

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

СУБОТІН ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 546.97.94.23.22.14.13

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ
ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНІДНИХ СПОЛУК РЕНІЮ(IV,V)**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ — 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної Академії Наук України

Науковий керівник

академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Волков Сергій Васильович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Лампека Ярослав Дмитрович
Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН
України, провідний науковий співробітник відділу
фізико-неорганічної хімії.

доктор хімічних наук, професор
Неділько Сергій Андрійович
Київський національний університет ім. Тараса
Шевченка МОН України, професор кафедри
неорганічної хімії.

Захист відбудеться 20 червня о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, пр. Палладіна 32/34 (конференц-зал).

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

Автореферат розісланий « 16 » травня 2019

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради, к.х.н.



Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кластерні халькогенгалогенідні сполуки ренію привертають особливу увагу завдяки напівпровідниковим, каталітичним, люмінесцентним властивостям. Широкий спектр таких властивостей та унікальні кристалічні структури координаційних сполук ренію обумовлюють інтерес як до вдосконалення методів їх синтезу, так і до отримання нових структур з встановленням факторів, що впливають на їх будову та властивості.

На даний час результатів детального дослідження сполук ренію у рідких халькогенгалогенідних середовищах у літературі не описано. В основному, координаційні сполуки ренію одержують шляхом твердофазного синтезу за високих температур (450-1000°C). Тому перспективним є метод синтезу сполук ренію з використанням рідких неводних середовищ на основі моногалогенідів халькогенів. Перевагами даного методу є відносно низькі температури синтезу (100-200°C), стадія гомогенності, під час якої вихідна сполука ренію повністю розчиняється у халькогенгалогенідному середовищі.

Халькогенідні і галогенідні сполуки ренію використовують як ефективні каталізатори для підвищення селективності ряду технологічних процесів та збільшення виходів цільових продуктів. Вони не схильні до дії розповсюджених каталітичних сірко- та селенвмісних отрут через наявність халькогенів в їх складі.

Таким чином, розробка нових енергоощадних методів синтезу сполук ренію у рідких халькогенгалогенідних середовищах з вивченням впливу електронної будови та структури координаційних сполук на їх властивості обумовлює наукову актуальність роботи, практичне значення якої базується на можливості одержання матеріалів з каталітичними та напівпровідниковими властивостями.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано у відповідності до плану науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, в рамках держбюджетних тем: «Фізико-неорганічна і координаційна хімія кластерних, макроциклічних, супрамолекулярних та композиційних функціональних сполук і речовин» (державний реєстраційний номер роботи 0113U001114, 2013-2017 рр.), «Розробка нових наноматеріалів (опто-електронних, енергоперетворювальних, каталітичних) з використанням іонних рідин і рідких кристалів» (державний реєстраційний номер 0108U004604, 2013-2016 рр.), договору ДФФД-РФФД «Халькоброміди платинових металів і ренію та комплекси на їх основі» (державний реєстраційний номер 0113U003626, 2013р.).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у розробці методу синтезу нових гомо- та гетерохалькогенгалогенідних сполук ренію у рідких халькогенгалогенідних середовищах (з надлишком халькогену) з встановленням їх складу, будови та каталітичних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

1. Отримати нові халькогенгалогенідні сполуки ренію з вмістом одного або двох видів атомів халькогенів.
2. Визначити оптимальні умови синтезу (температурний режим,

співвідношення реагентів), що впливають на склад та будову отриманих сполук.

3. Встановити хімічний склад, будову одержаних сполук та дослідити їх спектрально-структурні характеристики.

4. Дослідити каталітичні властивості синтезованих сполук.

Об'єкти дослідження: умови утворення, склад, молекулярна будова, кристалічна структура, спектральні характеристики, фізико-хімічні та каталітичні властивості халькогенгалогенідів ренію.

Предмет дослідження: гомо- та гетерохалькогенідні сполуки ренію.

Методи дослідження. Хімічний склад одержаних сполук встановлено методом рентгенфлуоресцентної спектроскопії. Для підтвердження їх однофазності та визначення параметрів кристалічної ґратки використано рентгенофазовий аналіз. За даними спектроскопії комбінаційного розсіювання світла та інфрачервоної спектроскопії доведено наявність хімічних зв'язків (Re–Hal), (Re–Chal), (Chal–Hal), (Chal–Chal) (де Chal – S, Se; Hal – Cl, Br) в одержаних сполуках. Кристалічну структуру сполук встановлено рентгеноструктурним аналізом методом Рітвельда. Продукти каталітичного відновлення воднем *m*-нітробензойної кислоти, її похідних, та хіноліну у присутності продуктів гідролізу халькогенгалогенідів ренію в якості каталізаторів ідентифікували хромато-масспектрометричним методом та методом спектроскопії ЯМР.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведено дослідження комплексоутворення при 100 та 200°C у 44 системах: сполука ренію – рідке халькогенгалогенідне середовище з надлишком халькогену, з яких 28 – на основі оксиду ренію(VII): $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}'\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2\text{-Chal}'_2\text{Hal}_2$, 14 – на основі ренієвої кислоти: $\text{HReO}_4\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal}'\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal}_2\text{Hal}_2\text{-Chal}'_2\text{Hal}_2$ та 2 – на основі сульфїду ренію(VII): $\text{Re}_2\text{S}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$ і $\text{Re}_2\text{S}_7\text{-Hal}_2$, де Chal і Chal' – атоми різних халькогенів S або Se в одній і тій же системі. У результаті отримано 10 халькогенгалогенідних комплексів ренію, з них 4 вперше.

Встановлено вплив концентраційних співвідношень компонентів середовища і температури на склад і будову отриманих халькогенгалогенідів ренію. Виявлено, що підвищення температури проведення реакції від 100 до 200°C та збільшення концентрації селену у реакційному середовищі сприяє більш повному відновленню атомів ренію та переходу його електронної конфїгурації з $5d^0$ у $5d^3$ стан.

Показано, що у хлоридних системах утворюються моноядерні координаційні халькогенгалогенідні сполуки ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 та триядерні кластери. У бромідних системах формуються тільки кластерні структури – три- та чотирядерні халькогенгалогеніди ренію.

Записано ІЧ- та КРС-спектри халькогенгалогенідів ренію з повним віднесенням смуг поглинання та КР-ліній до відповідних структурних фрагментів сполук.

Вперше синтезовано та встановлено кристалічну структуру ряду кластерних халькогенгалогенідів ренію: $\text{Re}_3\text{SeS}_6\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. та структуру вже відомого сульфїдохлориду металу ReSCl_3 , будова якого до цього часу була не визначена.

Практичне значення одержаних результатів. Проведено дослідження каталітичних властивостей продуктів гідролізу одержаних халькогенгалогенідних сполук ренію у реакціях рідкофазного гідрування заміщених ароматичних кислот та їх ефірів (м-/п-нітробензойної кислоти (м-/п-НБК) до м-/п-амінобензойної кислоти (м-/п-АБК) та етилового ефіру п-нітробензойної кислоти (ЕЕПНБК) до етилового ефіру п-амінобензойної кислоти (ЕЕПАБК)). Показано, що продукти гідролізу халькогенгалогенідів ренію у воді, хлоридних, бромідних і спиртових розчинах можуть використовуватись в якості ефективних каталізаторів. Максимальні виходи цільових продуктів (м-АБК – 93%, ЕЕПАБК – 76%, 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну (ТГХ, ~100%) та ТГХ і метилтетрагідрохіноліну) спостерігалися при використанні як каталізатору продукту гідролізу селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ в процесах рідкофазного каталізу в діапазоні температур 50-150°C та тиску 1-50 атм. протягом 1-24 год.

На спосіб одержання нового чотириядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ отримано патент України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом виконано експериментальну роботу по синтезу халькогенгалогенідів ренію, встановлено якісний та кількісний склад одержаних сполук, проаналізовано та інтерпретовано дані ІЧ- і КРС спектроскопії, узагальнено та систематизовано дані рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів. Досліджено каталітичну активність продуктів гідролізу халькогенгалогенідів ренію. Сформульовано основні положення та висновки дисертаційної роботи, оформлено наукові публікації.

Дослідження каталітичних властивостей одержаних сполук проводили в Інституті фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України спільно з д.х.м Колотіловим С.В., спектри КРС зразків записано в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України разом з к.фіз.-мат.н. Ніколенком А.С. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи синтезованих халькогенгалогенідів ренію виконано у Львівському національному університеті імені Івана Франка МОН України з к.х.н., с.н.с. Демченком П.Ю. Хроматомаспектри продуктів каталізу досліджено в Інституті органічної хімії НАН України.

Обговорення та узагальнення одержаних результатів проведено з науковим керівником академіком НАН України, д.х.н., проф. Волковим С.В. та за участю к.х.н. Харькової Л.Б., к.х.н. Янка О.Г..

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлено на 3rd International Conference on Research Frontiers in Chalcogen Cycle Science & Technology (G16) (Delft, the Netherlands, 2013), XIX Українській конференції по неорганічній хімії за участю зарубіжних вчених (Одеса, 2014), Науковій конференції молодих дослідників ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 2014), XIV Науковій конференції «Львівські хімічні читання - 2015» (Львів, 2015), 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements «SCTE-2016» (Zaragoza, Spain, 2016)

Публікації. По темі дисертаційної роботи опубліковано 6 статей у фахових наукових виданнях, 6 тез доповідей, одержано 1 патент України на корисну модель.

Структура дисертації. Дисертаційна робота включає вступ, три розділи, висновки, список літературних джерел (130 найменувань), 3 додатки, які викладені на 130 сторінках. Робота містить 34 рисунків та 10 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **першому розділі** подано огляд літератури за темою дисертації. Наведено типи відомих халькогенгалогенідів ренію: сполуки з невстановленою будовою, координаційні халькогенгалогеніди, у тому числі бі-, три-, чотири- та шестиядерні кластери, методи їх синтезу і будову. Як правило, для отримання таких сполук використано високотемпературний (до 1000°C), твердофазний гетерогенний синтез. Це дає можливість отримати кластерні структури, які в умовах твердофазного синтезу при низьких температурах (100-200°C) не формуються. Зазначено, що недоліком цього методу є дифузійні перешкоди, які обмежують швидкість реакцій і не дають можливості отримувати високочисті однорідні сполуки, тому для виконання даної роботи обрано метод синтезу халькогенгалогенідів ренію у рідких неводних середовищах галогенідів халькогенів з надлишком халькогену.

Відмінною рисою і головною перевагою синтезу у рідких середовищах є стадія гомогенності, в результаті чого вихідні компоненти (сполуки металу) повністю розчиняються у розчиннику, який одночасно є і середовищем синтезу, і вихідним реагентом. Рідкофазний метод синтезу забезпечує: відносно високу швидкість реакцій обумовлену високою швидкістю дифузії у рідині; високий ступінь чистоти і однорідності продуктів реакцій завдяки кристалізації з рідини; можливість вирощування з розчинів кристалів сполук, що зручно для їх дослідження; відносну простоту та безпеку препаративних робіт.

Крім цього, в даному розділі проаналізовано відношення відомих халькогенгалогенідів ренію до атмосфери і вологи повітря, охарактеризовано та описано розчинність, взаємодію їх з воднем, галогенами, ціанід- та роданід-іонами (хімічне «вирізання» кластерних ядер).

Для встановлення структурних фрагментів сполук проведено віднесення частот смуг поглинання, які виявлені у ІЧ- спектрах халькогенгалогенідів ренію. (Порівнювали із спектрами простих неорганічних молекул - оксидів, галогенідів, халькогенідів ренію та спектрами аналогічних сполук інших металів, і сполук, які містять схожі фрагменти структури: (Re–Re), (Re–Hal), (Re–Chal), (Chal–Chal), (Chal–Hal)).

Показано принципову можливість використання халькогенідів і халькогенгалогенідів ренію як компонентів каталізаторів промислово важливих процесів.

У **другому розділі** дисертації викладено методики синтезу та очистки вихідних сполук ренію, халькогенгалогенідних середовищ та халькогенгалогенідних комплексів ренію. Охарактеризовано застосовані в роботі фізико-хімічні методи дослідження отриманих сполук: рентгенфлуоресцентний аналіз, ІЧ- та КРС спектроскопія, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, метод дослідження електронної будови одержаних сполук (DFT), метод дослідження каталітичних

властивостей продуктів гідролізу отриманих халькогенгалогенідів ренію та хроматомаспектрометрію, які використані для ідентифікації продуктів каталізу.

Третій розділ включає опис методів синтезу халькогенгалогенідів ренію. В якості реагентів та рідких реакційних середовищ синтезу використано моногалогеніди халькогенів, їх суміші і розчини одного халькогену у моногалогеніді іншого, а саме: S_2Cl_2 , $S+S_2Cl_2$, $Se+S_2Cl_2$, Se_2Cl_2 , $Se+Se_2Cl_2$, $S+Se_2Cl_2$, $S_2Cl_2+Se_2Cl_2$, S_2Br_2 , $S+S_2Br_2$, $Se+S_2Br_2$, Se_2Br_2 , $Se+Se_2Br_2$, $S+Se_2Br_2$, $S_2Br_2+Se_2Br_2$. Як наслідок, при температурах 100 та 200°C отримано 10 халькогенгалогенідних комплексів ренію, з яких 4 – вперше (табл. 1).

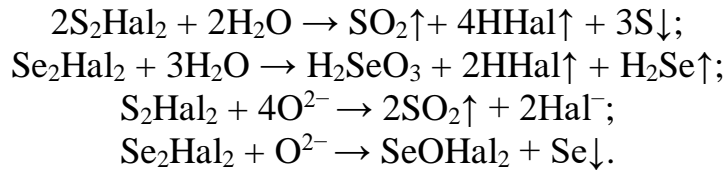
Таблиця 1 – Умови та продукти синтезу халькогенгалогенідів ренію.

Вихідна сполука Re	Середовище синтезу	Продукти синтезу	
		100°C	200°C
Re₂O₇	S_2Cl_2	$ReSCl_3$	$Re_3S_7Cl_7$
	$S+S_2Cl_2$	$ReSCl_3$	$Re_3S_7Cl_7$
	$Se+S_2Cl_2$	$Re_3S_7Cl_7$	$Re_3S_6SeCl_7$
	Se_2Cl_2	*	$ReSe_4Cl_6$
	$Se+Se_2Cl_2$	*	*
	$S+Se_2Cl_2$	*	$Re_3S_5Se_2Cl_7$
	$S_2Cl_2 + Se_2Cl_2$	$ReSe_4Cl_6$	$Re_3Se_7Cl_7$
	S_2Br_2	$Re_3S_7Br_7$	$Re_3S_7Br_7$
	$S+S_2Br_2$	$Re_3S_7Br_7$	$Re_3S_7Br_7$
	$Se+S_2Br_2$	$Re_3Se_3S_4Br_{13}$	$Re_4Se_4S_4Br_{16}$
	Se_2Br_2	$ReSe_2$	$Re_3Se_7Br_7$
	$Se+Se_2Br_2$	*	$Re_3Se_7Br_7$
	$S+Se_2Br_2$	*	$Re_3Se_7Br_7$
	$S_2Br_2+Se_2Br_2$	$Re_3Se_3S_4Br_{13}$	$Re_4Se_4S_4Br_{16}$
HReO₄	S_2Cl_2	$Re_3S_7Cl_7$	$Re_3S_7Cl_7$
	$S+S_2Cl_2$	$Re_3S_7Cl_7$	$Re_3S_7Cl_7$
	$Se+S_2Cl_2$	$Re_3S_7Cl_7$	$Re_3S_6SeCl_7$
	Se_2Cl_2	*	$ReSe_4Cl_6$
	$S_2Cl_2 + Se_2Cl_2$	*	$Re_3Se_7Cl_7$
	$S+S_2Br_2$	$Re_3S_7Br_7$	*
	$S+Se_2Br_2$	*	$Re_3S_7Br_7$
Re₂S₇	Se_2Br_2	*	$Re_3Se_7Br_7$

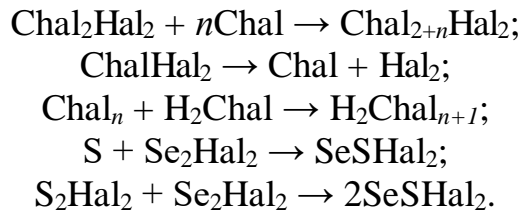
* – тверда фаза не утворюється.

У халькогенгалогенідних середовищах синтез проводили по методу «виникаючих» реагентів. У присутності надлишку галогенів – сильних окисників, утворюються продукти галогенування ChalHal_2 , ChalHal_4 які є лігандами у складі різноманітних комплексних сполук р- та d-металів.

Формування лігандів у середовищах із надлишком халькогену відбувається більш складним шляхом. Оксид ренію(VII) Re_2O_7 , або ренієва кислота HReO_4 ($\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), потрапляючи у халькогенгалогенідні середовища, ініціює ряд хімічних реакцій, у результаті яких кисень і вода повністю видаляються із координаційного оточення металу:



Видалення частини галогену із реакційного середовища у формі газоподібних HHal призводить до ще більшого насичення системи халькогенами. Самі моногалогеніди халькогенів можуть зазнавати наступних перетворень:



Атоми та угруповання атомів, які при цьому виникають, стають потенційними лігандами різної дентатності, що приймають участь у комплексоутворенні: монодентатними – Cl^- , Br^- , SeCl_2 , SeBr_2 ; бідентатними – $\mu\text{-S}^{2-}$, $\mu\text{-Se}^{2-}$, $\mu\text{-S}_2^{2-}$, $\mu\text{-Se}_2^{2-}$, $\mu\text{-SSe}^{2-}$, $\mu\text{-S}_n^{2-}$, $\mu\text{-Se}_n^{2-}$, $\mu\text{-S}_k\text{Se}_m^{2-}$; тридентатними – $\mu_3\text{-S}^{2-}$, $\mu_3\text{-Se}^{2-}$, формуючи халькогенгалогенідні сполуки ренію. У результаті встановлено, що більшість одержаних халькогенгалогенідних сполук ренію характеризуються збільшеним вмістом хімічно зв'язаного халькогену ($\text{Hal}:\text{Chal} \leq 3$).

Поки що не вдалося одержати монокристали синтезованих халькогенгалогенідних сполук ренію, однак ступінь кристалічності усіх сполук виявилась достатньою для встановлення методом рентгенофазового аналізу їх індивідуальності та основних кристалографічних параметрів (табл. 2). Встановлено будову 4-х нових, вперше отриманих нами халькогенгалогенідів ренію, та 6-ти вже відомих з літератури сполук, синтезованих нами іншими методами.

Таблиця 2 – Дані рентгенофазового аналізу халькогенгалогенідів ренію.

Сполука	Просторова група	Параметри кристалічної ґратки			Z
		a, Å	b, Å/β, град	c, Å	
ReSCl_3	C2/m	11.495	6.563/95.199	5.994	

ReSe ₄ Cl ₆	<i>Pccn</i>	10.580	10.9108	10.1497	4
Re ₃ S ₇ Cl ₇	<i>P31c</i>	8.759		22.575	4
Re ₃ Se ₇ Cl ₇	<i>Pbcm</i>	11.811	14.185	10.176	4
Re ₃ S ₇ Br ₇	<i>P31c</i>	9.274		23.465	4
Re ₃ Se ₇ Br ₇	<i>P31c</i>	9.479		23.797	4
Re ₃ Se ₆ S ₆ Cl ₇	<i>P31c</i>	9.007	9.007	22.535	4
Re ₃ Se ₂ S ₅ Cl ₇	<i>p2₁/n</i>	7.864	13.516	15.430	4
Re ₃ Se ₃ S ₄ Br ₁₃	<i>Pnma</i>	14.0301	17.7909	10.8596	4
Re ₄ Se ₄ S ₄ Br ₁₆	<i>I-4 - g⁷</i>	10.96292		13.22261	2

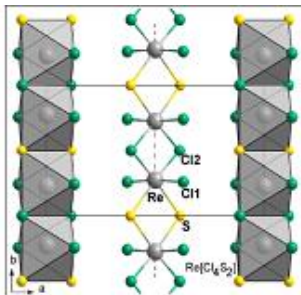


Рисунок 1 – Кристалічна структура ReSCl₃.

Å) відстанями (Re-Re), що чергуються. Дані довжини зв'язків, у порівнянні з міжатомною відстанню 2.74 Å у металічному ренії, вказують на наявність слабких взаємодій метал-метал. Відстані (Re-Cl) у ReSCl₃ практично однакові для кінцевих аксіальних (2.289 Å) та місткових атомів хлору (2.274 Å), а середня відстань добре

ReSCl₃. Структура ReSCl₃ (рис. 1) відноситься до родини одномірних ланцюгових і близька до типу структури NbCl₄.

Обидві структури складаються із щільно упакованих шарів Cl(Cl/S) у гексагональній упаковці, причому атоми Re(Nb) займають ¼ октаедричних пор. Деформовані октаедри Re[Cl₄S₂] мають спільні ребра, утворюючи нескінченні прямі ланцюги, атоми Re розміщені парами з короткими (2.965 Å) та довгими (3.598

узгоджується з типовою довжиною зв'язку (Re-Cl) (2.316 Å). Зв'язок між ренієм і містковими атомами сірки (2.436 Å) довший, ніж типова міжатомна відстань (Re-S) (2.334 Å), однак, близький до суми ефективних іонних радіусів Re та S з формальними зарядами +5 і -2 відповідно: $r(\text{Re}) + r(\text{S}) = 2.42\text{Å}$. Структура синтезованого ReSCl₃ полімерна з нескінченними лінійними ланцюгами [ReCl₂(α-Cl)₂(α-S)₂].

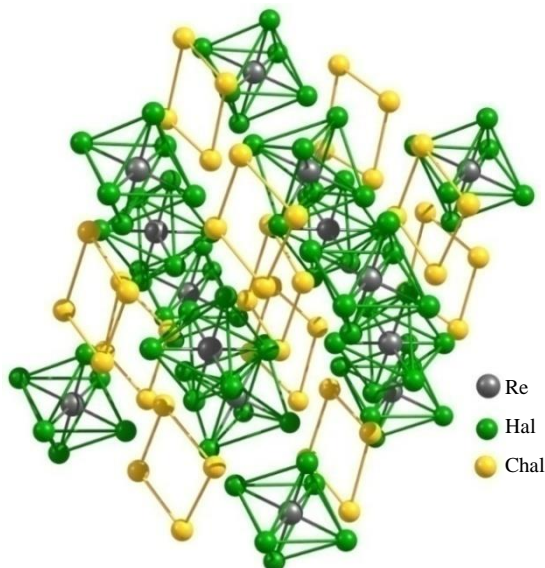


Рисунок 2 – Будова комплексу ReSe₄Cl₆.

ReSe₄Cl₆. За даними рентгеноструктурного аналізу сполука ReSe₄Cl₆ (власний структурний тип) представляє собою моноядерний комплекс ренію(IV), побудований з аніону [ReCl₆]²⁻ октаедричної та катіону Se₄²⁺ квадратної будови (рис. 2).

Re₃Chal₇Hal₇. Структуру усіх синтезованих сполук загального складу Re₃Chal₇Hal₇ (Chal – S, Se; Hal – Cl, Br) встановлено методом Рітвельда, згідно якого вони представляють собою триядерні іонні кластерні халькогенгалогенідні

комплекси $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (рис. 3).

Атоми ренію електронної конфігурації $5d^2$ утворюють одинарні зв'язки $\text{Re(V)}-\text{Re(V)}$ у трикутному кластерному катіоні. Один атом халькогену утворює тридентатний місток – «шапковий» ліганд $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, який додатково скріплює трикутний металокластер. Три атоми халькогену перхалькогенідних містків $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$ лежать у площині трикутника Re_3 , три інших – знаходяться над цією

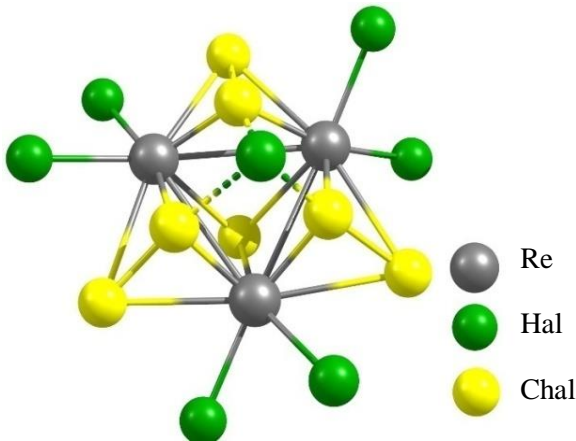


Рисунок 3 – Будова молекули триядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$.

площиною, утворюючи своєрідну лунку (або порожнину), де розміщується галогенідний аніон. Кожний з атомів халькогенів перхалькогенідних містків, зв'язаний з обома атомами ренію. Шість атомів галогенів, зв'язаних з атомами ренію, займають кінцеві положення. Координаційне число ренію рівне 9. Усі атоми халькогенів проявляють ступінь окиснення -2 і не зв'язані з галогенами.

У гомохалькогенгалогенідах ренію: $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$, є вісь симетрії 3-го порядку, яка у кожному комплексі проходить через «шапковий» ліганд $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, центр трикутного металоостову Re_3 (перпендикулярно його площині) і Hal -аніон.

В гетерохалькогенгалогенідних кластерних комплексах $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$ та $\text{Re}_3\text{SeS}_6\text{Cl}_7$ відсутня вісь симетрії 3-го порядку у зв'язку з ізоморфним заміщенням атомів сірки на селен у перхалькогенідних фрагментах $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$. З урахуванням заселеності позицій $\text{Chal}-\text{Chal}$ з співвідношенням S/Se від 30/70 до 80/20 % склад сполуки $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$ більше відповідає формулі $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-Se}_{0,8}\text{S}_{1,2})_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$. «Шапковий» атом $\mu_3\text{-S}^{2-}$ займає вершинно-пірамідалльне положення. Ступінь заміщення сірки на селен у перхалькогенідних містках комплексу $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$ показує, що селен «легше входить» у *транс*-положення по відношенню до $\mu_3\text{-S}^{2-}$ -ліганду. У комплексах $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$ та $\text{Re}_3\text{SeS}_6\text{Cl}_7$ вперше зафіксовано спільну координацію атомів ренію атомами сірки та селену у містках $\mu\text{-SSe}^{2-}$.

Довжина зв'язку ($\text{Re}-\text{Re}$) у сполуках складає від 2.692 до 2.755 Å, що характерно для одинарного зв'язку метал–метал. Середні довжини зв'язків ($\text{Re}-\text{Chal}$) для різних типів атомів халькогенів не еквівалентні. Найкоротші з них зв'язки ($\text{Re}-\mu_3\text{-Chal}^{2-}$); перхалькогенідні ліганди координовані так, що довжини зв'язків ($\text{Re}-\mu\text{-Chal}_{\text{цис}}^-$) (у площині кластера) довші, ніж зв'язки ($\text{Re}-\mu\text{-Chal}_{\text{транс}}^-$) (у *транс*-положенні по відношенню до $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ ліганду). Вказані особливості однакові для усіх комплексів загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$.

Окремо слід розглянути взаємодію аніонного атома галогену, що знаходиться у порожнині між трьома атомами халькогенів з перхалькогенідних містків, розміщених у *транс*-положенні по відношенню до «шапкового» ліганду $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ (рис. 3). Для усіх комплексів середня відстань ($\text{Hal}_1-\text{Chal}_{\text{транс}}^-$) майже на 1 Å менша за суму ван-дер-ваальсових радіусів відповідних халькогенів та галогену, що

безперечно свідчить про слабе вторинне зв'язування, на яке накладається електростатична взаємодія катіон – аніон.

Таким чином, структурні дослідження синтезованих халькогенгалогенідів ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$ та $\text{Re}_3\text{SeS}_6\text{Cl}_7$ показали, що вихідний реній(VII) електронної конфігурації $5d^0$ в оксиді Re_2O_7 або сульфіді Re_2S_7 , взаємодіючи при 200°C з різними рідкими неводними галогенідами халькогенів з надлишком халькогену, відновлюється до п'ятивалентного стану $5d^2$. При цьому формується кластерний металоостов $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ з одинарними зв'язками $\text{Re(V)}\text{--Re(V)}$ з утворенням сімейства триядерних іонних кластерних халькогенгалогенідних комплексів загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ будови $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$.

$\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. Методами РФА та РСА доведено однофазність зразків отриманого вперше селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ і показано, що кристалічна структура цього халькогенгалогеніду може бути описана в формі упаковки ізольованих триядерних кластерних катіон-аніонних комплексів $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$ (рис. 4). Три атоми ренію утворюють майже рівносторонній трикутник Re_3 з «шапковим» лігандом $\mu_3\text{-S}^{2-}$ і трьома містковими лігандами $\mu\text{-S}^{2-}$. Таким чином, від триядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$, які описано вище і містять у своїй структурі кластерний металоостов $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ або $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3]$, комплекс $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ відрізняється тим, що містить кластерний металоостов $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ або $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3]$. Місця у координаційному оточенні кожного із атомів ренію, які звільнилися за рахунок перетворення $[\text{Re}_3\text{Chal}_7] \rightarrow [\text{Re}_3\text{Chal}_4]$, займають молекули-ліганди SeBr_2 .

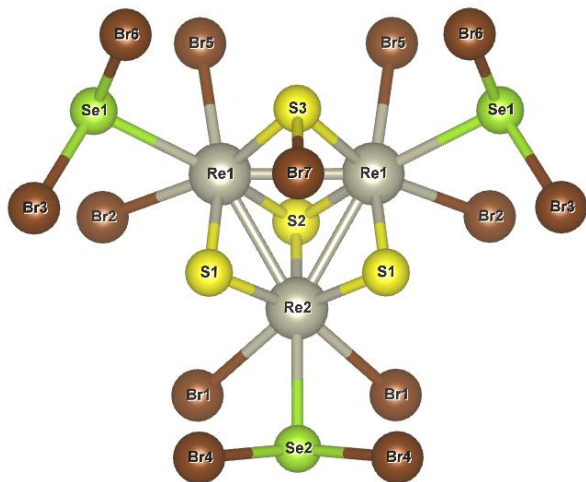


Рисунок 4 – Будова молекули селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$.

найдовші. Середня відстань (Re--Br) 2.553 \AA у комплексі $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ співпадає з такою у кластерах $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ (2.54 \AA) та $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ ($2.45\text{--}2.63 \text{ \AA}$).

Без урахування зв'язків $\text{Re(V)}\text{--Re(V)}$ три координаційні поліедри атомів ренію мають форму деформованого октаедру $\text{Re}[\text{S}_3\text{Br}_2\text{--}(\text{SeBr}_2)]$. Внаслідок більшого розміру лігандів, що оточують атоми ренію, середня відстань (Re--Re) (2.655 \AA) у комплексі дещо довші, ніж значення розраховане для одинарного зв'язку (Re--Re) 2.609 \AA . Однак, ця відстань коротша за $2.692\text{--}2.755 \text{ \AA}$ у триядерних кластерних халькогенгалогенідах складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$.

Якщо у комплексах $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ зв'язки $\text{Re--}\mu_3\text{-Chal}$ найкоротші серед усіх зв'язків (Re--Chal), то у новому триядерному халькогенгалогеніді $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ вони

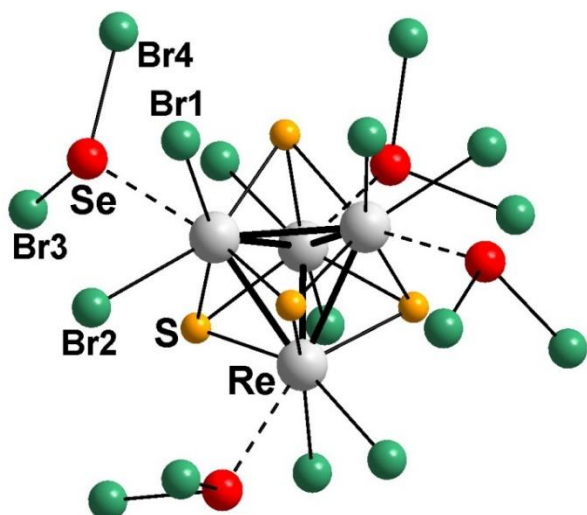


Рисунок 5 – Молекула $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ з виділеним тетраедром Re_4 .

$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal}_2)_4\text{Hal}_8$ з відповідною будовою $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ (рис. 5).

Його основним структурним блоком є кубанове кластерне ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$, утворене практично правильним тетраедром Re_4 з одинарними зв'язками $\text{Re}(\text{IV})\text{--Re}(\text{IV})$ 2.698 та 2.738 Å, найкоротшими в порівнянні з відомими ізоструктурними комплексами $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$. Довжини цих зв'язків співпадають із одинарними зв'язками $\text{Re}(\text{V})\text{--Re}(\text{V})$ у наведених вище комплексах $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (2.692-2.755 Å) та $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ (2.637-2.703 Å).

Кожна трикутна грань тетраедру Re_4 координована містковим $\mu_3\text{-S}$ -лігандом при довжині зв'язків ($\text{Re}\text{--S}$) 2.240, 2.293 та 2.332 Å, одна з яких співпадає, а дві інші коротші за відповідні зв'язки у телуросульфідохлоридному комплексі $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$. Довжини зв'язків ($\text{Re}\text{--Br}_{\text{кінц}}$) на 0.038-0.058 Å коротші, ніж аналогічні в телуробромідному комплексі $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$. Природнім виглядає збільшення довжини координаційного зв'язку ($\text{Re}\text{--Se}$) у одержаному селеносульфідоброміді ренію на ~ 0.25 Å у порівнянні з ковалентним зв'язком ($\text{Re}\text{--Se}$) у телуроселенідохлоридному комплексі $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$.

Спостерігаються також аналогії у будові сполук $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ та $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, синтезованих в одному і тому ж середовищі: суміші $\text{S}_2\text{Br}_2 + \text{SeBr}_2$ або розчині Se у S_2Br_2 при температурах 100 і 200°C відповідно. Довжини зв'язків ($\text{Re}\text{--Re}$) описано вище. Середні довжини зв'язків ($\text{Re}\text{--}\mu_3\text{-S}$) складають 2.288 Å в $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та 2.281 Å у $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Довжина координаційного зв'язку ($\text{Re}\text{--}\mu_3\text{-S}$) у триядерному комплексі складає 2.582-2.619 Å, а у чотириядерному – дещо довша – 2.675 Å. Навпаки, відстані ($\text{Se}\text{--Br}$) у молекулах-лігандах коротші: 2.324 Å у чотириядерному комплексі та 2.339-2.394 Å у триядерному.

Таким чином, при достатньо низькій, як для утворення триядерних кластерів ренію, температурі синтезу 100°C (зазвичай 200°C), у рідкому халькогенгалогенідному середовищі з надлишком халькогену вперше зафіксовано сформоване триядерне кластерне реній-халькогенідне ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3]$ або $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$. При цьому, як і у випадку утворення $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$, реній електронної конфігурації $5d^0$ в оксиді Re_2O_7 відновлюється до п'ятивалентного стану $5d^2$ з утворенням одинарних зв'язків $\text{Re}(\text{V})\text{--Re}(\text{V})$.

$\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. За результатами PCA, вперше одержаний чотириядерний селеносульфідобромід ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ ізоструктурний до відомих ізольованих молекулярних чотириядерних кластерів

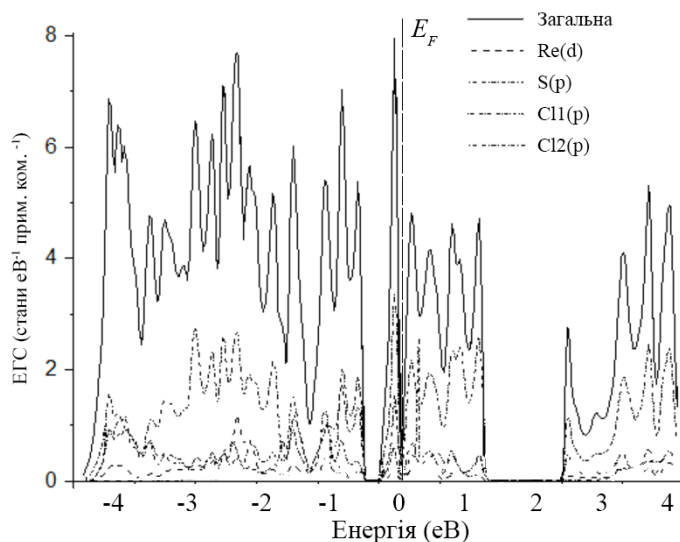


Рис. 6 – Повна і орбітально-проектвана густина станів ЕГС ReSCl_3 для примітивної елементарної комірки (10 атомів). Нуль шкали енергії відповідає розрахованому положенню рівня Фермі (E_F).

Таким чином, знизивши температуру синтезу до 200°C , на відміну від твердофазних взаємодій при $350\text{--}550^\circ\text{C}$, у складі халькогенгалогеніду $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ вперше у рідких халькогенгалогенідних середовищах з надлишком халькогену сформувано чотириядерне кластерне кубаноподібне реній-халькогенідне ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4]$. Скоріш за все, це стало можливим за рахунок формування у цих же середовищах при 100°C триядерного кластерного селеносульфідоброміду $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, в якому присутні структурні блоки для утворення комплексу $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$, а саме: $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^{7+}$. Слід відмітити, що структурний фрагмент

$[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})]$ є у всіх одержаних нами кластерних халькогенгалогенідах ренію.

Квантово-хімічні розрахунки електронної структури досліджуваних комплексів ReSCl_3 , $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ проводили в рамках теорії функціоналу щільності (DFT). На основі розрахунків електронної густини стану (ЕГС) та індикатора локалізованості електронів (ELI-D) отримано додаткову інформацію про стан одержаних комплексів. Квантово-хімічні розрахунки електронної структури підтвердили експериментальні дані РСА по кристалічній структурі одержаних халькогенгалогенідів ренію.

Так, для комплексу ReSCl_3 на основі розрахунків ЕГС поблизу рівня Фермі виявлено піки, які відносяться до $5d$ орбіталей Re, що гібридизовані з $3p$ орбіталями атомів сірки та хлору. Розрахунки свідчать про металічний характер комплексу (рис. 6); охарактеризовано утворення хімічних зв'язків у ньому та встановлено ефективні заряди на атомах: $[\text{Re}^{+1,55}][\text{S}^{-0,41}][\text{Cl1}^{-0,39}]_2[\text{Cl2}^{-0,36}]$. Близькість зарядів на аксіальних (Cl1) та екваторіальних (Cl2) атомах хлору свідчать про їх ідентичність, а отже відсутність місткових зв'язків (Re–Cl2–Re), що добре узгоджується з близькими довжинами зв'язків (Re–Cl1) 2.289 \AA та (Re–Cl2) 2.274 \AA за даними рентгено-структурного аналізу. Розподіл ELI-D уздовж ланцюга показує підвищене значення електронної густини між парами ренію з короткою відстанню (Re–Re) і підтверджує наявність слабкої взаємодії метал-метал, що власне забезпечує ланцюжкову структуру комплексу. Взаємодія між ланцюгами виникає за рахунок дисперсійних сил за участю неподілених пар електронів атомів S та Cl2.

Для сполуки $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ проведено оптимізацію структури молекули, розраховано ефективні заряди на атомах: $[\text{Re}^{+1,23}]_3[\text{Se}^{+0,47}]_3[\text{S}^{-0,33}]_4[\text{Br}^{-0,29}]_{13}$ та підтверджено катіон-аніонну будову триядерних халькогенгалогенідних комплексів ренію складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_{13}$.



Рисунок 7 – Повна та орбітально-проектвана ЕГС $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ для примітивної елементарної комірки.

Для більш детальної характеристики синтезованих халькогенгалогенідів ренію і підтвердження встановлених фрагментів їх структури записано та детально розглянуто інфрачервоні спектри та спектри комбінаційного розсіювання світла. Комплексне використання цих спектроскопічних методів дозволило дати більш повну

характеристику отриманих сполук, встановити наявність відповідних зв'язків, і, таким чином, підтвердити висновки про їх будову. Виходячи з умов синтезу і складу продуктів, що утворюються, можна припускати наявність в спектрах смуг поглинання і ліній комбінаційного розсіювання частот валентних коливань $\nu(\text{Re}-\text{Hal})$, $\nu(\text{Re}-\text{Chal})$, $\nu(\text{Chal}-\text{Hal})$, $\nu(\text{Chal}-\text{Chal})$, а також ряду деформаційних коливань: $\delta(\text{Hal}-\text{Chal}-\text{Hal})$, $\delta(\text{Hal}-\text{Re}-\text{Hal})$, $\delta(\text{Chal}-\text{Chal}-\text{Hal})$.

ІЧ- та КРС-спектроскопічні характеристики одержаних у роботі халькогенгалогенідних сполук ренію повною мірою корелюють з результатами рентгеноструктурного аналізу. Так, у спектрах сполук ReSCl_3 та ReSe_4Cl_6 чітко ідентифікуються смуги поглинання частоти коливання та КР-лінії ($\text{Re}-\text{Cl}$). У спектрах триядерних кластерних халькогенгалогенідів також ідентифікуються всі структурні фрагмент: зв'язки ($\text{Re}-\text{Re}$) у металокластері, зв'язки ($\text{Chal}-\text{Chal}$) у перхалькогенідних місткових лігандах $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$, зв'язки ($\text{Re}-\mu_3\text{-Chal}$) та ($\text{Re}-\text{Chal}$), а також зв'язки ($\text{Re}-\text{Hal}$). У спектрах триядерного $\text{Re}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_{13}$ та чотириядерного $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$ кластерних тіоселенобромідів віднесено смуги поглинання частот коливань зв'язків ($\text{Re}-\text{Re}$), ($\text{Re}-\mu_3\text{-S}$), ($\text{Re}-\text{Chal}$), ($\text{Re}-\text{Br}$) і коливань зв'язків у молекулі-ліганді SeBr_2 . Повне віднесення смуг поглинання та КР-ліній одержаних сполук ренію наведено у табл. 3.

Як модельний процес для дослідження каталітичних властивостей продуктів гідролізу синтезованих халькогенгалогенідів ренію вибрали реакцію гідрування *m*-нітробензойної кислоти (*m*-НБК) до *m*-амінобензойної кислоти (*m*-АБК). Об'єктами дослідження стали 5 продуктів гідролізу отриманих халькогенгалогенідів металу: тіохлорид ренію ReSCl_3 , триядерні тіохлорид $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ і тіобромід $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$, триядерний $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ і чотириядерний $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$ тіоселеноброміди.

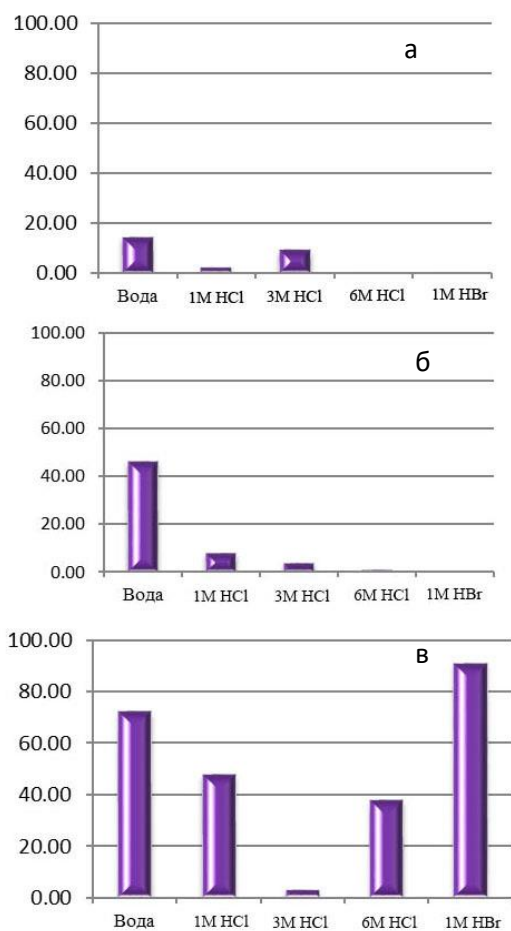


Рисунок 8 – Вихід *m*-АБК в залежності від складу середовища при використанні в якості катализаторів продуктів гідролізу $Re_3S_7Cl_7$ (а), $Re_3S_7Br_7$ (б), і $Re_3Se_3S_4Br_{13}$ (в).

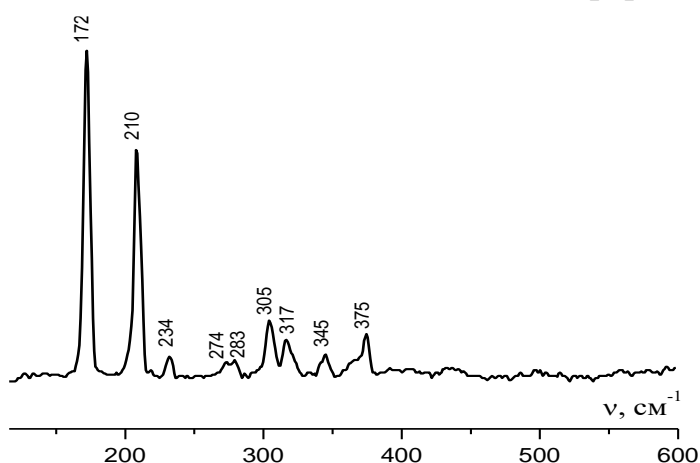


Рисунок 9 – Спектр КРС продукту гідролізу $Re_3Se_3S_4Br_{13}$.

Реакцію гідрування проводили за вдосконаленою нами методикою, котра включає попереднє отримання продуктів гідролізу халькогенгалогенідів ренію, каталітична активність яких далі досліджували.

Максимальні виходи *m*-АБК зафіксовано при використанні продуктів гідролізу триядерного тіоселеноброміду ренію $Re_3Se_3S_4Br_{13}$ як катализатора.

Як видно із рис. 8в, у воді вихід *m*-АБК досягає 73%, в середовищах 1М, 3М і 6М хлоридної кислоти – 48%, 5%, 39% відповідно. Максимальний вихід *m*-АБК (93%) – в середовищі 1М НВr.

РФА-, КРС-, і EDX-дослідження продукту гідролізу триядерного тіоселеноброміду ренію $Re_3Se_3S_4Br_{13}$, який проявив найвищу каталітичну активність, дозволили зробити наступні припущення. Результати РФА показали, що речовина знаходиться в рентгеноаморфному стані, тому структуру його визначити не вдалось. За результатами EDX-аналізу встановлено, що зразок містить лише реній і сірку в мольному співвідношенні 1:2. На рис. 9 представлений спектр КРС продукту гідролізу $Re_3Se_3S_4Br_{13}$. Лінія 172 см^{-1} віднесена до валентних коливань зв'язків (Re-Re), лінії 234, 274, 283 см^{-1} – до деформаційних коливань зв'язків $\delta(S-Re-S)$, а лінії 210, 305, 317, 345, 375 см^{-1} – до $\nu(Re-S)$.

Виходячи з цих даних, можна зробити припущення, що продукт гідролізу тіоселеноброміду ренію $Re_3Se_3S_4Br_{13}$ має валовий склад ReS_2 .

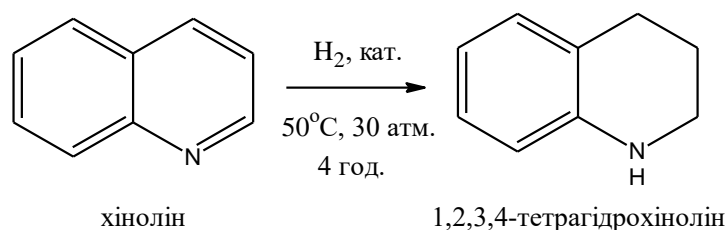
Таким чином, експериментальні дані вказують на те, що наявність у системі надлишкової бромідної кислоти у водному розчині, спрямовує процес гідролізу таким шляхом, що сприяє утворенню продукту з максимальною каталітичною активністю.

Таблиця 3 – Віднесення частот (см⁻¹) ІЧ- та КР-спектрів халькогенгалогенідних комплексів ренію.

Сполука		$\nu(\text{Re-Re})$	$\nu(\text{Re-Hal})$	$\nu(\text{Re-Chal})$	$\nu(\text{Chal-Chal})$	$\delta(\text{Hal-Re-Hal})$	$\delta(\text{Chal-Re-Chal})$
ReSCl ₃	КРС		312, 317, 325	359, 378, 387, 415, 444, 463		110, 126, 143, 169, 199, 255, 285, 401	230,270, 278
ReSe ₄ Cl ₆	КРС		299, 305, 311, 328, 345, 164, 183		104, 120, 143, 237, 256		
	ІЧ		, 160, 164, 183, 188, 289		59, 89, 104, 122, 141, 289		
Re ₃ S ₇ Cl ₇ Re ₃ S ₆ SeCl ₇	КРС	180	280, 287, 296, 314, 320	Re-S: 216, 244, 345 _с , 354 _с , 388 _{ср} , 390 _{ср}	403, 460, 525, 532, 540	101 _{ср} , 115 _{ср} , 127 _с , 145 _с , 160 _с	
	ІЧ		289, 299, 311, 317	Re-S: 212, 220, 246, 329, 344, 363, 388,	402 _{сл} , 441 _{сл} , 462 _{ср} , 529 _{ср} , 556 _{ср} ,		
Re ₃ Se ₇ Cl ₇	КРС	185	350	280-290	240-250, 300, 310		
Re ₃ S ₇ Br ₇	КРС	170	115 _с , 119 _{пл} , 141 _{сл} , 153 _{сл} 230, 250	290 _{ср} , 321 _с , 334 _{ср} , 378 _{сл} , 395 _{ср}	510 _{ср} , 525 _с	115	
	ІЧ	190, 171	110 _{пл} , 122 _{сл} , 140 _{сл} , 153 _с 228 _с , 253 _с .	290 _{ср} , 317 _{сл} , 333 _с , 353 _{пл} , 378 _{сл} , 394 _{сл} ,	583 _{пл} , 543 _{сл} , 511 _{сл}		

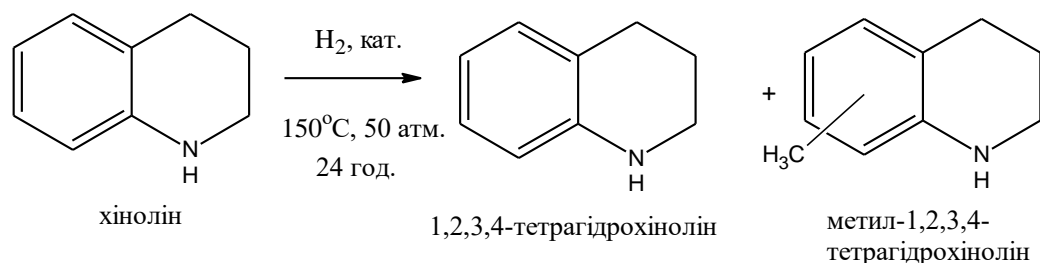
Сполука		ν (Re–Re)	ν (Re–Hal)	ν (Re–Chal)	ν (Chal–Chal)	ν (Chal–Hal)	δ (Hal–Chal–Hal)
Re ₃ Se ₇ Br ₇	KPC	187	114 _{oc} , 139 _c , 164 _c , 194 _{chl} , 202 _{cp} , 220	234 _c , 258 _c	303 _{cp} , 320 _{oc}		
	ИЧ	180	111 _c , 140 _{oc} , 165 _{пл} , 192 _c , 200 _{пл} , 226	234 _c , 248 _{пл}	320 _{пл} , 330		
Re ₄ S ₄ Se ₄ Br ₁₆	KPC	188 _{chl}	150 _c , 197 _{chl} , 221 _{пл}	Re–S:306 _{chl} , 323 _{chl} ,331 _{chl} , 340 _{chl} ,360 _{chl} , 386 _{chl} Re–Se:235		Se–Br: 261 _{oc}	Br–Se–Br : 118 _{cp} , 130 _{chl}
	ИЧ	187 _c	153 _{chl} , 199 _c , 225 _{ссм}	Re–S:311 _{пл} , 323 _{chl} ,333 _{chl} , 342 _{chl} ,365 _{chl} , 399 _{cp} Re–Se:234		Se–Br: 94 _{chl} , 265 _{oc} ,	Br–Se–Br : 117 _c , 127 _{cp}
Re ₃ S ₄ Se ₃ Br ₁₃	KPC	188 _{cp}	154 _c , 200 _{chl} , 228 _{cp}	Re–S: 333 _{cp} ,351 _{chl} , 396 _{chl} ,474 _{chl} Re–Se: 235 _{cp}		Se–Br: 246 _c , 265 _{oc}	Br–Se–Br : 114 _c , 123 _{cp}
	ИЧ	187 _c	153 _{cp} , 200 _c , 220 _{пл}	Re–S: 329 _{chl} , 470 _{chl} Re–Se: 234 _c		Se–Br: 265 _{oc} , 252 _{oc} , 90 _{chl}	Br–Se–Br : 118 _{cp} ,130 _{chl}
Re ₃ S ₅ Se ₂ Cl ₇	ИЧ		286 _c , 304 _{oc}	Re–S: 213, 335 _{oc} , 381 _{cp} Re–Se: 265	S–S: 546 _{chl} , 464 _{cp} , 443 _{chl} S–Se: 364 _{cp}		

Каталітичні властивості продукту гідролізу триядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ досліджено в процесі рідкофазного гідрування хіноліну в розчині метанолу. Так, за температури 50°C , та тискові 30 атм. за 4 години проходить гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну із виходом близьким до 100%, що було встановлено методом спектроскопії ЯМР ^1H (рис. 10 а).



При температурі 150°C , та тискові 50 атм за 24 години проходить гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну та метилтетрагідрохіноліну у співвідношенні 2:1 що було встановлено методом спектроскопії ЯМР ^1H (рис. 10 б).

Проведено порівняння каталітичної активності продукту гідролізу триядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ з іншими відомими каталізаторами (табл. 4), які використовуються в процесі рідкофазного гідрування хіноліну. У порівнянні із нікелем Ренея та нікелем на Cr_2O_3 , каталітична активність вища, а у порівнянні із платиновим каталізатором дія нашого каталізатора більш помірна.



Таблиця 4 – Порівняння каталітичної активності продукта гідролізу $\text{Re}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_{13}$ з відомими каталізаторами.

	$\text{Re}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_{13}$	Ni Ренея	Ni/ Cr_2O_3	Pt
Т, $^\circ\text{C}$	50	65-80	140	22
р, атм.	30	130	200	3
τ, год.	4	0,5	4-5	2
Вихід (%)	100	96	84-88	100
Літ.		128	129	130

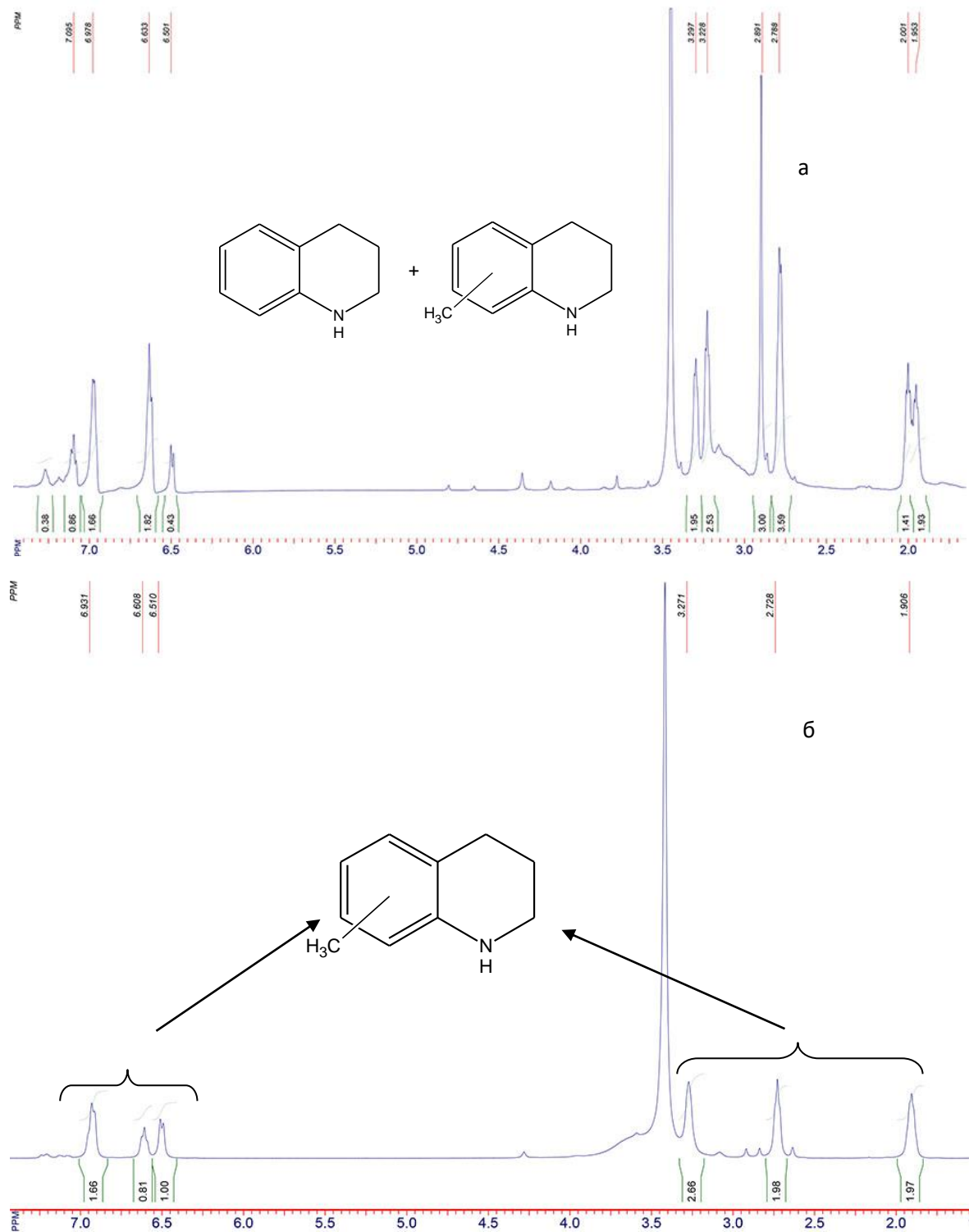


Рис.10 – Спектри ЯМР ^1H отриманих продуктів каталізу в CDCl_3 : 1,2,3,4-тетрагідрохінолін (а); суміш 1,2,3,4-тетрагідрохінолін та метилтетрагідрохіноліну (б).

Таким чином, дослідження каталітичних властивостей продуктів гідролізу синтезованих халькогенгалогенідів ренію у процесах рідкофазного гідрування *m*-НБК у *m*-АБК, *n*-НБК у *n*-АБК та ЕЕПНБК у ЕЕПАБК показало, що продукти гідролізу халькогенгалогенідів ренію у воді, хлоридно-, броміднокислих та

спиртових розчинах можуть використовуватися в якості ефективних каталізаторів цих процесів. Максимальний вихід цільових продуктів (*m*-АБК – 93%, *n*-АБК – 68%, ЭЭПНБК – 76%) зафіксовано при використанні в якості каталізатора продукту гідролізу триядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. В процесі рідкофазного гідрування хіноліну в розчині метанолу за температури 50°C, та тискові 30 атм за 4 години встановлено гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохінолін із виходом близьким до 100%, а при температурі 150°C, та тиску 50 атм. за 24 години проходить гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну та метилтетрагідрохіноліну.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено наукову та практичну задачу щодо отримання ряду халькогенгалогенідних сполук ренію в рідких халькогенгалогенідних середовищах за відносно низьких температур (100 та 200°C), а також досліджено каталітичні властивості продуктів гідролізу одержаних комплексів в процесах гідрування органічних сполук.

1. Проведено реакції комплексоутворення у 44 системах на основі оксиду та сульфїду ренію(VII), ренієвої кислоти та рідких халькогенгалогенідних середовищ з надлишком халькогену. Синтезовано 10 халькогенгалогенідів ренію, з яких 4 отримано вперше, інші - методами, відмінними від описаних в літературі.

2. Встановлено склад та будову синтезованих халькогенгалогенідів ренію:

– структуру сульфїдохлориду ReSCl_3 розшифровано вперше; комплекс є полімером із лінійними ланцюгами $[\{\text{ReCl}_2(\alpha\text{-Cl})\}_2(\alpha\text{-S})_2]$;

– селенохлорид ReSe_4Cl_6 - моноядерний комплекс ренію(IV), що складається з аніону $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ октаедричної та катіону Se_4^{2+} квадратної будови;

– 6 халькогенгалогенідів ренію загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (де Chal – S, Se; Hal – Cl, Br) – триядерні іонні кластерні комплекси $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$; 2 з них отримано вперше;

– кристалічна структура вперше отриманого селеносульфідоброміду ренію складу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ описана як тривимірний пакет ізольованих триядерних кластерних катіон-аніонних комплексів $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$;

– вперше отриманий селеносульфідобромід $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ має будову $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$. Комплекс ізоструктурний до відомих ізольованих молекулярних чотирядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію.

3. З'ясовано, що при температурі 100°C та надлишку халькогену переважно утворюються моноядерні халькогенгалогеніди ренію. Підвищення температури до 200°C сприяє утворенню три- та чотирядерних кластерних халькогенгалогенідів з реній-халькогенідними остовами $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ та $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$.

4. Виявлено, що, підвищення температури та концентрації селену, у реакційному середовищі, сприяє відновленню іонів ренію з переходом їх електронної конфігурації $5d^0$ в $5d^3$ стан, що обумовлено кращими відновними властивостями селену, у порівнянні із сіркою. У хлоридних системах утворюються як моноядерні ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 , так і триядерні кластерні сполуки, а у бромідних – лише кластерні (три- та чотириядерні).

5. Показано, що продукти гідролізу синтезованих халькогенгалогенідів ренію можуть бути ефективними каталізаторами процесів рідкофазного гідрування *m*-НБК у *m*-АБК, *n*-НБК у *n*-АБК та ЕЕПНБК у ЕЕПАБК у воді, водних хлоридно-, броміднокислих та спиртових розчинах. Максимальний вихід цільових продуктів на каталізаторі – продукт гідролізу триядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. Застосування даного каталізатора в процесі рідкофазного гідрування хіноліну забезпечило вихід цільових продуктів близьким до 100%.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. М. А. Shestopalov The complex $[\{\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\}\text{Br}_6]\text{Br}$: a novel method of synthesis and the reaction with $\text{KF}\cdot\text{HF}$ / М. А. Shestopalov, Yu. V. Mironov, **V. V. Subbotin**, and S. V. Volkov // Russian Chemical Bulletin, – 2014 – Vol. 63, No. 12, pp. 2625–2629. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті*)

2. S.V. Volkov On the preparation, structure and bonding of ReSCl_3 / S.V. Volkov, O.G. Yanko, **V. Subbotin**, P.Yu. Demchenko, R.E. Gladyshevskii, L.B. Kharkova // Chem. Met. Alloys. – 2015. – 8, № 3. – С. 13–24. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, запис спектрів КРС, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті*)

3. О.Г. Янко Семейство трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения. / О.Г. Янко, Л.Б. Харьковская, **В.В. Субботин**, А.С. Николенко, С.В. Волков // Укр. хим. журн. – 2015. – 81, № 3. – С. 3–7. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, запис ІЧ-, КР- спектрів, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті*)

4. С.В. Волков Синтез и строение четырехъядерного кластерного селеносульфидобромидов рения $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ / С.В. Волков, О.Г. Янко, П.Ю. **В.В. Субботин**, Демченко, Л.Б. Харьковская, Р.Е. Гладышевский // Укр. хим. журн. – 2015. – 81, № 9. – С. 7–11. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, запис ІЧ-спектрів та спектрів КРС, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті*)

5. О.Г. Янко Синтез и строение халькогенгалогенидов платиновых и редких металлов. / О.Г. Янко, Л.Б. Харьковская, С.А. Баранец, З.А. Фокина, Н.Г. Александрова, Э.М. Машкова, **В.В. Субботин** // Укр. хим. журн. – 2015. – 81, №11. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті*)

6. V. Subbotin Synthesis, Structure and Some Catalytic Properties of the New Trinuclear Rhenium Cluster Compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ / **V. Subbotin**, P. Y. Demchenko, O. Yanko, L. Kharkova, R. E. Gladyshevskii, S. Volkov // *Solid State Phenomena*, 2017 Vol. 257, pp. 227-230 (*Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті*).

7. Пат. 111360 Україна, МПК C01G 47/00. Спосіб одержання чотириядерного кластерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. / С.В. Волков, Р.Е. Гладішевський, О.Г. Янко, Л. Б. Харькова, П.Ю. Демченко, **В.В. Суботін**, Е.М. Машкова, А.С. Ніколенко: заявник і патентовласник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського, Львівський національний університет ім. І. Франка. – и 2016 04302; заявл. 19.04.2016; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

8. S.V. Volkov Trinuclear chalcogen-halide clusters of rhenium / S.V. Volkov, **V. Subbotin**, L.B. Kharkova, O.G. Yanko // 3rd International Conference on Research Frontiers in Chalcogen Cycle Science & Technology (G16), 27-28 of May, 2013 : abstracts. – Delft, the Netherland 2013. – P. 40.

9. О.Г. Янко Семейство халькогенгалогенидных трехъядерных кластеров рения. / О.Г. Янко, Л.Б. Харькова, **В.В. Субботин** // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня, 2014 р., м. Одеса. Тези доп. – Одеса, 2014. – С. 36.

10. О.Г. Янко Чотириядерний кластерний селеносульфідобромід ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. / О.Г. Янко, П.Ю. Демченко, Л.Б. Харькова, **В.В. Суботін**, С.В. Волков, Р.Є. Гладішевський // XV Наукова конференція «Львівські хімічні читання-2015». – Львів, 2015. – Збірн. наук. праць. – С. Н49.

11. В.В. Суботін Структура та зв'язок у сульфідохлориді ренію ReSCl_3 . / **В.В. Суботін**, О.Г. Янко, П.Ю. Демченко, Л.Б. Харькова, С.В. Волков, Р.Є.Гладішевський // XV Наукова конференція «Львівські хімічні читання-2015». – Львів, 2015. – Збірн. наук. праць. – С. Н48.

12. V. Subbotin Synthesis, structure and some catalytic properties of the new trinuclear rhenium cluster compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. / **V. Subbotin**, O. Yanko, P. Demchenko, L. Kharkova, R. Gladyshevskii, S. Volkov // The XX-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, April 11-15 2016, Zaragoza (Spain). Book abstracts. – P. 39.

13. В.В. Суботін Комплексоутворення у системах Re–Chal–Hal. / **В.В. Суботін**, О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, С.О.Баранець // XX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100- річчя заснування НАН України. Тез. доп. (XX UCIC). – Дніпро, Україна, 17-20 вересня 2018. – С. 77

АНОТАЦІЯ

Суботін В.В. Синтез, будова і властивості координаційних халькогенгалогенідних сполук ренію(IV,V).

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена синтезу сполук ренію в рідкому халькогенгалогенідному середовищі з надлишком халькогену з отриманням в індивідуальному стані нових гомо- та гетерохалькогенгалогенідних комплексів, встановлення їх складу, будови, спектральних характеристик та каталітичних властивостей в процесах гідрування органічних сполук. Проведено реакції комплексоутворення в 44 системах для визначення факторів, що впливають на склад та структуру отриманих халькогенгалогенідних сполук ренію(IV,V), та виведення відповідних закономірностей. Синтезовано 10 халькогенгалогенідів ренію в твердому стані та встановлено їх кристалічну структуру.

Виявлено, що в середовищах синтезу з надлишком халькогена при 100°C утворюються в основному моноядерні халькогенгалогеніди ренію, в деяких випадках відбувається формування кластерних реній-халькогенідних остовів $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ і $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ трикутної будови. Підвищення температури до 200°C приводить до утворення три- і чотириядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію з реній-халькогенідними остовами $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ і $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$.

Встановлено, що із збільшенням температури від 100°C до 200°C і концентрації селену відбувається відновлення іонів ренію з переходом електронної конфігурації із $5d^0$ в $5d^3$ стан. У хлоридних системах утворюються координаційні халькогенгалогенідні сполуки ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 та триядерні кластери. У бромідних - формуються тільки кластерні структури – три- і чотириядерні халькогенгалогеніди.

Проведено квантово-хімічні розрахунки електронного стану комплексів ReSCl_3 , $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ в рамках теорії функціоналу густини (DFT), які підтвердили запропоновані структури синтезованих сполук та показали металевий (ReSCl_3) і напівпровідниковий характер $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Виявлено, що структури сполук сформовані переважно системою ковалентних зв'язків і слабкими зв'язками Re-Re.

Інтерпретовано дані ІЧ- та КРС- спектроскопії одержаних халькогенгалогенідів ренію з повним віднесенням смуг поглинання та КР-ліній коливань зв'язків (Re-Hal), (Re-Chal), (Re- μ_3 -Chal), (μ -Chal $_2^{2-}$), (Re-Re).

Показано, що продукти гідролізу синтезованих халькогенгалогенідів ренію можуть бути ефективними каталізаторами в реакціях рідкофазного гідрування хіноліну, ароматичних карбонових кислот та їх ефірів. Встановлено, що максимальні виходи (~100 %) цільових продуктів каталізу сягають при використанні як каталізатору продукту гідролізу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ в діапазоні температур 50-150°C та тиску 1-50 атм. протягом 1-24 год.

Ключові слова: халькогенгалогеніди ренію, сірка, селен, хлор, бром, кластер, триядерний, чотириядерний, каталіз, гідрування, нітросполуки, аміносполуки, хінолін.

АНОТАЦІЯ

Субботин В.В. Синтез, строение и свойства координационных халькогенгалогенидных соединений рения(IV,V).

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 неорганическая химия. - Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена исследованию комплексообразования соединений рения в жидких халькогенгалогенидных средах с избытком халькогена для получения новых гомо- и гетерохалькогенгалогенидных соединений металла, определения их состава, строения и каталитических свойств. В диссертационной работе решена научно-практическая задача по определению каталитической активности продуктов гидролиза халькогенгалогенидных соединений рения в процессах гидрирования органических соединений.

Проведены реакции комплексообразования в 44 системах для определения факторов, влияющих на состав и структуру полученных халькогенгалогенидных соединений рения(IV,V), и выведения соответствующих закономерностей. Синтезированы 10 халькогенгалогенидов рения в твердом состоянии, установлена их кристаллическая структура. Показано, что в средах синтеза с избытком халькогена при 100°C образуются в основном моноядерные халькогенгалогениды рения, в некоторых случаях происходит формирование и треугольных кластерных рений-халькогенидных остовов $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ и $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$. Повышение температуры до 200°C приводит к образованию трех- и четырехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения с рений-халькогенидными остовами $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ и $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$.

Установлено, что в хлоридных системах образуются координационные халькогенгалогенидные соединения ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 и трехъядерные кластеры. В бромидных - формируются только кластерные структуры - трех- и четырехъядерные халькогенгалогениды.

Проведены квантово-химические расчеты электронного состояния комплексов ReSCl_3 , $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ и $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ в рамках теории функционала плотности (DFT), которые подтвердили предложенные структуры синтезированных соединений и показали металлический (ReSCl_3) и полупроводниковый характер $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Выявлено, что структуры соединений сформированы преимущественно системой ковалентных связей и слабыми связями Re-Re.

Определены ИК- и КРС- спектроскопические характеристики полученных халькогенгалогенидов рения, в частности наличие полос поглощения колебаний связей (Re-Hal), (Re-Chal), (Re- μ_3 -Chal), (μ -Chal $_2^{2-}$), (Re-Re).

Показано, что продукты гидролиза синтезированных халькогенгалогенидов рения могут быть эффективными катализаторами в реакциях жидкофазного гидрирования хинолина, ароматических карбоновых кислот и их эфиров. Установлено, что максимальные выходы (~ 100%) целевых продуктов катализа наблюдались при использовании в качестве катализатора продукта гидролиза $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ в диапазоне температур 50-150°C и давлении 1-50 атм. в течение 1-24 ч.

Ключевые слова: халькогенгалогениды рения, сера, селен, хлор, бром, кластер, трехъядерный, четырехъядерный, катализ, гидрирование, нитросоединения, аминсоединения, хинолин.

SUMMARY

Subbotin V.V. Synthesis, structure and properties of coordination rhenium(IV,V) chalcogenides. – Manuscript.

Thesis for a Ph.D. degree in specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, Ukrainian NAS, Kyiv, 2019.

The thesis deals with systematic study of complex formation in system: a rhenium compound – a liquid chalcogen-halides medium with an excess of chalcogen, for obtaining new homo- and heterochalcohalides of Re, determination of their composition, structure, physicochemical and catalytic properties.

In the dissertation the scientific-practical problem of determination of catalytic activity of chalcogen-halide compounds of rhenium in the processes of hydrogenation of organic compounds is solved.

Complex formation reactions were investigated in 44 systems, 10 chalcogenhalides of rhenium were synthesized, of which 4 were obtained for the first time, and others were synthesized by methods other than those described in the literature. The method of synthesis of a new tetranuclear cluster thioselenobromide of rhenium $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$ is developed. The structure of 10 chalcogen halides of rhenium has been established.

It was found that in the synthesis medium with an excess of chalcogen at 100°C , mainly mononuclear chalcohalides of rhenium are formed, in some cases, the formation of triangular cluster rhenium chalcogenide skeletons $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ and $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ occurs. An increase in temperature to 200°C results in the formation of three- and four-core cluster chalcogen halides of rhenium with rhenium chalcogenide skeletons $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ and $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$.

It was determined that with increasing temperature from 100°C to 200°C and selenium concentration there is a reducing of rhenium atoms with the transition of its electronic configuration from $5d^0$ to $5d^3$ state. In chloride systems, coordination chalcohalide compounds ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 and trinucleus clusters are formed. In bromide only cluster structures are formed - tri- and tetranuclear chalcohalides are formed.

The quantum-chemical calculations of the electronic state of the ReSCl_3 , $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ and $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ complexes within the framework of the theory of density functional (DFT) have been carried out, which confirmed the proposed structures of the synthesized compounds and showed the metal (ReSCl_3) and the semiconductor nature of $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. It was found that the structure of the compounds is formed predominantly by a system of covalent bonds and weak Re-Re bonds.

The IR and Raman spectroscopic characteristics of the rhenium chalcohalides obtained, in particular, the presence of bandwidth absorption bands of (Re-Hal), (Re-Chal), (Re- μ_3 -Chal), (μ -Chal $_2^{2-}$), (Re-Re).

It has been shown that products of hydrolysis of synthesized rhenium chalcogen halides can be effective catalysts in reactions of liquid phase hydrogenation of quinoline, aromatic carboxylic acids and their esters. It was found that the maximum yields ($\sim 100\%$) of the products of catalysis were observed when using the hydrolysis product of $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ as a catalyst in the range of temperatures of 50 - 150°C and a pressure of 1 - 50 atm. within 1 - 24 hours.

Keywords: rhenium chalcohalides, sulfur, selenium, chlorine, bromine, cluster, trinuclear, tetranuclear, catalysis, hydrogenation, nitrocompounds, aminocompounds, quinoline.