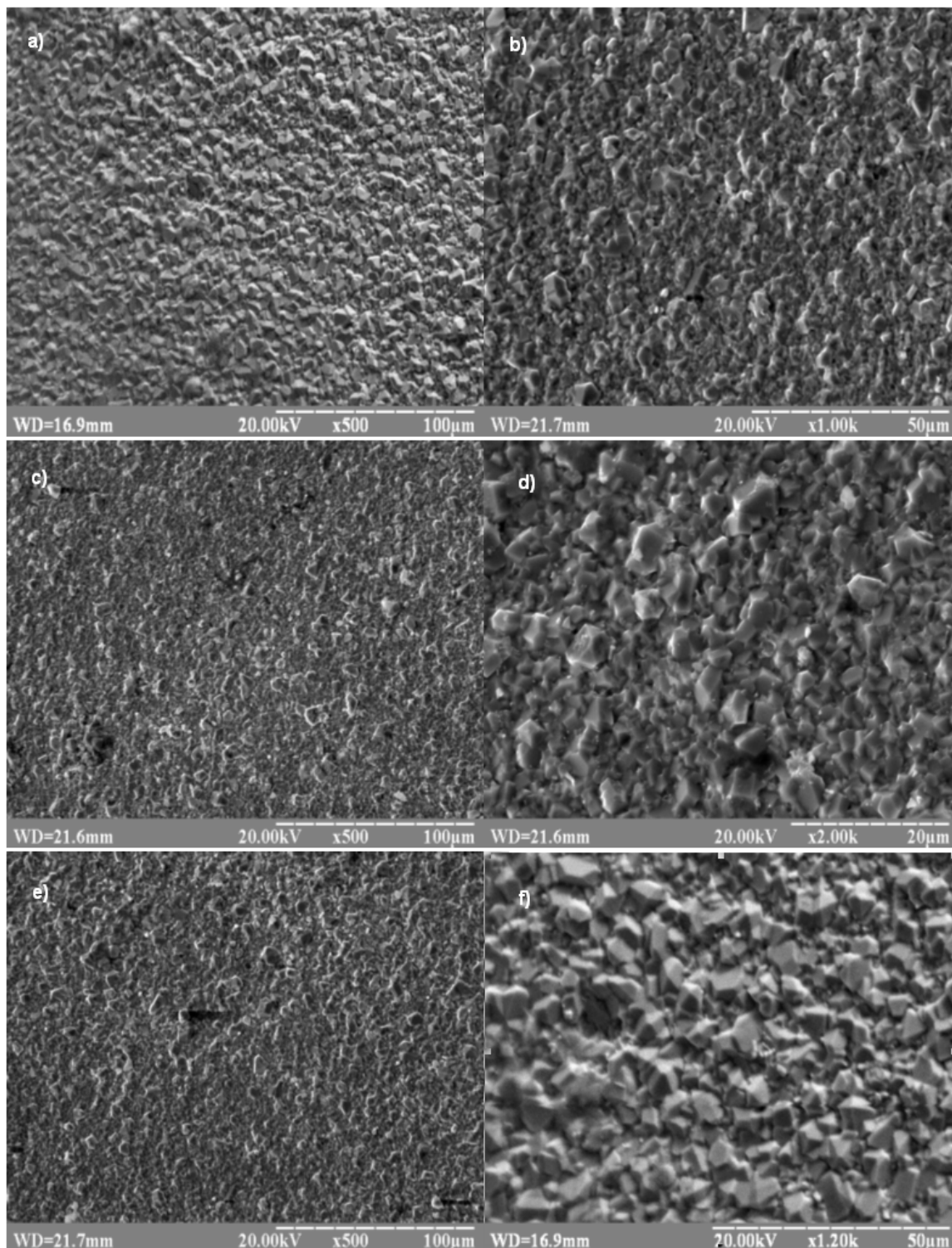
Ці кінетичні дослідження добре узгоджуються з термічними даними для хлороформіатних та хлороацетатних карбоксилатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМФА [43] та ДМАА [19] відповідно.

Аналізуючи одержані похибки в межах методів найбільш придатними для розрахунку енергії активації є Спосіб 2 та Спосіб 3. Спосіб 1 запропонований у роботі [193] має більшу похибку по відношенню до інших методів.

ДОДАТОК В

МІКРОФОТОГРАФІЇ ПОВЕРХНІ РЕНІЄВОГО ПОКРИТТЯ

Мікрофотографії металічного ренієвого покриття одержані методом CVD з використанням цис-[$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$]. Мікроскопи РЕММА-102-02 (фотографії а, f) та РЕМ-106І (фотографії b, c, d, e)



ДОДАТОК Г

Список публікацій здобувача

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-тетрахлоро-ди- 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. **Ізюмський М. С.**, Визначення стандартної ентальпії утворення дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) / **М. С. Ізюмський**, 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., **Ізюмський 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 $Re_2((CH_3)_3CCOO)_4Cl_2$ / 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. Устїч // 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. **Iziumskyi M. S.**, Polymetallic copper-rhenium composite material / **M. S. Iziumskyi**, 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. Стендова доповідь.

5. Melnik S. G., New substances for gas-phase deposition of rhenium coatings / S. G. Melnik, **M. S. Iziumskyi**, 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. Стендова доповідь.

7. **Iziumskyi M.**, Thermal properties of cis-tetrachlorodi- μ -propionatodirhenium(III) with DMFA, Py and H₂O axial ligands / **M. Iziumskyi**, 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- μ -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- μ -пропионата дирения(III) с аксиальными лигандами ДМФА / **М. С. Ізюмський**, 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- μ -пропионата дирения(III) с аксиальными лигандами ДМАА / **М. С. Ізюмський**, 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.