

## ВДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
**ІЗЮМСЬКОГО Максима Сергійовича «Термічна деструкція кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III)»**, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Ізюмського М.С. «Термічна деструкція кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III)» виконана на кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України (м. Дніпро) і є логічним продовженням циклу наукових досліджень нових координаційних сполук диренію (III) з лігандами різної природи, які проводяться на кафедрі протягом тривалого часу. Серед чисельної кількості реній-вмісних комплексів на сьогодні відомо 5 типів кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III), будову яких доведено прямим рентгеноструктурним аналізом, вичено їх властивості та показано, що, на відміну від інших сполук ренію, саме галогенокарбоксилати характеризуються високою хімічною стійкістю на повітрі, достатньо низькою токсичністю та відносною простотою синтезу. Однак, відомості стосовно шляхів термічної деструкції вказаного класу сполук на даний час в науковій літературі дуже обмежені, хоча, враховуючи леткість транс-галогенокарбоксилатних комплексів  $Re_2(III)$  при невисоких температурах ( $\sim 300^\circ C$ ), такі дані необхідні для отримання покриттів, надчистих металів, зокрема ренію. Використання металічного ренію високої чистоти для створення нових каталітичних або композиційних матеріалів, захисних покриттів є перспективним напрямком сучасних технологій. Таким чином, дисертаційна робота Ізюмського М.С., яка спрямована на розробку методів синтезу хлорокарбоксилатів диренію(III) заданого складу та дослідження їх термохімічних властивостей для подальшого одержання металічного ренію та матеріалів на його основі, є **актуальною** та цікавою як з **теоретичної, так і з практичної точки зору**.

Робота виконана у відповідності з планами НДР кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» в рамках держбюджетних тем «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.). Вибір **об'єктів дослідження, мета та задачі дослідження сформульовано чітко** і відповідно до них вирішувались конкретні завдання, пов'язані з синтезом та вивченням термічних властивостей синтезованих сполук.

Дисертаційна робота Ізюмського М.С. представляє собою добре обгрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Вона складається зі вступу, 4 розділів, висновків і списку цитованих літературних

джерел (194 найменування). Матеріали роботи викладено на 156 сторінках друкованого тексту і включають 16 таблиць, 29 рисунків та 4 додатки.

У *вступі* обґрунтовано тему дисертаційної роботи та її актуальність, сформульовано мету, задачі та предмет дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

Огляд літератури за темою дисертації, наведений у *першому розділі*, майже повністю відображає сучасний стан проблеми, що вивчається автором. Проаналізовано дані стосовно існуючих методів синтезу біядерних галогенокарбоксилатних сполук ренію(III), розглянуто їх структурні типи та фізико-хімічні властивості. Особливу увагу приділено термічній деструкції відомих координаційних сполук ренію та методам одержання ренієвих покриттів. Достатньо докладно розглянуті питання щодо властивостей металічного ренію та можливостей його використання (або композитів на його основі) у різних галузях промисловості і особливо в якості каталізаторів. Взагалі, наведений літературний огляд можна розглядати як *оду ренію та його сполукам!* Спираючись на аналіз наукових джерел, автором зроблено висновки, позначено коло невирішених проблем і обґрунтовано напрямок досліджень дисертаційної роботи.

У *другому розділі* наведено перелік вихідних речовин використаних у роботі, методики синтезу вихідних та проміжних сполук ренію(III) та перелік сучасних фізико-хімічних методів дослідження для встановлення складу та властивостей як синтезованих сполук, так і продуктів їх терморозкладу. Для отримання хлорокарбоксилатів диренію(III) дисертантом використано безавтоклавний метод, розроблений на кафедрі неорганічної хімії УДХТУ. Дихлоротетра- $\mu$ -карбоксилати диренію(III) було синтезовано з використанням вдосконаленої методики синтезу, що дозволило підвищити вихід цільових продуктів до 95%, на відміну від стандартної методики, для якої вихід аналогічних комплексів складав  $\approx 70-80\%$ . Досить детально у розділі викладено аналітичні дані стосовно синтезованих сполук (табл.2.1., рис. 2.1 - 2.3) та схеми реакцій, за якими відбувається синтез.

Також в розд.2 описано методи фізико-хімічних досліджень, що застосовувались у роботі (елементний, диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи, РФА, УФ спектрофотометрія, SEM- електронна мікроскопія та ін.).

*Третій розділ*, на мій погляд, є базовим у дисертаційній роботі і присвячений дослідженню процесів терморозкладу кластерних хлорокарбоксилатних сполук диренію(III) різних 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*- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ ;  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ) з різними аксіальними лігандами L ( $\text{H}_2\text{O}$ , ДМФА, диметилацетамід (ДММА) та піридин (Py)). Дуже детально проведено аналіз термодеструкції вказаних сполук на повітрі та в інертній атмосфері, та показано, що, не залежно від типу другого ліганду (крім Py), в області температур 260-280<sup>0</sup>С відбувається структурне перетворення *цис*-тетрахлоро-ди- $\mu$ -карбоксилатів в *транс*-ізомери, які характеризуються леткістю, і при їх подальшому термолізі утворюється ренієвий оксид  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

Автором проведено порівняння температур відщеплення аксіальних лігандів, та показано, що температура видалення ліганду зростає в ряду ДМФА>ДМАА>H<sub>2</sub>O, що може бути пов'язано з енергією зв'язку L з атомами кластерного ренію.

Для всіх розглянутих у дисертації координаційних сполук якісним хімічним аналізом було встановлено склад продуктів термолізу (як проміжних, так і кінцевих), що дозволило Ізюмському М.С. запропонувати схеми термічної деструкції *цис*- та *транс*- комплексів, які є дуже переконливими. Доведено, що для комплексів складу *цис*-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (L=H<sub>2</sub>O, ДМФА, ДМАА) характерно постадійне відщеплення донорних лігандів. Цей висновок дисертант підтверджує кінетичними дослідженнями процесів термодеструкції кластерних сполук (Додаток А), за даними яких були визначені уявні енергії активації неізотермічними методами. Для піридин-вмісних сполук термоліз відбувається в одну стадію: *цис*-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>] → Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>↑ + NH<sub>3</sub>↑ + Cl<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O↑, що автор пояснює сильною енергією зв'язку та дуже малою відстанню між атомами кластерного ренію та лігандом, що призводить до одночасного окиснення Py та Re.

В роботі дуже детально досліджена термічна поведінка дихлоротетра-μ-карбоксилатів [Re<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub>] та *транс*-тетрахлоро-ди-μ-крабоксилатів диренію(III) *транс*-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>] (R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), в ізотермічних умовах. Встановлено що, в залежності від атмосфери, в якій проводився термоліз, кінцевими продуктами розкладу є або оксид ренію Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (на повітрі), або металічний Re (в атмосфері аргону). Виходячи з експериментальних даних по встановленню продуктів терморозкладу сполук різного складу запропоновано можливі шляхи реакцій термодеструкції комплексів. Для *транс*-ізомерів процес окиснення супроводжується гарно оформленими схемами, які не визивають сумнівів. Наступним кроком у вивченні *транс*-комплексів було визначення продуктів їх розкладу в ізотермічних умовах та розрахунок стандартних ентальпій утворення в залежності від кислотного залишку RCOO. На підставі одержаних результатів авторові вдалося чітко показати закономірність підвищення термостійкості в ряду C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, що обумовлено температурами кипіння відповідних кислот в залежності від їх молекулярної маси та будови. Крім того, для *транс*-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>] були визначені температури сублімації (для *транс*-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>2</sub>] T<sub>субл.</sub> визначено вперше), що дає змогу прогнозувати можливість використання комплексу певного складу як прекурсора для отримання ренієвих покриттів.

У *четвертому розділі* викладено результати досліджень, які стосуються одержання ренієвих покриттів і металокомпозитів з використанням низькотемпературного CVD-методу, а тако ж їх фізико-хімічне дослідження та доведення радикального маршруту утворення композитів Cu-Re та Pb-Re. Необхідність створення нових матеріалів для захисту виробів від корозії, ерозії, зносу та ін. обумовлено нагальними потребами сучасних технологій, особливо якщо такі покриття будуть отримані у вигляді наночастинок, оскільки нанорозмірні матеріали можуть володіти зовсім іншими властивостями, ніж

мареріали з мікронними розмірами. Тому проведення досліджень стосовно одержання реній-вмісних композитів або покриттів є надзвичайно важливим з точки зору практичного значення.

Для отримання покриттів та металокомпозитів використовувався метод низькотемпературної газофазної металізації (500-800<sup>0</sup>С) для випаровування вихідного хлорокарбоксилату диренію(III). Проведення CVD процесів відбувалося в реакторній установці трубчатого типу. На підставі аналізу даних стосовно термічних характеристик досліджуваних кластерних комплексів ренію, дисертантом було визначено коло сполук, придатних для осадження в газофій фазі для отримання покриттів. Шляхом хімічної парофазної металізації *цис*-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(RCOO)<sub>2</sub>(DMAA)<sub>2</sub>] (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) та *цис*-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] одержано та досліджено ренієві покриття з різною морфологією поверхні. Ідентифіковано складну морфологію організації кристалітів ренію різної геометрії у тонких шарах покриттів, розміри яких знаходяться в залежності від вихідних комплексів. Найменший розмір кристалітів (від 0,5 до 20 мкм) має покриття, отримане випаровуванням комплексу з залишком півалевої кислоти, для інших наведених вище галогенокарбоксилатів розмір кристалітів коливається в межах 1 – 100 мкм.

Не менш цікаві результати отримані здобувачем при вивченні каталітичної активності ренієвих покриттів на прикладі допалу модельної суміші вихлопних газів (SO<sub>2</sub>, NO та CO). Експериментально встановлено, що створена ренієва каталітична система не отруюється сіркою, більше того каталізатор активується нею, так як згідно літератури сульфід ренію мають значну каталітичну активність. Вивчено залежність ступеня конверсії отруйних газів від вмісту ренію на носії при двох температурах – 400 та 600<sup>0</sup>С. Показано, що найбільш високе значення ступеня конверсії NO як і у випадку з SO<sub>2</sub>, не залежно від температури, відповідає вмісту Re - 2%, тоді як ті ж параметри для CO спостерігаються з 1% ренію в керметі.

Також 4 розділ містить дані стосовно досліджень по встановленню маршруту газофазних реакцій утворення металокомпозитів Cu-Re та Pb-Re при взаємодії утвореного *транс*-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>] з компактними Cu та Pb. Доведено, що терморозклад вказаного тетрахлопропіонату диренію(III) відбувається за радикальним маршрутом: вільні радикали взаємодіють з металічними Cu і Pb з утворенням ренієвих металокомпозитів Cu-Re і Pb-Re. Склад та структуру металокомпозитів встановлено методами РФА та мікрорентгеноспектральним аналізом. Аналіз мікрофотографій отриманих композитів (рис. 4.10 – 4.12; 4.16) показав, що останні мають складну структуру організації кристалітів Cu та Re різної геометрії з розмірами в інтервалі 0,5-20 мкм, при цьому на з поверхні ренію чітко видно дендритні утворення купруму товщиною від 100 нм до 1 мкм. На підставі одержаних даних дисертантом зроблено припущення, що морфологія покриття суттєво залежить від складу та структурного типу вихідного біядерного галогенокарбоксилату ренію.

Таким чином, **наукову новизну** дисертаційної роботи Ізюмського М.С. можна сформулювати у вигляді низки положень:

- вдосконалена дисертантом методика синтезу тетрахло-ди- $\mu$ -карбоксилатів диренію(III) дала змогу підвищити вихід кінцевого продукту до кількісного 95 – 99%;
- детально вивчено процеси термодеструкції *цис*- та *транс*-галогенокарбоксилатних комплексів ренію з різними залишками одноосновних карбонових кислот ( $\text{RCOO} - \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; (\text{CH}_3)_2\text{CH}; (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ) та різними аксіальними лігандами ( $\text{H}_2\text{O}$ ; ДМФА; ДМАА;  $\text{Pu}$ ) та встановлено, що в залежності від атмосфери, в якій проводиться терморозклад, в інтервалі температур 250-280 $^\circ\text{C}$  відбувається або послідовне відщеплення  $\text{H}_2\text{O}$ , ДМФА та ДМАА з утворенням термічно-стабільних *цис*- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$  без можливості утворення металічного Re (окиснювальна атмосфера), або утворюють леткі *транс*-комплекси при подальшому термолізі яких можливе утворення металу та металокомпозитів (інертна атмосфера). Постадійне відщеплення ДМФА та ДМАА доведено кінетично шляхом визначення уявної енергії активації неізотермічними методами;
- якісним хімічним аналізом було ідентифіковано продукти, які утворюються при терморозкладі всіх досліджуваних комплексів, а також виведено ряди термостабільності кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III) в залежності від типу карбонової кислоти та/або природи аксіального ліганду;
- 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 $^\circ\text{C}$  відповідно для випаровування вихідного хлорокарбоксилату диренію(III) та його терморозкладу;
- 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;
- розроблено каталітичні системи із вмістом 1-2 % металічного ренію для каталітичного допалу вихлопних газів за температури 600 $^\circ\text{C}$  зі ступенем конверсії NO до 90%, а  $\text{SO}_2$  і CO до 50%.

В аспекті **прикладного значення** роботи варто відмітити, що розроблена автором вдосконалена методика синтезу з підвищеним виходом цільових біядерних дихлотетра- $\mu$ -карбоксилатів ренію(III) може бути використана для цілеспрямованого синтезу карбоксилатів диренію(III) та технецієвих аналогів. Результати досліджень стосовно термічної стійкості та поведінки кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) можуть знайти застосування як вихідні речовини для одержання високочистого металічного ренію, створення каталітичних систем, композитних матеріалів та наночасток ренію з новими властивостями.

Враховую, що експериментальна частина дисертації та інтерпретація отриманих результатів повністю розкривають ціль та задачі, які були поставлені перед дисертантом. Отримані результати являються новими та мало висвітленими в літературі. Висновки зроблені на підставі одержаних результатів є обґрунтованими та узгоджуються із масивом експериментальних даних. Достовірність та обґрунтованість наукових результатів, аргументація зроблених в роботі висновків забезпечені надійністю використаних взаємодоповнюючих методів дослідження.

За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей у наукових фахових журналах (в тому числі 2 в англійських виданнях), 10 тез доповідей, одержано 1 повний патент України. Роботу апробовано на авторитетних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Автореферат повністю повністю відображає зміст дисертаційної роботи. Загальна характеристика роботи, висновки в дисертації та авторефераті тотожні. Автореферат дисертації відповідає вимогам, що висуваються до авторефератів кандидатських дисертацій.

При ознайомленні з дисертаційною роботою виникли деякі питання та зауваження:

1. В чому полягає принципова відмінність розробленої дисертантом безавтоклавної методики синтезу галогенкарбоксилатних сполук диренію (III) від вже відомої автоклавної, оскільки на стор. 43 автор вказує, що остання використовується для отримання великих кількостей галогенкарбоксилатів диренію (III)? А в безавтоклавній методиці скільки можна отримати вихідних сполук за один синтез?
2. Чим можна пояснити зниження температури енодоефекту на 100° при розкладанні комплексу цис-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (рис. 3.1, г) в порівнянні з іншими цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатами диренію (III) (рис. 3.1, а, б, в)? До речі, у табл. 3.1, 3.4, 3.6 бажано було б навести не тільки % втрати маси зразків, але й склад та ідентифікацію продуктів розкладу.
3. На жаль, в дисертації не наведені результати термодеструкції досліджуваних комплексів в інертній атмосфері азоту (стор. 56). Чи є термічна поведінка комплексів аналогічною до їх терморозкладу атмосфері сухого повітря, або є певні розбіжності?
4. Не зрозуміло, про яку каталітичну активність, а точніше її відсутність, сполук ренію по відношенню до піридину йде мова (стор.70)?
5. Яким чином було визначено температури початку окиснення цис-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів Re<sub>2</sub> з Ru, наведеними в табл. 3.8, якщо на кривих ТГ та ДТГ (рис. 3.4) не спостерігається жодного термоэффекту? Крім того, на підставі даних табл. 3.8, на яку посилається дисертант, не можна говорити про більшу або меншу термічну стабільність сполук Re<sub>2</sub> з Ru (стор. 68).
6. По-перше, на рис. 3.6 не наведені значення температур, при яких спостерігаються екзоефекти, що ускладнює оцінку правильності зроблених дисертантом висновків відносно термодеструкції комплексів диренію (III)

в ізотермічних умовах. Аналогічне зауваження і до рис. 3.7. По-друге, з чим пов'язана наявність двох екзофектів для комплексу  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_4]$  (рис. 3.6, в) на відміну від інших комплексів, для яких спостерігається лише один термічний максимум?

7. Висновки стосовно термічної стабільності кластерних дихлоротетра-ди-карбоксилатів диренію (III) на підставі даних табл. 3.9, викликають деякі сумніви, оскільки на повітрі температура розкладу чотирьох досліджуваних комплексів відрізняється всього на 15-30°C, а в інертній атмосфері температура деструкції майже однакова для всіх сполук.
8. Дані РФА купрум-ренієвого композиту доцільно було б навести у вигляді таблиці, оскільки рис. 4.10 перенавантажений підписами, що ускладнює роботу з цим рисунком.
9. З тексту дисертації не зрозуміло, чи змінювався склад продукту Cu-Re-композиту з часом (рис. 4.15)? І взагалі, для чого було проведено це дослідження, якщо не зроблено жодного висновку? Для яких цілей було одержано Pb-Re композит?
10. В роботі зустрічаються описки, невдалі фрази та формулювання, граматичні помилки (стор. 19, 21, 28, 29, 35, 37, 51, 55, 59, 67, 83, 89, 99 та ін.).

Зроблені зауваження ніяким чином не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Дисертація Ізюмського М.С. є завершеною науково-дослідною роботою і містить нові цікаві науково обгрунтовані результати.

На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота ІЗЮМСЬКОГО Максима Сергійовича «Термічна деструкція кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III)» за актуальністю теми, обсягом одержаного експериментального матеріалу, науковою новизною та обгрунтованістю висновків та значущістю одержаних результатів відповідає п. п. 9, 11, 12, 13 до кандидатських дисертацій «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р. та №1159 від 30.12.2015 р.), а її автор **ІЗЮМСЬКИЙ Максим Сергійович** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент

Завідувач відділу гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Доктор хімічних наук, ст.н.с.

  
О.К. Трунова


Підпис зав. відділу ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України доктора хім.наук, ст. н .с. Трунової О.К. засвідчую.

Вчений секретар ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України

Кандидат хімічних наук

  
Л.С.Лісюк.

Відгуки надійшли в: 05.10.18  
Вчений секретар:

  
(В. Арсенев)