

Національна академія наук України
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СУБОТІН ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 546.97.94.23.22.14.13

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.01 – неорганічна хімія

10 – Природничі науки

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


_____ В.В. Суботін

Науковий керівник: Волков Сергій Васильович, академік НАН України, професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Суботін В.В. Синтез, будова та 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, м. Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню комплексоутворення у системі сполука ренію – рідке халькогенгалогенідне середовище з надлишком халькогену, для одержання нових гомо- та гетерохалькогенгалогенідних сполук металу, встановлення їх складу, будови та каталітичних властивостей.

Проведено детальне вивчення комплексоутворення при 100 та 200°C у 44 системах: на основі оксиду ренію(VII) $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}'\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2\text{-Chal}'_2\text{Hal}_2$; ренієвої кислоти: $\text{HReO}_4\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal}'\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal}_2\text{Hal}_2\text{-Chal}'_2\text{Hal}_2$; 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 халькогенів S або Se). У результаті отримано 10 халькогенгалогенідних комплексів ренію, з яких 4 – вперше, інші синтезовані методами, розробленими при виконанні даної роботи.

Вивчено та проаналізовано вплив концентрації, співвідношення компонентів середовища, температури на склад і будову отриманих халькогенгалогенідів ренію. Встановлено, що підвищення температури синтезу від 100°C до 200°C та збільшення концентрації селену у реакційному середовищі від 11 до 22% обумовлює процес відновлення іонів ренію з переходом його електронної конфїгурації з $5d^0$ у $5d^3$ стан. Це узгоджується із більш вираженими відновними властивостями селену у порівнянні з сіркою.

Встановлено, що у хлоридних системах утворюються моноядерні координаційні халькогенгалогенідні сполуки ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 та триядерні кластери загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Cl}_7$ (де Chal – S, Se). У бромідних системах формуються тільки три- та чотирядерні кластерні структури складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$.

Встановлено структуру кристалічних одержаних вперше кластерних халькогенгалогенідів ренію: $\text{Re}_3\text{SeSe}_6\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ та сульфохлориду ReSCl_3 . Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що ReSCl_3 має полімерну лінійну будову $[\{\text{ReCl}_2(\mu\text{-Cl})\}_2(\mu\text{-S})_2]_n$, яка представляє новий тип структури (просторова група $C2/m$, $a = 11.4950$ (7), $b = 6.5626$ (3), $c = 5.9938$ (4) Å, $\beta = 95.199$ (4), $Z = 4$), яка близька до структури типу NbCl_4 . Селенохлорид ренію(IV) ReSe_4Cl_6 має власний структурний тип, є моноядерним комплексом ренію(IV), що включає аніон $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ октаедричної та катіон Se_4^{2+} квадратної будови.

На відміну від селенорхлориду ренію(IV) шість халькогенгалогенідів ренію загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (де Chal – S, Se; Hal – Cl, Br) – триядерні іонні кластерні комплекси наступної будови: $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$. Атоми ренію електронної конфігурації $5d^2$ утворюють одинарні зв'язки $\text{Re(V)}\text{--}\text{Re(V)}$ у трикутному кластерному катіоні. Один атом халькогену утворює тридентатний місток – «шапковий» ліганд $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, що додатково скріплює трикутний металічний кластер. Три атоми халькогену перхалькогенідних містків $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$ лежать у площині трикутника Re_3 , а три інших знаходяться над цією площиною та утворюють своєрідну лунку, в якій розміщується галогенідний аніон. Кожний з атомів халькогенів перхалькогенідних містків, зв'язаний з обома атомами ренію. Шість атомів галогенів, зв'язаних з атомами ренію – кінцеві. Координаційне число у ренію у сполучі рівне 9.

Кристалічна структура вперше отриманого селеносульфідоброміду ренію валового складу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ представляє собою тривимірний пакет ізольованих триядерних кластерних катіон-аніонних комплексів $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$. Три атоми ренію утворюють майже рівносторонній трикутник Re_3 з «шапковим» атомом-лігандом $\mu_3\text{-S}^{2-}$ і трьома містковими атомами-лігандами $\mu\text{-S}^{2-}$. Таким чином, комплекс $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ відрізняється від триядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$, які містять у своїй структурі кластерний металоостов $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$,

або $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3]$, наявністю кластерного металоостову $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$, або $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3]$. Отже, структурний фрагмент $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$, є основою для обох видів триядерних халькогенгалогенідів ренію. Місця у координаційному оточенні кожного із атомів ренію, які звільнилися при перетворенні $[\text{Re}_3\text{Chal}_7] \rightarrow [\text{Re}_3\text{Chal}_4]$, займають молекули-ліганди SeBr_2 . Координаційне число ренію рівне 9.

Встановлено, що одержаний вперше селеносульфідобромід ренію валового складу $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ є ізольованим молекулярним чотириядерним кластерним халькогенгалогенідом ренію будови $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$. Кубанове кластерне ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ утворене правильним тетраедром Re_4 електронної конфігурації $5d^3$ з одинарними зв'язками $\text{Re}(\text{IV})\text{--Re}(\text{IV})$ 2.698 та 2.738 Å. 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 тетраедра 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 і представляє собою триядерний кластерний реній-халькогенідний фрагмент $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})]$. Таким чином, основою і цього комплексу є структурний блок $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$. Середні довжини зв'язків ($\text{Re}\text{--}\mu_3\text{-S}$) складають 2.288 Å у $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та 2.281 Å у $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Довжина координаційного зв'язку $\text{Re}\rightarrow\text{Se}$ у триядерному комплексі складає 2.582-2.619 Å, а у чотириядерному – дещо подовжена (2.675 Å). Відстані ($\text{Se}\text{--Br}$) у молекулах-лігандах – навпаки: у чотириядерному комплексі коротші (2.324 Å), а у триядерному – довші (2.339-2.394 Å). Координаційне число ренію – 9.

Таким чином вперше показано, що, на відміну від відомих у літературі твердофазних синтезів при 350–550°C, зниження температури синтезу до 200°C у рідкому халькогенгалогенідному середовищі з надлишком халькогену призводить до формування у складі халькогенгалогеніду $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ чотириядерного кластерного кубанового реній-халькогенідного ядра $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4]$. Ймовірно, це обумовлено утворенням у тих же самих

халькогенгалогенідних середовищах при 100°C структурного попередника – триядерного кластерного селеносульфідоброміду $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, де є блоки для утворення комплексу $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ – триядерний остов $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})]$, кожен з атомів ренію якого координовано двома кінцевими лігандами Br^- та нейтральним лігандом SeBr_2 , а у цілому це – $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^{7+}$. Отже, структурний фрагмент $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ є основою для трьох видів кластерних халькогенгалогенідів ренію – триядерних комплексів загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ і $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_{13}$, та чотирядерних комплексів – $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$.

Експериментально доведено, що при температурі синтезу 100 °C в середовищах з надлишковим вмістом халькогену утворюються, в основному, моноядерні халькогенгалогеніди ренію, однак, в деяких випадках можливе формування і триядерних кластерних реній-халькогенідних остовів $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ та $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$. Підвищення температури у цих середовищах до 200°C приводить до утворення три- та чотирядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію з реній-халькогенідними остовами $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ та $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$.

Квантово-хімічні розрахунки електронної структури комплексів ReSCl_3 , $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$, підтвердили експериментальні дані щодо кристалічної будови одержаних халькогенгалогенідів ренію. Так для комплексу ReSCl_3 на основі розрахунків ЕГС поблизу рівня Фермі виявлено піки, які відносяться до $5d$ орбіталей Re, гібридизованих з $3p$ орбіталями атомів сірки та хлору. Розрахунки свідчать про металічний характер комплексу; охарактеризовано хімічні зв'язки у цьому комплексі та встановлено ефективні заряди на атомах: $[\text{Re}^{+1,55}][\text{S}^{-0,41}][\text{Cl1}^{-0,39}]_2[\text{Cl2}^{-0,36}]$. Близкість зарядів на аксіальних (Cl1) та екваторіальних (Cl2) атомах хлору свідчить про їх ідентичність, а отже відсутність місткових зв'язків (Re–Cl2–Re), що добре узгоджується з близькими довжинами зв'язків (Re–Cl1) (2.289 Å) та (Re–Cl2) (2.274 Å) за даними рентгеноструктурного 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 обумовлює ланцюгову структуру комплексу. Взаємодія між ланцюгами виникає за рахунок дисперсійних сил за участю неподілених пар електронів атомів S і Cl₂.

Для сполуки Re₃Se₃S₄Br₁₃ проведено оптимізацію молекули та розраховано ефективні заряди на атомах: [Re^{+1,23}]₃[Se^{+0,47}]₃[S^{-0,33}]₄[Br^{-0,29}]₁₃. «Зв'язок» Br⁻-μ-S повністю іонний, що підтвердило катіон-аніонну будову триядерних халькогенгалогенідних комплексів ренію Re₃Chal₇Hal₁₃.

Розрахунок електронної густини станів комплексу Re₄Se₄S₄Br₁₆ показав, що її розподіл є характерним для напівпровідників, а отже, прогнозує напівпровідникові властивості комплексу з шириною забороненої зони 1.47eV. Квантово-хімічні розрахунки показали полярний ковалентний характер зв'язків (Re-S), (Re-Se), (Re-Cl), (Re-Br) і неполярний Re-Re.

Результати ІЧ- та КРС- спектроскопічних досліджень одержаних халькогенгалогенідів ренію корелюють із встановленою методом рентгеноструктурного аналізу їх будовою. У спектрах сполук октаедричної будови ReSCl₃ та ReSe₄Cl₆ ідентифікуються лише смуги поглинання частот коливань зв'язків (Re-Cl), а у триядерних кластерних халькогенгалогенідах Re₃Chal₇Hal₇ – всіх структурних фрагментів: зв'язки (Re-Re) у металокластері, (Chal-Chal) у лігандах μ-Chal₂²⁻, а також (Re-μ₃-Chal), (Re-Chal) та (Re-Hal). У спектрах триядерного Re₃Se₃S₄Br₁₃ та чотириядерного Re₄Se₄S₄Br₁₆ кластерних селеносульфідобромідів встановлено смуги поглинання коливань зв'язків (Re-Re), (Re-μ₃-S), (Re-Chal), (Re-Br) і молекули-ліганду SeBr₂.

Показано, що продукти гідролізу синтезованих халькогенгалогенідів ренію можуть бути ефективними каталізаторами процесів рідкофазного гідрування *мета*-нітробензойної кислоти до *мета*-амінобензойної кислоти, *пара*-нітробензойної кислоти до *пара*-амінобензойної кислоти та етилового ефіру *пара*-нітробензойної кислоти до етилового ефіру *пара*-амінобензойної кислоти у воді, водних хлоридно-, броміднокислих та спиртових розчинах, і процесу рідкофазного гідрування хіноліну в розчині метанолу до 1,2,3,4-

тетрагідрохіноліну та метилтетрагідрохіноліну. Виходи цільових продуктів на каталізаторі, утвореного в процесі гідролізу триядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ складають від 68% до 100%.

Спосіб одержання нового чотириядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$ захищено патентом.

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

SUMMARY

Subbotin V.V. Synthesis, structure and properties of coordination rhenium(IV,V) chalcogen halides. – 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 heterochalcogenides of Re, determination of their composition, structure, physicochemical and catalytic properties.

A systematic study of complex formation at 100 and 200 °C in 44 systems was carried out. Typical systems were based on rhenium(VII) oxide $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal'-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2\text{-Chal}'_2\text{Hal}_2$; perrhenic acid $\text{HReO}_4\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal'-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal}_2\text{Hal}_2\text{-Chal}'_2\text{Hal}_2$ and rhenium(VII) sulfide $\text{Re}_2\text{S}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$ i $\text{Re}_2\text{S}_7\text{-Hal}_2$ (Chal and Chal' are S or Se atoms in the same system). As a result, 10 chalcogen halide complexes of rhenium were obtained, 4 of them were obtained first time, and others were synthesized by other methods like was not described.

The influence of the concentration ratios of components and temperature of process on the composition and structure of the obtained chalcogen halides of rhenium have been studied and analyzed. It has been found that that the increase temperature from 100 °C to 200 °C and the increase in the concentration of selenium from 11 to 22% contributes to a more complete chemical reduction of the rhenium atoms and turning its electronic configuration from $5d^0$ to the $5d^3$ state. This is consistent with the more pronounced reductive properties of selenium compared to sulfur.

It was shown that mononuclear coordination chalcogen halide compounds ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 and trinuclear clusters of the general formula $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Cl}_7$ (Chal – S, Se) form in chloride systems. At the same time, only cluster trinuclear ($\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Br}_7$ and $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$) and tetranuclear ($\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$) chalcogen halides are formed in bromide systems.

The crystalline structure of the new rhenium chalcogenide clusters: $\text{Re}_3\text{Se}_6\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ was established and already known ReSCl_3 , the structure which has not been investigated by this time.

The compound was found to have a polymeric linear structure $[\{\text{ReCl}_2(\mu\text{-Cl})\}_2(\mu\text{-S})_2]_n$, which represents a new structure type (space group $C2/m$, $a = 11.4950(7)$, $b = 6.5626(3)$, $c = 5.9938(4)$ Å, $\beta = 95.199(4)^\circ$, $Z = 4$). The structure is closely related to the NbCl_4 -type and expands the series of similar one-dimensional chain structures.

The rhenium selenochloride, ReSe_4Cl_6 (own structural type), for the given X-ray analysis, is a mononuclear complex of rhenium(IV) with anion $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ octahedral structure and a cation Se_4^{2+} of a square structure.

6 rhenium chalcogenides of the general formula $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Cl}_7$ ($\text{Chal} = \text{S}, \text{Se}; \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) namely: $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$ and $\text{Re}_3\text{Se}_6\text{Cl}_7$ are cluster trinuclear rhenium chalcogenide complexes: $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$. Electron configuration of rhenium atoms is $5d^2$ allows to form the single bonds $\text{Re(V)}\text{-Re(V)}$ in trinuclear cluster cation.

One chalcogen atom of the tridentate settlement is the "cap" ligand $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ and additionally strengthens metal cluster. Three chalcogen atoms of perchalcogenic ligands $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$ lie at the square of the triangle Re_3 , while the other three are located above this plane and form a peculiar hole in which the halide anion is placed. Each chalcogen atoms of the perchalcogenide bridges, bound to both rhenium atoms. The six halogen atoms bonded to the rhenium atoms are finite. Coordination number in rhenium is 9.

The crystalline structure of selenium rhenium sulfidobromide $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ can be described as a three-dimensional package of isolated trinuclear cluster cation-anionic complexes $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$. Three rhenium atoms form an almost equilateral triangle of Re_3 with a "capsule" ligand atom $\mu_3\text{-S}^{2-}$ and three bridge ligand atoms $\mu\text{-S}^{2-}$. Thus, from trivalent cluster chalcogenides of the general composition of the $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ rhenium, which are described above and contain, in

their structure, the cluster metal-chalcogen core $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ or $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3]$, the complex $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ differs in that it contains a cluster metal chalcogen-core $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ also $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3]$. Consequently, the structural fragment $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ is the basis for both types of trinuclear chalcogenides of rhenium. Places in the coordinating environment of each of the rhenium atoms, which were released due to the transformation $[\text{Re}_3\text{Chal}_7] \rightarrow [\text{Re}_3\text{Chal}_4]$, occupy the SeBr_2 ligand molecule. Coordination number of rhenium atoms is also equal to 9.

It has been found that obtained for the first time, the rhenium selenosulfidobromide $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ is an isolated molecular tetranuclear cluster chalcogenide of the structure of $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ structure. Cubane-like core formed from a nearly regular tetrahedron Re_4 of the electronic configuration of $5d^3$ with single bonds $\text{Re(IV)}\text{-Re(IV)}$ 2.698 and 2.738 Å by the reduction of Re_2O_7 . The lengths of these bonds coincide with the single bonds $\text{Re(V)}\text{-Re(V)}$ in the above-mentioned $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (2.692-2.755 Å) and $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ (2.637-2.703 Å) complexes. Each triangular face capped symmetrically by a bridging $\mu_3\text{-S}$ -ligand with a length of the Re-S 2,240, 2,293 and 2,332 Å bonds, is a trinuclear cluster rhenium-chalcogenide fragment $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})]$. Thus, the basis of this complex is the structural unit $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ too. The average lengths of the $\text{Re-}\mu_3\text{-S}$ bonds are 2.288 Å in $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ and 2.281 Å in $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. The coordinating bond length $\text{Re} \rightarrow \text{Se}$ in the trinuclear complex is 2.582-2.619 Å, and in the tetranuclear is a bit longer - 2.675 Å. The distances of Se-Br in the molecules-ligands, on the contrary, in the tetranuclear complex are shorter - 2.324 Å, and in the trinuclear - 2.339-2.394 Å. Coordination number of rhenium - 9.

Thus, by reducing the synthesis temperature to 200 ° C, unlike solid-phase interactions at 350-550 ° C, known from literary sources, for the first time in a liquid chalcogen-halide medium with an excess of chalcogen we managed to form a tetranuclear cluster cubane-like rhenium-chalcogenide core $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4]$ in chalcogenide rhenium $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Most likely, it became possible due to the fact that even at 100 ° C in the same liquid chalcogen-halide medium, its structural

precursor, the trinucleus cluster selenosulfidobromide $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. Because there are structure blocks for formation of the $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ complex, is formed, namely: the trinuclear core $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})]$, each rhenium atoms is coordinated with two terminal Br^- ligands and a neutral SeBr_2 ligand, and in general it is $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^{7+}$. Consequently, the structural fragment $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ is the basis for three types of cluster chalcogenides of rhenium - trinuclear complexes of general formulas $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ and $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_{13}$ and tetranuclear complexes – $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$.

At a synthesis temperature of 100 °C in chalcogenide medium with excess of chalcogen, mainly mononuclear chalcogenides of rhenium are formed, but in some cases, formation of trinuclear cluster rhenium-chalcogenide cores $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ and $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ is possible. An increasing temperature to 200°C in these chalcogenide medium contributes to the formation of thi- and tetranuclear cluster rhenium chalcogenides with rhenium-chalcogenide cores $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ and $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$.

Quantum chemical studies of the electronic state for complexes ReSCl_3 , $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ and $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ were carried out. Based on calculations of electronic density of states (DOS) and electron localizability indicator (ELI-D), additional information on the state of the complexes and their electrical properties was obtained. Quantum chemical calculations of the electronic structure confirmed the experimental data on the crystalline structure of the obtained rhenium chalcogenides.

So for the ReSCl_3 complex, based on the (DOS) calculations, the valence and conduction peaks near the Fermi level (E_F) are dominated by Re 5d orbitals, hybridized with 3p orbitals from chlorine and sulfur atoms. The DOS calculations indicate metallic character of complex. The formation of chemical bonds in this complex was characterized and effective charges on atoms were established: $[\text{Re}^{+1.55}][\text{S}^{-0.41}][\text{Cl1}^{-0.39}]_2[\text{Cl2}^{-0.36}]$. The closeness of charges on the axial (Cl1) and equatorial (Cl2) chlorine atoms indicates their identity, and therefore the lack of bridge-links of $\text{Re}-\text{Cl2}-\text{Re}$, which is well consistent with the close connections of $\text{Re}-\text{Cl1}$ (2.289 Å) and $\text{Re}-\text{Cl2}$ (2.274 Å) from the structural analysis data. The distribution of ELI-D along the chain shows an elevated electron density between

rhenium vapor with a short distance Re–Re and confirms the presence of weak metal-metal interaction, which in fact provides the chain structure of the complex. Interaction between the chains arises due to the dispersion forces with the participation of unshared pairs of electrons of the S and Cl atoms.

For the complex $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ by quantum chemical methods, optimization of the molecule was carried out and effective charges on the atoms were calculated: $[\text{Re}^{+1,23}]_3[\text{Se}^{+0,47}]_3[\text{S}^{-0,33}]_4[\text{Br}^{-0,29}]_{13}$. The "bond" is a completely ionic bond, which confirmed the cation-anionic structure of trinuclear rhenium chalcogenide complexes $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_{13}$.

The calculation of the electron DOS in $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ showed that the distribution of the density of states is characteristic for semiconductors, and therefore predicts the semiconductor properties of the complex with a band-gap of 1.47eV. Quantum chemical calculations showed the polar covalent bond Re–S, Re–Se, Re–Cl, Re–Br bonds that are polarized to the halogen atom; Re–Re bonds are non-polar covalent bonds.

IR and Raman spectroscopic investigations of the obtained chalcogenides of rhenium have been carried out, which correlate with the established method of X-ray diffraction analysis of the structure of rhenium chalcogenides. In the spectra of the compounds of the octahedral structure ReSCl_3 and ReSe_4Cl_6 only the frequencies of oscillations of the Re–Cl bonds are identified, and in the trinuclear cluster chalcogenides $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ all structural fragments: Re–Re bonds in the metal cluster, Chal–Chal in the $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$, $\text{Re-}\mu_3\text{-Chal}$, Re–Chal and Re–Hal. In the spectra of the trinuclear $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ and tetranuclear $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ cluster selenosulfidobromides, the oscillation frequencies of the Re–Re, $\text{Re-}\mu_3\text{-S}$, Re–Chal, Re–Br and ligands in the SeBr_2 ligand molecule were determined.

It has been shown that products of hydrolysis of synthesized rhenium chalcogenides may be effective catalysts of processes of liquid phase hydration of *meta*-nitrobenzoic acid to *meta*-aminobenzoic acid, *para*-nitrobenzoic acid to *para*-aminobenzoic acid and ethyl ether of *para*-nitrobenzoic acid to ethyl ester of *para*-

aminobenzoic acid in water , aqueous chloride, bromide and alcohol solutions, as well as the process of liquid phase hydrogenation of quinoline in a solution of methanol to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and methyltetrahydroquinoline The yield of the products on the catalyst formed in the process of hydrolysis of trinuclear rhenium selenosulfidobromide $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ were from 68% to 100%.

The method of obtaining a new tetranuclear rhenium selenosulfidobromide $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$ was patented.

Keywords: rhenium, sulfur, selenium, chlorine, bromine, chalcogenides, cluster, trinuclear, tetranuclear, quaternary, catalysis, hydrogenation, nitro compounds, amino compounds, quinoline.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Subbotin V.**, Demchenko P. Y., Yanko O., Kharkova L., Gladyshevskii R. E., Volkov S. Synthesis, Structure and Some Catalytic Properties of the New Trinuclear Rhenium Cluster Compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ *Solid State Phenomena*, **2017**, 257, 227-230 (Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).
2. S.V. Volkov, O.G. Yanko, **V. Subbotin**, P.Yu. Demchenko, R.E. Gladyshevskii, L.B. Kharkova On the preparation, structure and bonding of ReSCl_3 *Chem. Met. Alloys*. **2015**. 8, № 3, 13–24. (Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, запис спектрів КРС, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)
3. M. A. Shestopalov, Yu. V. Mironov, **V. V. Subbotin**, and S. V. Volkov 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 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ *Russian Chemical Bulletin*, **2014**. Vol. 63, No. 12, 2625–2629. (Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)
4. О.Г. Янко, Л.Б. Харькова, **В.В. Субботин**, А.С. Николенко, С.В. Волков Семейство трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения. *Укр. хим. журн.* **2015**. 81, № 3, 3–7. (Особистий внесок здобувача: синтез сполук, запис ІЧ-спектрів та спектрів КРС, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)
5. С.В. Волков, О.Г. Янко, П.Ю. **В.В. Субботин**, Демченко, Л.Б. Харькова, Р.Е. Гладышевский Синтез и строение четырехъядерного кластерного селеносульфидобромида рения $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ *Укр. хим. журн.* **2015**. 81, № 9, 7–11. (Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, запис ІЧ-спектрів та спектрів КРС, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)
6. О.Г. Янко, Л.Б. Харькова, С.А. Баранец, З.А. Фокина, Н.Г. Александрова, Э.М. Машкова, **В.В. Субботин** Синтез и строение

халькогенгалогенидов платиновых и редких металлов. *Укр. хим. журн.* **2015**. 81, №11. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті*)

7. С.В. Волков, Р.Е. Гладисhevский, О.Г. Янко, Л. Б. Харькова, П.Ю. Демченко, **В.В. Суботін**, Е.М. Машкова, А.С. Ніколенко Спосіб одержання чотири ядерного кластерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Пат. 111360 Україна, МПК C01G 47/00: 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. **V. Subbotin**, O. Yanko, P. Demchenko, L. Kharkova, R. Gladyshevskii, S. Volkov Synthesis, structure and some catalytic properties of the new trinuclear rhenium cluster compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. The XX-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, April 11-15 **2016**, Zaragoza (Spain). Book abstracts. 39.

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

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

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

12. **В.В. Суботін**, О.Г. Янко, П.Ю. Демченко, Л.Б. Харькова, С.В. Волков, Р.Є.Гладисhevський Структура та зв'язок у сульфідохлориді ренію

ReSCl₃. XV Наукова конференція «Львівські хімічні читання-2015». – Львів, 2015. Збірн. наук. праць. Н48.

13. **В.В. Суботін**, О.Г. Янко, Л.Б.Харькова, С.О.Баранець
Комплексоутворення у системах Re–Chal–Hal. 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. 77.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	25
1.1. Типи халькогенгалогенідів ренію	25
1.1.1. Халькогенгалогеніди ренію з невизначеною будовою	25
1.1.2. Чотириядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію	30
1.1.3. Шестиядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію	32
1.2. Хімічні властивості халькогенгалогенідів ренію	38
1.2.1. Відношення до атмосфери і вологості повітря	38
1.2.2. Розчинність і комплексоутворення	39
1.2.3. Взаємодія з воднем	39
1.2.4. Взаємодія з галогенами	40
1.2.5. Метод хімічного „вирізання" кластерних ядер у хімії халькогенгалогенідів ренію	41
1.2.6. Коливальна спектроскопія халькогенгалогенідів ренію	42
1.2.7. Халькогенідні та халькогенгалогенідні сполуки ренію у каталізі	43
1.3. Висновки до розділу 1	45
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	47
2.1. Методики синтезу та очистки вихідних реагентів	47
2.1.3. Хімічні реактиви, що були використані в процесі виконання роботи	49
2.2. Методика синтезу халькогенгалогенідних сполук ренію	50
2.3. Методи дослідження отриманих сполук	51
2.3.1. Рентгенфлуоресцентний аналіз	51
2.3.2. ІЧ-спектроскопія	52
2.3.3. Спектроскопія КРС	52
2.3.4. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи	53
2.3.5. Електронна будова синтезованих сполук ренію	54

2.4. Дослідження каталітичних властивостей продуктів гідролізу одержаних халькогенгалогенідів ренію.	54
2.5. Висновки до розділу 2.....	56
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	57
3.1. Синтез халькогенгалогенідних сполук ренію в середовищах із надлишком халькогену	57
3.2. Особливості кристалічної будови синтезованих халькогенгалогенідів ренію за даними рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів	65
3.3. Особливості електронної будови синтезованих сполук ренію	83
3.4. ІЧ-спектроскопія та спектроскопія КРС	90
3.5. Каталітичні властивості продуктів гідролізу халькогенгалогенідів ренію у процесі гідрування органічних нітросполук.	104
3.6. Каталітичні властивості халькогенгалогенідів ренію у процесі рідкофазного гідрування хіноліну.....	108
3.7. Висновки до розділу 3.....	111
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	114
ДОДАТКИ	126

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ДМФА	диметилформамід
ДМСО	диметилсульфоксид
<i>m</i> -НБК	<i>мета</i> -нітробензойна кислота
<i>m</i> -АБК	<i>мета</i> -амінобензойна кислота
<i>p</i> -НБК	<i>пара</i> -нітробензойна кислота
<i>p</i> -АБК	<i>пара</i> -амінобензойна кислота
ЕЕПНБК	етилловий ефір <i>пара</i> -нітробензойної кислоти
ЕЕПАБК	етилловий ефір <i>пара</i> -амінобензойної кислоти
М	елемент Re
Hal	елемент-галоген (Cl, Br)
Chal	елемент-халькоген (S, Se, Te)
Chal'	
КЧ	координаційне число
РСА	рентгеноструктурний аналіз
РФА	рентгенофазовий аналіз
ЯМР	ядерний магнітний резонанс
ІЧ	інфрачервона область
КРС	комбінаційне розсіювання світла
$E_{зв.}$	енергія зв'язку
ЕГС	електронна густина станів
ELI-D	індикатор локалізованості електронів
QТАІМ	квантова теорія атомів у молекулах
DFT	теорія функціонала густини
T	температура
Z	кількість формульних одиниць на комірку
ν	валентні коливання зв'язків
δ	деформаційні коливання зв'язків; міжатомні відстані
ω	масова частка елемента у сполуці, (%); валентні кути

ВСТУП

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-маспектрометричним 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 сульфиду 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 конфігурації з $5d^0$ у $5d^3$ стан. Середовища на основі моногалогенідів сірки виявились більш реакційноздатними порівняно із системами на основі моногалогенідів селену.

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 чотириядерні халькогенгалогеніди ренію.

Записані 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 сульфідохлориду 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), 2 додатки, які викладені на 130 сторінках. Робота містить 34 рисунків та 10 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Типи халькогенгалогенідів ренію

1.1.1. Халькогенгалогеніди ренію з невизначеною будовою

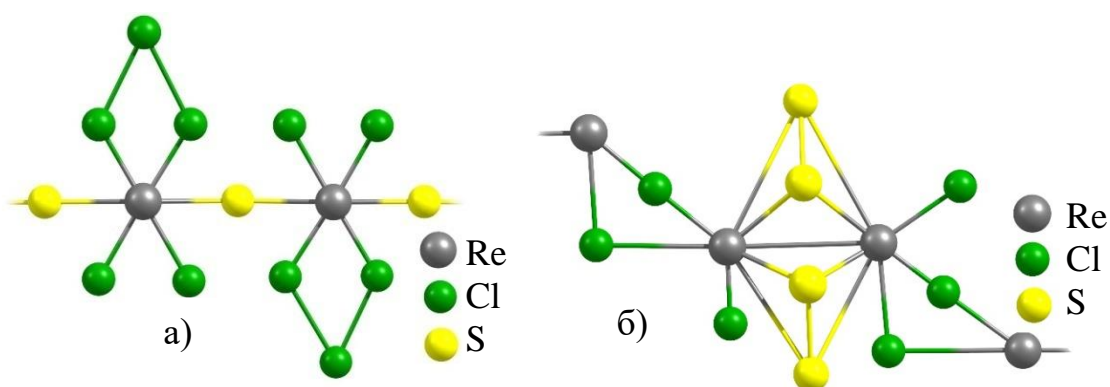
Халькогенгалогеніди ренію отримують шляхом взаємодії галогенідів металу з халькогенами, халькогенідів ренію з галогенами, галогенідів і халькогенідів металу з моногалогенідами халькогенів, галогенідів ренію з халькогенідами інших металів, халькогенідів ренію з галогенідами інших елементів, а також галогенуванням та шляхом терморозкладу інших халькогенгалогенідів ренію. Температура синтезу може коливатися від 20 до 500°C. Будову цих сполук атомами не визначено. Однак, для деяких з них: ReSCl_3 , ReSF_4 , ReS_2Cl_3 та Re_2TeCl_3 висловлено припущення про полімерну структуру (табл. 1.1, рис. 1.1).

Таблиця 1.1 – Халькогенгалогеніди ренію з невизначеною будовою та методи їх отримання.

Сполука	Вихідні реагенти	Температура синтезу, °C	Літ. посилання
1	2	3	4
ReSCl ₂	ReCl ₅ +S	270	[1]
	ReCl ₃ +S		[2]
	Re ₂ S ₇ +Cl ₂	400-450	[3]
	ReS ₂ +Cl ₂	400-450	[3]
	Re ₂ S ₃ Cl ₄ +Cl ₂	400-450	[3]
	ReSCl ₃ (t-розклад)	300°C	[4]
ReSBr ₂	ReBr ₃ +S		[2]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
ReSeCl ₂	ReCl ₃ +Se		[2]
	ReSe ₂ +Cl ₂	480-500	[5]
ReSeBr ₂	ReBr ₃ +Se		[2]
ReSCl ₃	ReCl ₅ +S ₂ Cl ₂	140	[4]
	ReCl ₅ +Sb ₂ S ₃ (CS ₂)	20	[6]
ReSF ₄	ReF ₆ +S	300	[7]
ReSCl ₄	ReCl ₅ +S	125	[1]
	ReCl ₃ +S ₂ Cl ₂		[1]
	ReSCl ₃ (t-розклад)	300	[4]
ReS ₂ Cl ₃	ReCl ₅ +S ₂ Cl ₂	300	[4]
ReS ₃ Cl·S ₂ Cl ₂	ReCl ₅ +4S	220	[1]
	2ReCl ₅ +9S	240	[1]
	ReCl ₅ +7S	200	[1]
	ReS ₂ +S ₂ Cl ₂		[1]
Re ₂ S ₃ Cl ₄	ReCl ₅ +2S	160	[1]
	2ReCl ₅ +9S	180	[1]
	Re ₂ S ₇ +Cl ₂	120	[3]
	ReS ₂ Cl ₃ (t-розклад)	300	[4]
Re ₂ TeCl ₃	Re ₆ Te ₁₅ +PCl ₅	170	[8]
ReS ₂ Se ₂ Cl ₅	ReCl ₅ +Se+S ₂ Cl ₂	200	[9]

Рисунок 1.1 – Імовірні структури: а) ReSCl₃, б) ReS₂Cl₃.

Координаційні халькогенгалогеніди ренію

Дані таблиці 1.2 показують, що рідкі середовища хлористого тіонілу або самих галогенідів халькогенів сприяють утворенню координаційних халькогенгалогенідів ренію в інтервалі температур 20–100°C.

Твердофазна взаємодія $\text{ReCl}_4 + \text{ChalCl}_4 + \text{Chal}$ (де Chal – Se, Te) потребує більш високої температури для проведення синтезу – 210-230°C, а участь в якості вихідного реагенту металічного ренію – 400°C.

Сполука $\text{ReCl}_5(\text{SCl}_2)_4$, на думку авторів, є адуктом $\text{ReCl}_5 \cdot 4\text{SCl}_2$. Селено- ($\text{ReSe}_2\text{Cl}_{12}$, ReSe_4Cl_6) і телурохлориди ($\text{ReTe}_2\text{Cl}_{12}$, ReTe_8Cl_6) належать до комплексів іонного типу, які містять октаедричний аніон $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ і катіони SeCl_3^+ , Se_4^{2+} , TeCl_3^+ та Te_8^{2+} відповідно (рис. 1.2).

Халькогенгалогеніди складу $\text{ReChal}_2\text{Cl}_{12}$ є гетероядерними комплексами, в яких не тільки реній, а й атоми халькогенів формують свої координаційні багатогранники. У структурі $\text{ReSe}_2\text{Cl}_{12}$ трикутна основа поліедра селену є містковою між двома поліедрами $[\text{ReCl}_6]$ (рис. 1.2а), а в структурі $\text{ReTe}_2\text{Cl}_{12}$ аналогічна основа поєднує три поліедри ренію (рис. 1.2б). З урахуванням цих взаємодій координаційне число атомів халькогену зростає до 6, а координаційний поліедр має форму деформованого октаедра.

Таблиця 1.2 – Координаційні халькогенгалогеніди ренію та методи їх одержання.

Сполука	Вихідні реагенти	Температура синтезу, °C
$\text{ReCl}_5(\text{SCl}_2)_4$	$\text{ReCl}_5 + \text{SCl}_2$ [4]	20-100
$\text{ReSe}_2\text{Cl}_{12}$	$\text{ReCl}_5 + \text{SeCl}_4$ (SOCl_2) [10]	20
	$\text{ReCl}_4 + \text{SeCl}_4$ (SOCl_2) [10]	75
ReSe_4Cl_6	$\text{ReCl}_4 + \text{SeCl}_4 + \text{Se}$ [11]	210
$\text{ReTe}_2\text{Cl}_{12}$	$\text{ReCl}_5 + \text{TeCl}_4$ (SOCl_2) [10]	75
	$\text{ReCl}_4 + \text{TeCl}_4$ (SOCl_2) [10]	75

	$\text{ReCl}_5 + \text{TeCl}_4 + \text{Te}$ [12]	150
ReTe_8Cl_6	$\text{ReCl}_4 + \text{TeCl}_4 + \text{Te}$ [13]	230
$\text{Re}_2\text{SCl}_{12}$	$\text{ReCl}_5 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ [14]	20
	$\text{Re} + \text{SCl}_2$ [15]	400
$\text{Re}_2\text{SeCl}_{12}$	$\text{ReCl}_4 + \text{SeCl}_4$ (SOCl_2) [10]	75
$\text{Re}_2\text{TeCl}_{12}$	$\text{ReCl}_4 + \text{TeCl}_4$ (SOCl_2) [10]	75

Комплекси складу $\text{Re}_2\text{ChalCl}_{12}$ (де Chal – S, Se, Te) побудовано із відповідних катіонів ChalCl_3^+ та біядерного аніону $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$, що представляють собою два октаедра $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, з'єднані однією гранню та містять зв'язок $\text{Re}-\text{Re} \sim 2.7 \text{ \AA}$. В них атоми халькогену також формують деформоване октаедричне оточення за рахунок додаткових зв'язків з атомами хлору біядерних фрагментів $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]$ (рис. 1.3).

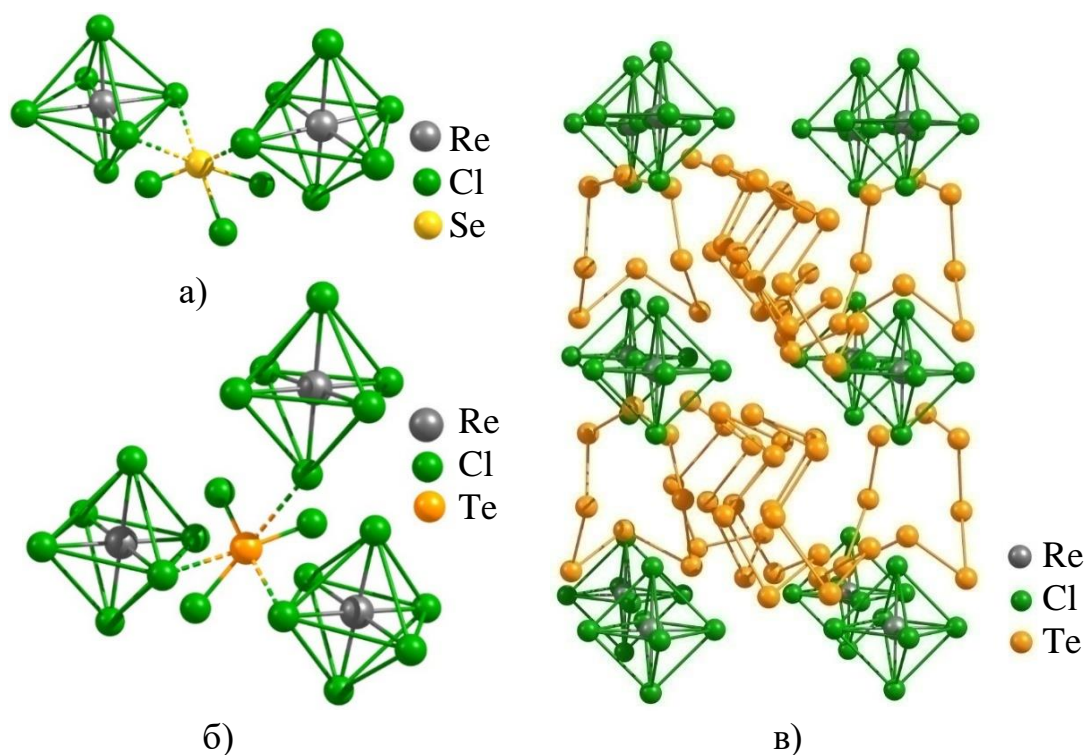


Рисунок 1.2 – Будова комплексів: а) $\text{ReSe}_2\text{Cl}_{12}$, б) $\text{ReTe}_2\text{Cl}_{12}$, в) $\text{Te}_8^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$.

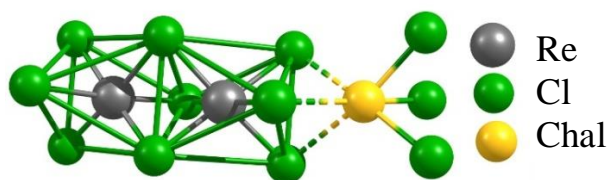


Рисунок 1.3 – Структура $\text{Re}_2\text{ChalCl}_{12}$.

Триядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію

Всі сполуки ренію, наведені у таблиці 1.3, є молекулярними іонними триядерними кластерними халькогенгалогенідними комплексами ренію(V) загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (рис. 1.4).

Таблиця 1.3 – Триядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію та методи їх отримання.

Сполука	Вихідні реагенти	Температура синтезу, °C
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$	$\text{ReOCl}_4 + \text{S} + \text{S}_2\text{Cl}_2$ [16]	200
	$\text{ReCl}_4 + \text{S} + \text{S}_2\text{Cl}_2$ [17]	130
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\text{AlCl}_4$	$\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{AlCl}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ [18]	200
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$	$\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{S}_2\text{Br}_2$ [18]	200
	$\text{ReBr}_4 + \text{S} + \text{S}_2\text{Br}_2$ [17]	180
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$	$\text{ReCl}_4 + \text{Se} + \text{SeCl}_4$ [17]	230-280
	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$ [17]	
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$	$\text{ReBr}_4 + \text{Se} + \text{Se}_2\text{Br}_2$ [17]	220
	$\text{ReBr}_4 + \text{Se} + \text{SeBr}_4$ (SiBr_4) [17]	250

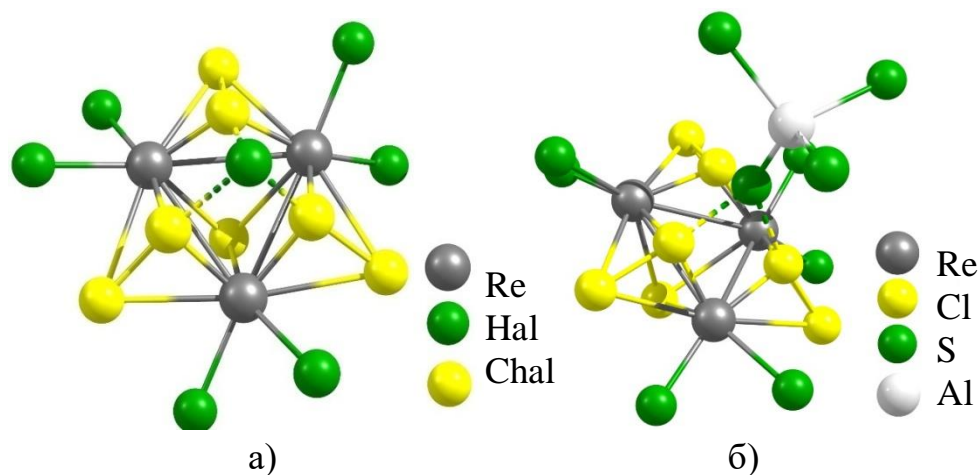


Рисунок 1.4 – Структура а) $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ та б) $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\text{AlCl}_4$.

Сполуки такого типу отримано при взаємодії різних реагентів при середній температурі 200°C . Згідно даних РСА, ці комплекси побудовано з іонних пар $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (де Chal – S, Se; Hal – Cl, Br, AlCl_4), які знаходяться у власних позиціях на осях симетрії 3-го порядку. Вісь симетрії у кожному з комплексів проходить через Hal-аніон, центр трикутного металоостову Re_3 (перпендикулярно його площині) і «шапковий» ліганд $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, які знаходяться, відповідно, над і під площиною трикутника Re_3 . Інші шість атомів халькогенів утворюють три перхалькогенідні містки $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$, які перпендикулярні до зв'язків (Re–Re). Кожен з атомів халькогену, що входить в ці містки, пов'язаний з обома атомами ренію. Три атоми халькогену розташовуються у площині трикутника Re_3 , інші три атоми – над цією площиною, утворюючи порожнину для аніонів (Cl^- , Br^- , AlCl_4^-), пов'язаних з ними вторинним зв'язком. Шість атомів галогенів - кінцеві.

1.1.2. Чотирядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію

Серед великого різноманіття чотирядерних кластерних сполук ренію, в тому числі і з метал-халькогенідним остовом $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$ (де Chal – S, Se, Te) [21], на

сьогодні відомі лише чотири халькогенгалогенідні комплекси загального складу $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ (де Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Чотириядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію та методи їх отримання.

Сполука	Вихідні реагенти	Температура синтезу, °C
$\text{Re}_4\text{Te}_8\text{Cl}_{16}$	$\text{ReCl}_5 + \text{Te}$ [19]	350
$\text{Re}_4\text{Te}_8\text{Br}_{16}$	$\text{Re} + \text{Te} + \text{Br}_2$ [20]	550
$\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$	$\text{ReCl}_5 + \text{S} + \text{Te}$ [19]	400
$\text{Re}_4\text{Se}_4\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$	$\text{ReCl}_5 + \text{Se} + \text{Te}$ [19]	400

Всі сполуки одержані шляхом твердофазної взаємодії у вакуумованих запаяних ампулах при 350-550°C і є ізольованими молекулярними чотириядерними кластерними комплексами будови $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal}_2)_4\text{Hal}_8$. Основним їх структурним блоком є кубанове кластерне ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4]$, яке утворене практично правильним тетраедром Re_4 із одинарними зв'язками Re(IV)-Re(IV) 2.706-2.843 Å, всі трикутні грані якого симетрично координовані містковими $\mu_3\text{-Chal}$ -лігандами. Кожен атом ренію додатково координовано двома кінцевими лігандами Hal^- і нейтральним лігандом ChalHal_2 (рис. 1.5).

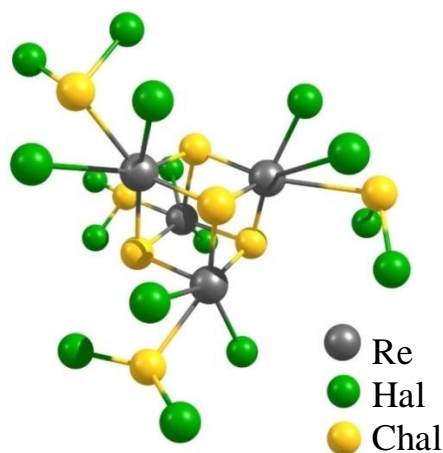


Рисунок 1.5 – Структура $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$.

1.1.3. Шестиядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію

Для одержання шестиядерних халькогенгалогенідів ренію використовують, як правило, високотемпературний твердофазний синтез за участю металічного ренію, його галогенідів і/або халькогенідів за температур 450-1100°C (табл. 1.5). Відмінною особливістю цього методу є досить низька швидкість реакції, яка лімітована дифузією у твердому тілі. Синтез проводять шляхом нагрівання ретельно подрібнених і перемішаних реакційних сумішей вихідних речовин у вакуумованих запаяних кварцевих ампулах. З метою підвищення однорідності продукту проводять періодичне струшування ампул. Проте, через поганий контакт між реагуючими речовинами, як правило, продуктом реакції є суміш різних фаз. Підвищення температури і збільшення часу синтезу сприяє підвищенню однорідності продукту. Для виділення основного продукту - халькогенгалогеніду ренію, після завершення основної стадії синтезу, як правило, використовують метод газотранспортної реакції з парів. Таким чином, вдається не тільки відокремити основний продукт від побічних, але і виростити його монокристали для подальшого дослідження методом РСА.

Таблиця 1.5 – Шестиядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію і методи їх отримання.

Сполука	Вихідні реагенти	Температура синтезу, °C
1	2	3
$\text{Re}_6\text{S}_4\text{Cl}_{10}$	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{S}$ [22]*	850
$\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8$	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{S}$ [22]*	850
$\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_6$	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{S}$ [22]*	850
$\text{Re}_6\text{S}_7\text{Cl}_4$	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{S}$ [22]*	850
$\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$	$\text{Re} + \text{S} + \text{Cl}_2$ [23]	1100

1	2	3
Re ₆ Se ₄ Cl ₁₀	ReCl ₃ +ReSe ₂ [5]	700-720
	ReCl ₅ +ReSe ₂ +Re [24]	640-720
	ReCl ₅ +Re+Se [25]	780
Re ₆ Se ₅ Cl ₈	ReCl ₅ +Re+Se [25]*	800
Re ₆ Se ₆ Cl ₆	ReCl ₅ +Re+Se [25]*	850
Re ₆ Se ₇ Cl ₄	ReCl ₅ +Re+Se [26]*	950
Re ₆ Se ₈ Cl ₂	ReCl ₅ +Re+Se [27]*	1100
Re ₆ S ₄ Br ₁₀	Re+S+Br ₂ [28]*	780
Re ₆ S ₇ Br ₄	Re+S+Br ₂ [25]*	950
Re ₆ S ₈ Br ₂	Re+S+Br ₂ [29]*	1100
Re ₆ Se ₄ Br ₁₀	ReSe ₂ +Br ₂ [30]	580-650
	ReBr ₃ +ReSe ₂ [5]	700-720
Re ₆ Se ₇ Br ₄	Re+Se+Br ₂ [25]*	950
Re ₆ Se ₈ Br ₂	Re+Se+Br ₂ [31]*	1100
Re ₆ Te ₄ Cl ₁₀	ReCl ₅ +Te [32]	500
Re ₆ Te ₄ Br ₁₀	Re ₆ Te ₁₅ +Br ₂ [5]	60-70
Re ₆ Te ₈ Cl ₁₀	ReCl ₅ +Te [33]*	450
Re ₆ Te ₁₆ Cl ₆	ReCl ₅ +Te [34]*	450
Re ₆ Te ₁₆ Cl ₁₈	ReCl ₅ +Te [34]*	450
Re ₆ Te ₁₄ Br ₁₄	ReBr ₃ +Te [33]	450
Re ₆ Te ₁₄ I ₁₄	Re ₆ Te ₁₅ +I ₂ [35]	450

* - за різних співвідношень реагентів.

За винятком п'яти останніх сполук, представлених в таблиці 1.5, усі інші сполуки є шестиядерними кластерними халькогенгалогенідами ренію(III) (КЧ 9) і одинарними зв'язками Re–Re, які мають високу термічну і хімічну стійкість і загальний валовий склад Re₆Chal_{4+q}Hal_{10-2q} (де Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br; q = 0-4). Спільним для них є наявність у структурі октаедричного кластера Re₆, який вбудовано в куб із μ₃-лігандів. При q=4 куб утворюють лише атоми

халькогену. При $q < 4$ псевдокубан утворюють $4+q$ атоми халькогену та $4-q$ атоми галогену. Зв'язуванням кластерних угруповань один з одним, можуть реалізовуватися структури різної розмірності (рис. 1.6).

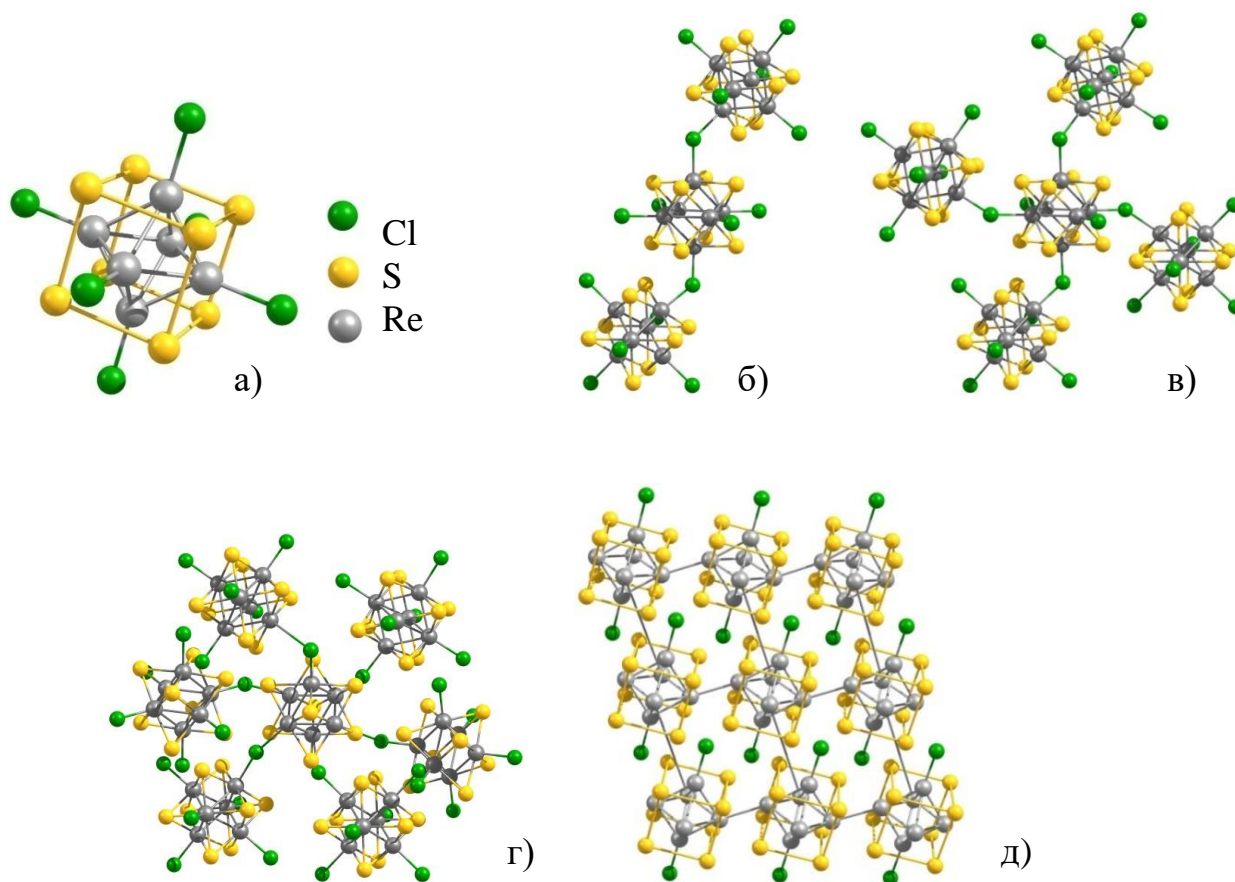


Рисунок 1.6 – Кристалічні структури шестиядерних халькогенгалогенідів ренію: а) $\text{Re}_6\text{Chal}_4\text{Hal}_{10}$, б) $\text{Re}_6\text{Chal}_5\text{Hal}_8$, в) $\text{Re}_6\text{Chal}_6\text{Hal}_6$, г) $\text{Re}_6\text{Chal}_7\text{Hal}_4$, д) $\text{Re}_6\text{Chal}_8\text{Hal}_2$.

Комплекс $\text{Re}_6\text{Te}_8\text{Cl}_{10}$ також містить октаедричний кластерний металоостов Re_6 , який вписаний в псевдокуб Te_6Cl_2 . Особливістю даної сполуки є те, що, якщо в октаедричних комплексах ренію, які містять кластерні ядра зі змішаними лігандами типу $[\text{Re}_6\text{Chal}_{4+q}\text{Hal}_{4-q}]$ ($q = 1-4$), вершини куба статистично зайняті атомами Chal і Hal , то в структурі $\text{Re}_6\text{Te}_8\text{Cl}_{10}$ або $[\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2](\text{TeCl}_2)_2\text{Cl}_4$ такої розрізненості не спостерігається. Шість вершин куба Te_6Cl_2 зайняті тільки атомами телуру, дві інші – тільки атомами хлору (рис. 1.7).

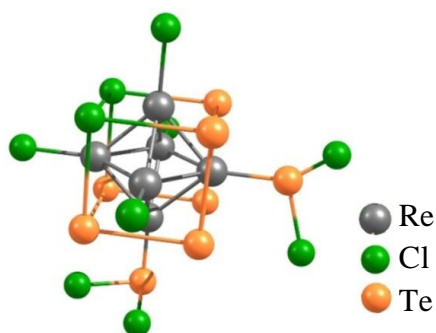


Рисунок 1.7 – Структура $[\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2](\text{TeCl}_2)_2\text{Cl}_4$

Чотири атоми ренію октаедра Re_6 , пов'язані хоча б із одним із $\mu_3\text{-Cl}$, додатково координовано термінальними атомами хлору; два інших атоми ренію, координовано виключно $\mu_3\text{-Te}$, та апікальними нейтральними лігандами TeCl_2 [36].

Ще два телурохлориди $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ та $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ також октаедричні кластерні комплекси ренію. Перший з них може бути подано як $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$, оскільки складається з кластерних ядер $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$, об'єднаних лігандами Te_6 і TeCl_3^- . Два атоми ренію у *транс*-положенні координовано лігандами TeCl_3^- (рис. 1.8).

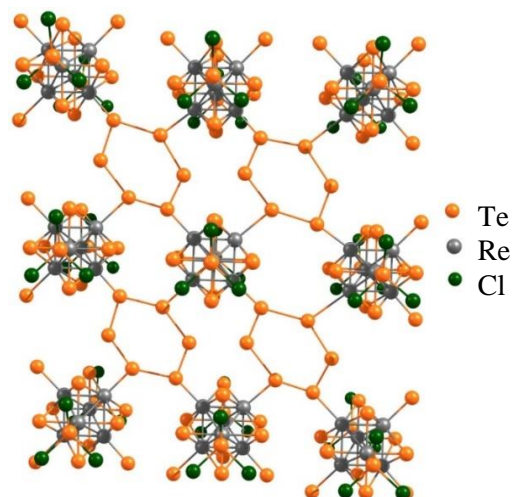


Рисунок 1.8 – Структура $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$

Чотири інших атоми ренію координовано нейтральними циклічними лігандами Te_6 , які мають конформацію крісла. Кожен ліганд Te_6 координує чотири кластерних фрагменти $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeCl}_3)_2$, утворюючи двовимірну

полімерну сітку. Комплекс $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ можна описати у вигляді $[\text{Re}_6\text{Te}_8][\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]$. Як і попередній телурохлорид, ця сполука також містить кластерне ядро $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$, характерне для октаедричних комплексів ренію, і незвичайний складний ліганд $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$. Додатково до чотирьох μ_3 -Te-лігандів, кожен атом ренію координовано лігандом $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$. У свою чергу, кожен ліганд $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ зв'язаний з шістьма кластерними ядрами $[\text{Re}_6\text{Te}_8]$ (рис. 1.9). Така координація призводить до співвідношення $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}:[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}=1:1$. У результаті утворюється тривимірна структура. Ліганд $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ має складну будову і може бути поділений на дві складові: центральний фрагмент Te_2Cl_9 , який складається з пари октаедрів TeCl_6 , з'єднаних гранню, і фрагментів Te_2Cl_3 , які є містковими між центральним фрагментом Te_2Cl_9 та двома кластерами Re_6Te_8 [36].

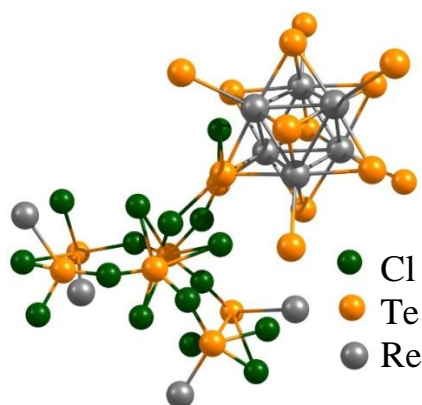


Рисунок 1.9 – Структура $[\text{Re}_6\text{Te}_8][\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]$.

Телуробромід $\text{Re}_6\text{Te}_{14}\text{Br}_{14}$ і телурийодид $\text{Re}_6\text{Te}_{14}\text{I}_{14}$ можуть бути представлені як $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeHal}_2)_6\text{Hal}_2$ (де Hal – Br, I). Сполуки містять октаедричний кластер Re_6 , який вписаний у куб, що складається з μ_3 -Te. Кожен атом ренію координовано нейтральним лігандом TeHal_2 (рис. 1.10).

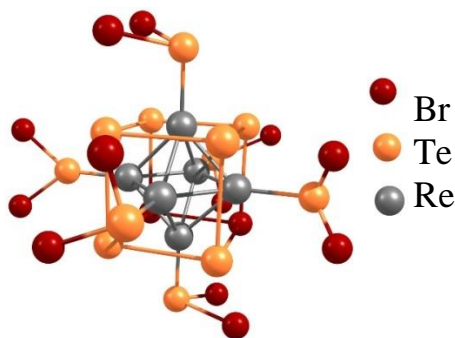


Рисунок 1.10 – Структура $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeHal}_2)_6\text{Hal}_2$

Дані комплекси подібні до представленого вище телурохлориду ренію $[\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2](\text{TeCl}_2)_2\text{Cl}_4$. Однак, куб складається тільки з атомів телуру і всі атоми ренію мають ліганд TeHal_2 , утворюючи катіонний кластер $\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeHal}_2)_6\}^{2+}$.

Абсолютна більшість вище згаданих халькогенгалогенідних сполук ренію одержано шляхом гетерогенного синтезу. Слід зазначити, що головним недоліком даного методу є дифузійні ускладнення, які обмежують швидкість процесів і, найчастіше, унеможливають отримання високочистих однорідних продуктів. Однак, перевага цих методів полягає у тому, що можливість проведення синтезу при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ дозволяє реалізовувати такі кластерні структури, які в умовах низьких температур не здатні формуватися.

Відмінною рисою і головною перевагою синтезу у рідких середовищах є стадія гомогенності. На цій стадії, нехай іноді дуже короткій за часом, вихідні компоненти повністю розчиняються у розчиннику, який є середовищем синтезу, а часто одночасно і вихідним реагентом. Крім того, рідкофазний метод синтезу забезпечує:

- відносно високу швидкість реакцій, обумовлену гарним контактом між реагуючими компонентами і високою швидкістю дифузії в рідинах;
- високий ступінь чистоти і однорідності продуктів реакцій завдяки кристалізації з рідкої фази;
- можливість вирощування з розчинів більш-менш великих кристалів сполук, що зручно для їх дослідження;
- відносну простоту і безпеку препаративних робіт.

Єдиний недолік рідкофазних реакцій – обмеженість температурних умов їх проведення.

1.2. Хімічні властивості халькогенгалогенідів ренію

Відомі халькогенгалогеніди ренію тверді речовини, більшість з яких забарвлена у темні кольори від червоного, коричневого до чорного.

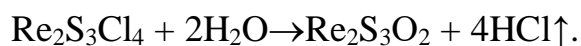
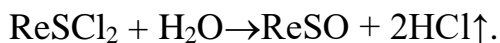
1.2.1. Відношення до атмосфери і вологості повітря

Гідролітична активність халькогенгалогенідів металів залежить від співвідношення вмісту в них халькогену і галогену. Халькогенгалогеніди ренію, що містять високий відсоток галогену, зазвичай чутливі до вологи повітря і гідролізують достатньо активно. Під час гідролізу, зазвичай, утворюється відповідний галогеноводень і сполуки металу, склад яких залежить від умов гідролізу. Так, в роботах [14, 37] вивчено поведінку сполук типу $\text{ReChal}_2\text{Cl}_{12}$ (де Chal – Se, Te) на повітрі за кімнатної температури і встановлено утворення $\text{Re}_2\text{OChal}_4\text{Cl}_{22}$ за реакцією:



Для отриманого в такий спосіб оксителурохлориду виконаний PCA [37].

У роботі [38] досліджено гідроліз парами води за 350-500°C двох сульфідохлоридів ренію. У результаті взаємодії при зазначених умовах утворюються сульфооксиди ренію:



Таким чином, за низьких температур гідроліз проходить лише з частковим відщепленням галогену у вигляді його гідриду і заміною його на кисень з утворенням оксихалькогенгалогенідів, а за високих температур проходить повне заміщення галогену (що входить до складу халькогенгалогеніду) на кисень з утворенням оксихалькогенідів металу.

Халькогенгалогеніди ренію, що містять високий відсоток халькогену, як правило, стійкі на повітрі. Це стосується, перш за все, кластерів ренію(III). Крім цього, хімічна активність сполуки сильно залежить від її дисперсності. Як правило, дрібнодисперсні порошки хімічно набагато активніші за сполуки, отримані у вигляді кристалів.

1.2.2. Розчинність і комплексоутворення

Більшість відомих халькогенгалогенідів ренію нерозчинні у малополярних (CCl_4 , бензол), некомплексоутворюючих розчинниках (сірковуглець, моноклориста сірка). Це обумовлено будовою цих сполук, а вони часто полімери, які містять галогенідні і халькогенідні містки, або кластерами.

Багато з халькогенгалогенідів, у залежності від міцності полімерних ланцюгів або кластерів, розчиняються у донорних розчинниках, таких як ацетонітрил, піридин, ДМФА, ДМСО [4, 39]. У багатьох випадках має місце сольватоліз, що призводить до часткового, або повного руйнування початкової структури сполуки. Те ж саме відбувається у водних розчинах кислот і лугів [40].

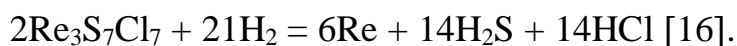
1.2.3. Взаємодія з воднем

Водень ефективно відновлює халькогенгалогенідні сполуки ренію до відповідних халькогенідів ренію та галогеноводнів. (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Взаємодія халькогенгалогенідів ренію з воднем.

Реакція взаємодії	Температура, °C
$\text{ReSCl}_2 + \text{H}_2 = \text{ReS} + 2\text{HCl}$	350-500
$\text{ReSeCl}_2 + \text{H}_2 = \text{ReSe} + 2\text{HCl}$ [41]	490-500
$\text{Re}_2\text{S}_3\text{Cl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Re}_2\text{S}_3 + 4\text{HCl}$ [38]	350-500
$\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10} + 5\text{H}_2 = 2\text{Re}_3\text{Se}_2 + 10\text{HCl}$ [41]	400-410
$\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Br}_{10} + 5\text{H}_2 = 2\text{Re}_3\text{Se}_2 + 10\text{HBr}$ [41]	460-470
$\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Br}_{10} + 5\text{H}_2 = 2\text{Re}_3\text{Te}_2 + 10\text{HBr}$ [41]	350-360

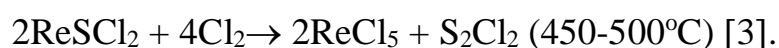
Поступове нагрівання халькогенгалогенідів ренію в струмені водню до 1000°C призводить до повного відновлення ренію до металу та відповідних халькогеноводні і галогеноводнів, що використовується для визначення хімічного складу халькогенгалогенідів ренію будь-якого типу.



Вміст металу при цьому визначають гравіметричним методом, халькогеноводень і галогеноводень поглинають лужним розчином, а потім визначають кількісно.

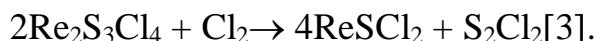
1.2.4. Взаємодія з галогенами

При підвищених температурах халькогенгалогеніди ренію вступають в реакцію з галогеном. При цьому продуктами вичерпного галогенування є відповідні галогеніди:



Ряд сполук відносно стійкі до дії галогенів і в одну стадію не галогенуються повністю. Так, $\text{Re}_2\text{S}_3\text{Cl}_4$ отримують хлоруванням Re_2S_7 при 120°C, а при подальшому підвищенні температури він стійкий в струмені хлору

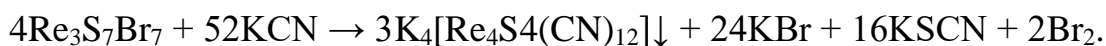
і, тільки при 400°C зафіксовано утворення сульфідохлориду з меншим вмістом сірки, ніж у $\text{Re}_2\text{S}_3\text{Cl}_4$:



Деякі сполуки відрізняються високою стійкістю по відношенню до галогенів. Так, селенобромід $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Br}_{10}$ не вступає в реакцію з бромом навіть при температурі 780°C [30].

1.2.5. Метод хімічного „вирізання” кластерних ядер у хімії халькогенгалогенідів ренію

Відомо, що кластерні халькогенгалогеніди ренію взаємодіють з ціанідом калію [43]. Так, триядерний сульфідобромід ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ реагує з водним розчином KCN при кімнатній температурі за схемою:



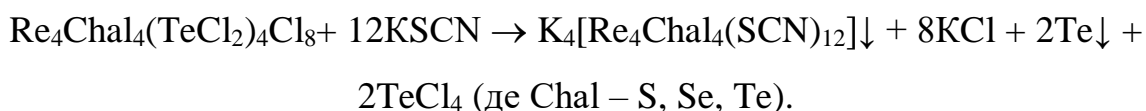
Таким чином, ціанід-іони як сильні нуклеофіли заміщають ліганди $\mu\text{-S}_2^{2-}$ та Br^- і сприяють перебудові кластерного металлоостову $[\text{Re}_3\text{S}_7]$ в $[\text{Re}_4\text{S}_4]$.

Відомі чотириядерні халькогенгалогеніди ренію, які також взаємодіють з водним розчином KCN [43] за схемою:



(де Chal – S, Se, Te).

Взаємодія цих халькогенгалогенідів ренію с розплавом роданіду калію [21] відбувається за схемою:



У кластерних аніонах $[\text{Re}_4\text{Chal}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ та $[\text{Re}_4\text{Chal}_4(\text{SCN})_{12}]^{4-}$ атоми ренію(IV), як і у вихідних комплексах, утворюють тетраедр, атоми халькогенів Chal координовані до його граней по μ_3 -типу; кожен атом металу додатково має

по три термінальних ліганди CN^- або SCN^- , які координовані до атому ренію атомом вуглецю, або азоту відповідно [21].

Шестиядерні халькогенгалогеніди ренію типу $\text{Re}_6\text{Chal}_8\text{Hal}_2$ (де Chal – S, Se; Hal – Cl, Br) взаємодіють з розплавом KCN за 600-650°C за схемою[45]:



У кластерних аніонах $[\text{Re}_6\text{Chal}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ атоми ренію(III), як і у вихідних комплексах, утворюють октаедр, вписаний у куб з атомів халькогенів Chal, які координовані до граней октаедра за μ_3 -типом; до кожного атому металу атомом вуглецю координований термінальний ліганд CN.

Таким чином, у ході цих реакцій кластерні ядра $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$ і $[\text{Re}_6\text{Chal}_8]$ «вирізаються» з вихідних халькогенгалогенідних прекурсорів і переходять у відповідні халькогенціанідні форми без зміни складу і архітектури кластерного металхалькогенідного ядра. Реакції «вирізання» кластерних ядер відбуваються з достатньо високими виходами (60-85%). Утворені калієві або натрієві солі з халькоціанідними кластерними аніонами добре розчинні у воді, стійкі на повітрі, у розведених розчинах кислот та лугів, а також в розплавах ціанідів та галогенідів лужних металів до 400-450°C і представляють собою зручні стартові сполуки для синтезу нових структур різного типу [45].

Таким чином, можна відзначити, що найбільш реакційноздатними зі згаданих халькогенгалогенідів є моноядерні комплекси ренію(IV,V). Найактивнішою із сполук є $\text{ReCl}_5 \cdot 4\text{SCl}_2$ [4], що кородує компактний нікель та швидко розкладається при кімнатній температурі на світлі навіть в атмосфері аргону. Ймовірно, це пов'язано зі слабкістю зв'язків Re- SCl_2 , завдяки чому сполука може бути ефективним твердим хлоруючим реагентом.

1.2.6. Коливальна спектроскопія халькогенгалогенідів ренію

Хоча коливальні спектри є вельми інформативними для встановлення будови хімічних сполук, у літературі зовсім небагато відомостей про характер ІЧ- та КР- спектри халькогенгалогенідів ренію. Часто, через складність спектрів

сполук, автори обмежуються рішенням лише якісного завдання - віднесенням смуг поглинання частот групових коливань, або простою публікацією значень частот. Віднесення групових частот найчастіше проводиться на підставі порівняння спектрів досліджуваних сполук зі спектрами простих неорганічних молекул, та спектрами аналогічних сполук інших металів або ж сполук, які містять схожі фрагменти структури: Re-Re, Re-Hal, Re-Chal, Chal-Chal, Chal-Hal.

В ІЧ спектрі ReSCl_3 [4] в області 200-4000 cm^{-1} є смуги поглинання (Re-Cl) 325 cm^{-1} та (Re-S) 370 cm^{-1} . Відсутність смуг вище 400 cm^{-1} , свідчить про відсутність у структурі сполуки зв'язків (Re=S) та (-S-S-), які зазвичай проявляються смугами поглинання в області 500-600 cm^{-1} . Це дозволило припустити полімерну структуру сполуки, з сульфідними ланцюгами. При розчиненні ReSCl_3 у донорних розчинниках повинні проходити процеси сольватації, можливий розрив полімерних ланцюгів $(-\text{Re-S-Re-})_n$ і утворення зв'язків (Re=S). В ІЧ-спектрі піридинового сольвату $\text{ReSCl}_3 \cdot 2\text{Py}$ зафіксовано смугу при 565 cm^{-1} , яку віднесено до $\nu(\text{Re}=\text{S})$, а також смуги координованого піридину.

В ІЧ спектрі ReS_2Cl_3 [4], окрім частот коливань зв'язків (Re-Cl) 320, 345 cm^{-1} та (Re-S) 360 cm^{-1} , виявлено смугу поглинання при 475 cm^{-1} , яку було віднесено до валентного коливання зв'язку (-S-S-) групи $[\text{Re}(\mu\text{-S}_2)]$. В ІЧ-спектрі піридинового сольвату знайдено ту ж смугу поглинання.

В ІЧ-спектрі $\text{ReCl}_5 \cdot 4\text{SCl}_2$ [4] знайдено смуги поглинання (Re-Cl) 300 cm^{-1} , (Re-S) 350, 380 cm^{-1} та (S-Cl) 460, 520 cm^{-1} . Зсув смуг коливань зв'язку (S-Cl) у порівнянні з такими ж для вільного SCl_2 ($\nu_s(\text{S-Cl}) = 514 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{S-Cl}) = 535 \text{ cm}^{-1}$) [46] вказує на координацію дихлориду сірки.

1.2.7. Халькогенідні та халькогенгалогенідні сполуки ренію у каталізі

Дослідженням каталітичних властивостей ренію та його сполук займаються вчені багатьох країн з моменту появи кілька десятиліть тому в

нафтопереробній промисловості процесу риформінгу та реакції диспропорціювання олефінів на ренієвих катализаторах. Реній та його сполуки використовуються в якості катализаторів у багатьох хімічних реакціях: рідкофазного гідрування вуглеводнів, синтезу з високим виходом різноманітних органічних сполук, у реакціях полімеризації, олігомеризації, ізомеризації, дегідрогалогенування та ін. [47-51].

Каталітичні властивості халькогенгалогенідів ренію та продуктів їх гідролізу вперше вивчено [52] у процесі рідкофазного гідрування *m*-НБК у *m*-АБК на прикладі сульфідохлориду ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, його диметилформамідного комплексу $\text{Re}_3\text{S}_4\text{Cl}_6 \cdot 4\text{ДМФА} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та продуктів його перетворення у воді і диметилформаміді: $(\text{Re}_3\text{S}_4(\text{OH})_n(\text{ДМФА})_y)$, $(\text{Re}_3\text{S}_7(\text{OH})_m(\text{ДМФА})_x)$.

Автори [52] припускають, що процесу гідрування *m*-НБК передують стадія формування активних частинок, відповідальних за катализ. Сульфідохлорид ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ більш ефективний як катализатор у воді, ніж у ДМФА (вихід *m*-АБК 96 та 46% мол. відповідно). Водна суспензія сульфідохлориду ренію має кислу реакцію, що свідчить про його гідроліз. При використанні продукту гідролізу $\text{Re}_3\text{S}_4(\text{OH})_n(\text{ДМФА})_y$ в якості катализатора гідрування *m*-НБК у диметилформаміді та воді вихід *m*-АБК – 45 та 91% мол. відповідно; у разі застосування $(\text{Re}_3\text{S}_7(\text{OH})_m(\text{ДМФА})_x)$ вихід *m*-АБК у ДМФА – 26, а у воді – 52% мол.

Таким чином, у роботі [52] показано, що сульфідохлоридні комплекси ренію та продукти їх гідролізу, як катализатори гідрування *m*-НБК, ефективніше працюють у водному середовищі. Максимальна каталітична активність властива комплексам металу з кластерним угрупованням Re_3S_7 . Автори вважають, що сполуки $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ і $(\text{Re}_3\text{S}_7(\text{OH})_m(\text{ДМФА})_x)$ мають єдиний каталітичний триядерний кластерний центр, який містить Re_3S_7 в оточенні гідроксильних груп.

1.3. Висновки до розділу 1

1. Переважно, халькогенгалогенідні сполуки ренію одержують шляхом гетерофазної взаємодії, пов'язаних з роботою без доступу повітря, високим тиском і високими температурами.

2. Різноманіття структурних типів відомих халькогенгалогенідів ренію можна умовно розділити на дві групи: полімери та сполуки молекулярної будови. Більшість з них складають халькогенгалогеніди полімерної природи такі як: ReS_2Cl_3 , ReSF_4 , Re_2TeCl_3 , комплекси $\text{ReE}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Re}_2\text{ECl}_{12}$ (E – Se, Te), а також шестиядерні кластерні комплекси типу $\text{Re}_6\text{Chal}_{4+q}\text{Hal}_{10-2q}$ (де $q = 1-4$). До халькогенгалогенідів молекулярної будови можна віднести іонні комплекси: моноядерні – $[\text{SeCl}_3]_2^+[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $[\text{TeCl}_3]_2^+[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $\text{Te}_8^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$, біядерні – $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^- (\text{SCl}_3)^+$, триядерні кластери – $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+ \text{Hal}^-$, шестиядерні кластери – $[\text{Re}_6\text{Chal}_4\text{Hal}_4]^{6+} \text{Hal}_6^-$, а також неіонні чотириядерні кластери – $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal}_2)_4\text{Hal}_8$.

3. Склад та будова одержаних халькогенгалогенідів ренію залежить від складу реакційного середовища і температури синтезу. У реакційних середовищах з надлишком галогену утворюються халькогенгалогеніди, в яких атоми галогену займають всі вільні координаційні місця в оточенні металу і співвідношення M: Hal коливається від 1: 6 до 1:12, тоді як співвідношення M: Chal - максимум 1: 2. У середовищах з надлишком халькогену відповідні співвідношення складають від 1: 0.33 до 1: 4 і максимум 1: 8. При температурах до 200°C утворюються моноядерні сполуки, які можуть бути як полімерами, так і біядерними комплексами. Температура 200°C сприяє утворенню триядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію. При температурі ~ 400°C формуються чотириядерні тетраедричні кластерні структури, а при 600°C – шестиядерні октаедричні кластери.

4. На даний час дуже мало досліджено процеси комплексоутворення халькогенгалогенідів ренію у рідких неводних середовищах галогенідів халькогенів, особливо, з надлишком халькогену, і в бромідних середовищах:

$\text{Chal}_2\text{Hal}_2$, розчини Chal' в $\text{Chal}_2\text{Hal}_2$, суміші $\text{Chal}'_2\text{Hal}_2 + \text{Chal}_2\text{Hal}_2$. Ці середовища можуть виступати одночасно в якості розчинників і реагентів і дають змогу значно знизити температуру синтезу. Крім того, вони є досить ефективними розчинниками багатьох простих ковалентних сполук ренію: оксидів, оксигалогенідів, галогенідів та елементарних халькогенів і галогенів, що дає змогу варіювати у широких межах концентраціями халькогену і галогену у системі і, таким чином, впливати на склад продуктів реакції та їх будову.

5. Каталітичні властивості халькогенгалогенідів ренію та продуктів їх гідролізу досліджено тільки на прикладі сульфідохлориду ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ у процесі гідрування *m*-НБК у *m*-АБК.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

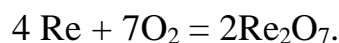
2.1. Методики синтезу та очистки вихідних реагентів

Для синтезу нових халькогенгалогенідів ренію необхідно було синтезувати та очистити вихідні сполуки. Більшість з них гігроскопічні, або малостійкі на повітрі, тому зберігаються в запаяних скляних ампулах.

2.1.1. Вихідні сполуки ренію

В якості вихідних реагентів для синтезу халькогенгалогенідів ренію використано оксид ренію(VII), ренієву кислоту, та сульфід ренію(VII).

Ренію(VII) оксид отримували шляхом спалювання металевого ренію в струмені кисню при температурі 300°C за реакцією:



Відповідно до [53] порцеляновий човник з порошком металевого ренію поміщали в кварцову трубку і нагрівали в струмені кисню, висушеного за допомогою P_2O_5 . Для захисту від атмосферної вологи на виході з трубки ставили порожню промивну склянку і промивну склянку з концентрованою сірчаною кислотою. Потік кисню і температуру регулювали таким чином, щоб синтезований оксид ренію осідав поблизу човника у вигляді кристалів. Вилучали препарат із трубки у боксі з інертною атмосферою.

Ренієва кислота. Синтез HReO_4 проводили із KReO_4 за допомогою катіонообмінної смоли, згідно [54].

Хроматографічну колонку заповнювали катіонообмінною смолою Дауекс 50W-X2. Вміст колонки промивали спочатку 6М хлоридною кислотою, а потім нагрітою до 100°C водою, до відсутності реакції на іони Cl^- при додаванні розчину AgNO_3 . Гарячий розчин KReO_4 пропускали через колонку, потім пропускали воду і збирали розчин HReO_4 . Результати аналізу

показали, що в даному розчині іони K^+ відсутні. Розчин $HReO_4$ упарювали і висушували в ексікаторі над P_2O_5 .

Ренію(VII) сульфід. Для синтезу халькогенгалогенідів ренію використовували Re_2S_7 , отриманий з $KReO_4$ відповідно до [55] за реакцією:



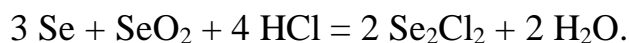
Отримання сульфиду ренію проводили в атмосфері азоту. Розчин $KReO_4$ в 4М хлоридній кислоті кип'ятили для видалення розчиненого кисню. Далі в охолодженій розчин протягом 3 годин пропускали сірководень. Чорний осад сульфиду ренію спочатку промивали насиченим сірководнем 5%-ним розчином хлоридної кислоти, потім спиртом. Після цього препарат сушили в струмені азоту, а потім - у вакуумі.

2.1.2. Моногалогеніди халькогенів і розчини халькогенів у моногалогенідах халькогенів

Для синтезу халькогенгалогенідів ренію в якості вихідних реагентів використовували монохлориди та моноброміди сірки і селену.

Дисульфур дихлорид (монохлорид сірки) S_2Cl_2 – комерційний реактив, який очищали перегонкою у вакуумі у присутності елементарної сірки. Відбирали фракцію з $T_{кип.} = 137^\circ C$ [56].

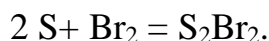
Диселен дихлорид (монохлорид селену) Se_2Cl_2 синтезували шляхом взаємодії стехіометричних кількостей елементарного селену марки «осч», селену(IV) оксиду і хлоридної кислоти при поступовому додаванні концентрованої сульфатної кислоти за реакцією:



Отриманий продукт відокремлювали на ділильній воронці і промивали сульфатною кислотою. Залишки сульфатної кислоти видаляли обробкою безводним хлоридом барію з наступним фільтруванням через скляний фільтр [56].

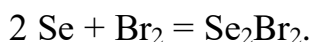
Дисульфур дибромід (монобромід сірки) S_2Br_2 . Одержували взаємодією елементарної сірки з бромом марки «ч». Кількість реагентів

брали у стехіометричному співвідношенні у відповідності до рівняння реакції:



Одержаний продукт переганяли у вакуумі та запаювали в ампули [56].

Диселен дибромід (монобромід селену) **Se₂Br₂**. Отримували взаємодією стехіометричних кількостей елементарного селену марки «осч» і бромарки «ч» відповідно до реакції:



Оскільки реакція екзотермічна, реакційну суміш охолоджували для більш спокійного проходження процесу [57].

Комбінацією вищенаведених моногалогенідів халькогенів з елементарними сіркою та селеном, з метою одержання насичених розчинів, було приготовано ще 10 реакційних середовищ:

- 20 %-ний розчин S в S₂Cl₂ (система S + S₂Cl₂);
- 22 %-ний розчин Se в S₂Cl₂ (система Se + S₂Cl₂);
- 11 %-ний розчин Se в Se₂Cl₂ (система Se + Se₂Cl₂);
- 18 %-ний розчин S в Se₂Cl₂ (система S + Se₂Cl₂);
- 10 %-ний розчин S в S₂Br₂ (система S + S₂Br₂);
- 7 %-ний розчин Se в S₂Br₂ (система Se + S₂Br₂);
- 15 %-ний розчин S в Se₂Br₂ (система S + Se₂Br₂);
- 12 %-ний розчин Se в Se₂Br₂ (система Se + Se₂Br₂);
- S₂Cl₂+Se₂Cl₂ в молярному співвідношенні 1: 1;
- S₂Br₂+Se₂Br₂ в молярному співвідношенні 1: 1.

2.1.3. Хімічні реактиви, що були використані в процесі виконання роботи

Азот (N₂) – ГОСТ 9293-74.

Аргон (Ar) – ГОСТ 10157-79. Сушили, пропускаючи крізь концентровану H₂SO₄.

Бром «ч» (Br_2) – ГОСТ 454-76. Додатково висушували над P_2O_5 і очищали перегонкою.

Бромідна кислота (HBr) «осч» – ГОСТ 2062-77.

Вазелінове масло.

Водень (H_2) – отримували шляхом електролізу дистильованої води за допомогою генератора чистого водню ГВЧ-6. Газ додатково осушували, пропускаючи через H_2SO_4 (конц.).

Реній металевий порошкоподібний (Re)– ГОСТ 12339-79.

Селен елементарний (Se) «осч» – ТУ 6-09-2521-77.

Сірка елементарна (S_8) «осч» – ТУ 6-09-2546-77.

Сульфатна кислота (H_2SO_4) «осч» – ГОСТ 14262-78.

Тетрахлорметан (CCl_4) – очищали перегонкою над P_2O_5 .

Барію хлорид (BaCl_2) – ГОСТ 4108-72.

Хлоридна кислота (HCl) «осч» – ГОСТ 14261-77.

m-НБК – *m*-нітробензойна кислота.

n-НБК – *n*-нітробензойна кислота.

ЕЕНБК – етиловий ефір *n*-нітробензойної кислоти.

Хінолін «осч».

Органічні розчинники (етиловий спирт, ацетон) додатково очищали перегонкою, при цьому відбирали фракцію при температурі кипіння речовини [58, 59].

2.2. Методика синтезу халькогенгалогенідних сполук ренію

Як вже було зазначено, переважна більшість вихідних реагентів, а також деякі з отриманих сполук – речовини гігроскопічні. Це зумовило необхідність використання спеціальних методик, прийомів роботи, що дозволило синтезувати сполуки і досліджувати їх властивості без негативного впливу атмосферної вологи, повітря і інших чинників.

Синтез халькогенгалогенідних сполук ренію проводили в спеціальних Г-подібних трубчастих реакторах з термостійкого скла марки «пірекс» [60].

Перетяжки на реакторі полегшували проведення декантації маточного розчину з отриманих твердих продуктів. У нижню частину реактора поміщали вихідні реагенти, до верхньої частини приєднували скляну трубку з оксидом фосфору(V) для попередження потрапляння вологи з повітря. Реакційну суміш нагрівали в дві стадії: на водяній бані при 80-100°C протягом 80 годин з наступним запаюванням реактора і в сушильній шафі при 100 і 200° С (робочі температури синтезів) протягом 140 годин [61]. Під час нагрівання реакційні суміші в реакторах періодично струшували. Після закінчення синтезів, отримані тверді продукти відокремили від рідкої фази декантацією, зливаючи рідкий маточник у верхню частину реактора. Потім цю частину реактора заморожували в рідкому азоті, що дозволяло знизити надмірний тиск газоподібних речовин над реакційною сумішшю, щоб уникнути вибуху реактора під час його відкривання. Після цього реактор відкривали. Отримані тверді продукти синтезів багаторазово промивали чотирихлористим вуглецем і сушили у вакуумі при кімнатній температурі. У разі отримання високодисперсних продуктів, густина яких була близька до густини маточного розчину, виділення їх проводили на фільтрах Шленка, які дозволяють проводити роботу в атмосфері інертного газу без доступу повітря [62]. Висушені тверді халькогенгалогеніди ренію герметично закривали в скляних ампулах і поміщали в ексікатор.

2.3. Методи дослідження отриманих сполук

2.3.1. Встановлення складу одержаних сполук методом рентгенфлуоресцентного аналізу

Якісний та кількісний склад отриманих халькогенгалогенідів ренію визначали за допомогою рентгенфлуоресцентного спектрометра ElvaX Light, обладнаного родієвим анодом та SDD детектором рентгенівського випромінювання з термоелектричним охолодженням. Функціонально даний

прилад дозволяє вимірювати вміст хімічних елементів в сполуках починаючи з Na. Це дозволило повноцінно аналізувати всі досліджувані об'єкти.

Зразки поміщали в циліндричну пластикову кювету. Її дном слугувала плівка, індиферентна до проходження рентгенівських променів. Кювету зі зразком переносили в камеру, яку під час аналізу заповнювали газоподібним гелієм.

2.3.2. Встановлення фрагментів структури сполук методом ІЧ-спектроскопії

Для запису інфрачервоних спектрів поглинання одержаних сполук використовували відомі методики з деякими змінами для можливості запису спектрів агресивних і гігроскопічних речовин. Сполуки розтирали в агатовій ступці, з попередньо очищеним та висушеним вазеліновим маслом, до утворення однорідної суспензії, яку переносили на спеціальну поліетиленову плівку, прозору в області запису спектрів. ІЧ-спектри записували на приладі «Hitachi-Fis» в області $30\text{-}400\text{ см}^{-1}$. Для запису спектрів в області $200\text{-}700\text{ см}^{-1}$ використовували спектрометр Specord M-80.

2.3.3. Встановлення фрагментів структури сполук методом спектроскопії КРС

Запис спектрів комбінаційного розсіювання світла проводили при кімнатній температурі за допомогою Raman-спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, обладнаного охолоджуваним CCD детектором. Для збудження використовувалася лінія Ar-Kr іонного лазера з довжиною хвилі 514.5 нм , сфокусованої на зразок у точку діаметром $\approx 1\text{ мкм}$ за потужності випромінювання приблизно $0,1\text{ мВт}$. Інтерпретація записаних ІЧ та КРС спектрів і віднесення смуг поглинання КР-ліній проводили із використанням фрагментарного підходу на підставі відомих літературних даних.

2.3.4. Встановлення будови одержаних халькогенгалогенідів ренію методом рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу

Для рентгенодифрактометричних досліджень отриманих халькогенгалогенідів ренію їх зразки готували шляхом розтирання в агатовій ступці. Порошок зразка рівномірним тонким шаром наносили на спеціальну плівку за допомогою інертного лаку і фіксували зразок такою ж плівкою в кюветі.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відображень від досліджуваних зразків отримані на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор [63] типу Йогансона; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $2.000 \leq 2\theta \leq 90.305$ $^\circ 2\theta$ із кроком 0.015 $^\circ 2\theta$; крок детектора 0.480 $^\circ 2\theta$, час сканування у кроці 100-300 с, температура під час зйомки $T = 24.0 \pm 0.3$ $^\circ\text{C}$, $U = 40$ кВ, $J = 37$ мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначали логарифмічним відношенням інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [64] та NIST SRM 676 (Al_2O_3) [65].

Розрахунок теоретичних дифрактограм, рентгенівський профільний та фазовий аналіз проведено за допомогою пакету програм STOE WinXPOW [66] та PowderCell (версія 2.4) [63]. Індексуння дифрактограм, визначення сингонії, параметрів елементарних комірок, імовірних просторових груп проводили аналітичним методом за модифікованим алгоритмом Вернера, використовуючи програму N-TREOR09 [67]. Рентгеноструктурний аналіз проводили методом Рітвельда [68] з використанням функції профілю pseudoVoigt з допомогою програми FullProf.2k [69] із пакету програм WinPLOTR [70]. Стандартизація структурних даних проводили за

допомогою програми STRUCTURETIDY [71], для візуалізації структури використана програма DIAMOND [72].

2.3.5. Електронна будова синтезованих сполук ренію

Квантово-хімічні розрахунки електронної структури одержаних халькогенгалогенідів ренію на основі структурних експериментальних даних проводили в рамках теорії функціоналу щільності (DFT) у наближенні повно-потенційного методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) з узагальненою градієнтною апроксимацією (GGA) електронної щільності обмінно-кореляційного функціоналу PBEsol [73], з використанням програмного коду Elk [74].

Інтегрування зони Бріллюена в частині, яка не приводиться, виконували сітками $7 \times 7 \times 7$ (88 *k*-точок) - $10 \times 10 \times 10$ (504 *k*-точок), обмеження енергій для плоских хвиль становило 213-238 еВ, критерії збіжності для загальної енергії – 0,003-0,027еВ.

2.4. Дослідження каталітичних властивостей продуктів гідролізу одержаних халькогенгалогенідів ренію.

Каталітичну активність продуктів гідролізу отриманих халькогенгалогенідів ренію вивчали у процесі рідкофазного гідрування *m*-НБК, *n*-НБК та її похідного ЕЕПНБК. Вдосконалена нами методика каталітичних досліджень полягала в наступному. *m*-НБК кислоту ($0,100 \pm 0,01$ г) розчиняли у 100 мл дистильованої води або в 1М, 3М, 6М розчинах HCl, 1М розчині HBr. У випадку *n*-НБК та її похідного ЕЕПНБК в якості середовища використовували 20 та 40%-ні розчини етилового спирту. Для проведення каталітичного процесу використовували наважки халькогенгалогенідів ренію, в яких вміст металу становив 0,01 г. Після цього проводили гідроліз халькогенгалогенідів ренію за температури 80°C в воді, або кислому середовищі.

Отриманий продукт гідролізу відділяли декантацією, промивали дистильованою водою та переносили в колбу з розчином органічної речовини, що підлягала гідруванню. Процес гідрування проводили при температурі 80°C протягом 4 годин з безперервною подачею водню і перемішуванні розчину.

Після завершення процесу гідрування розчин над каталізатором відокремлювали декантацією, випарювали його на водяній бані до сухого стану. У разі використання в якості середовища води в розчин додавали 1 мл відповідної кислоти. Далі отриманий продукт аналізували методом хроматомаспектрометрії.

У випадку гідрування хіноліну в реакційний стакан, об'ємом 70 мл, додавали наважку каталізатору (5-20 мг), 1 ммоль хіноліну та 10 мл метанолу. Стакан поміщався в металічний стакан автоклаву, який продували аргоном і заповнювали воднем, необхідного тиску. Після того автоклав поміщали в нагрівний термостатований блок, де проводилась реакція у необхідному температурному режимі протягом визначеного часу.

Після завершення реакції, автоклав охолоджували до кімнатної температури. Реакційну суміш переносили в центрифужний стакан, центрифугат переносили в круглодонну колбу. Частина прореагованої суміші відбирали на відгонку розчинника, залишок із продуктом реакції (1,2,3,4 - тетрагідрохінолін) віддавали на дослідження методами спектроскопії ЯМР (^1H) та газової, або рідинної хроматографії.

Метод хроматомаспектрометрії.

Спектри продуктів каталізу реєстрували за допомогою хроматографічно-маспектрометричної системи, яка складалася з рідинного високоефективного хроматографа (Agilent серії 1100), обладнаного діодною матрицею і маселективним детектором (AgilentLC = MSDSL).

2.5. Висновки до розділу 2

В розділі наведено методики синтезу координаційних моно- та гетерохалькогенідних сполук ренію(IV,V). Охарактеризовано особливості основних методів їх дослідження: рентгенфлуоресцентний та рентгенофазовий аналіз, спектроскопія КРС, ІЧ, квантово-хімічні розрахунки, рентгеноструктурний аналіз. Вдосконалено методику проведення рідкофазного гідрування *m*-НБК, *n*-НБК, ЕЕПНБК та хіноліну, а також аналізу одержаних продуктів.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Синтез халькогенгалогенідних сполук ренію в середовищах із надлишком халькогену

Одним із головних завдань даної роботи є дослідження утворення халькогенгалогенідів ренію у наведених середовищах галогенідів халькогенів з надлишковим вмістом халькогену в залежності від складу середовища та температурного режиму. В якості вихідних реагентів використовували оксид та сульфід ренію(VII), а також ренієву кислоту. Моногалогеніди халькогенів, їх суміші та розчини одного халькогену в моногалогеніді іншого використовували і в якості реагентів, і в якості реакційних середовищ синтезу, 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 , $Se+Se_2Br_2$, $S+Se_2Br_2$, $S_2Br_2+Se_2Br_2$. Виходячи з оксиду ренію(VII), у вказаних середовищах за температур 100 і 200°C отримано сполуки, наведені у таблиці 3.1.

Синтези халькогенгалогенідів ренію проводили відповідно до методик, описаних в розділі 2. Вихідну сполуку металу, масою 1 г, поміщали в Г-подібний скляний реактор і додавали реагент-середовище у кількості 3 мл. Додавання надлишкової кількості другого реагенту пов'язано з тим, що він виступає також як середовище проходження реакції. За кімнатної температури реакції проходили, як правило, з незначною швидкістю. Однак, при нагріванні реакційної суміші на водяній бані до 70-80°C спостерігалось інтенсивне виділення газоподібних речовин.

Синтез у халькогенгалогенідних середовищах будь-якого складу відбувається за методом «виникаючих» реагентів. У присутності надлишку галогенів – сильних окисників, утворюються продукти галогенування

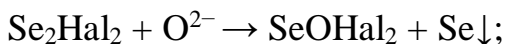
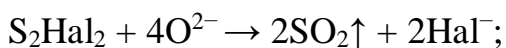
ChalHal_2 , ChalHal_4 – відомі ліганди у різних комплексних сполуках р- та d-металів [74].

Таблиця 3.1 – Продукти взаємодії оксиду ренію(VII) з неводними середовищами галогенідів халькогенів з надлишком халькогену

№п/п	Середовище	Продукт синтезу	
		100°C	200°C
1	S_2Cl_2	ReSCl_3	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$
2	$\text{S}+\text{S}_2\text{Cl}_2$	ReSCl_3	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$
3	$\text{Se}+\text{S}_2\text{Cl}_2$	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$	$\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$
4	Se_2Cl_2	*	ReSe_4Cl_6
5	$\text{Se}+\text{Se}_2\text{Cl}_2$	*	*
6	$\text{S}+\text{Se}_2\text{Cl}_2$	*	$\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$
7	$\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$	ReSe_4Cl_6	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$
8	S_2Br_2	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$
9	$\text{S}+\text{S}_2\text{Br}_2$	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$
10	$\text{Se}+\text{S}_2\text{Br}_2$	$\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$	$\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$
11	Se_2Br_2	ReSe_2	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$
12	$\text{Se}+\text{Se}_2\text{Br}_2$	*	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$
13	$\text{S}+\text{Se}_2\text{Br}_2$	*	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$
14	$\text{S}_2\text{Br}_2+\text{Se}_2\text{Br}_2$	$\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$	$\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$

* – тверда фаза не утворюється.

Формування лігандів у середовищах з надлишком халькогену відбувається більш складним шляхом. Оксид ренію(VII) Re_2O_7 або ренієва кислота HReO_4 ($[\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$), потрапляючи у халькогенгалогенідні середовища, ініціює ряд хімічних процесів, у результаті яких кисень і вода повністю видаляються з координаційного оточення атома ренію за рахунок реакцій:



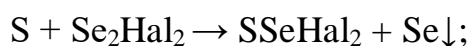
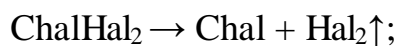
Видалення частини галогену з реакційного середовища у вигляді газоподібних HHal призводить, таким чином, до ще більшого насичення системи халькогенами.

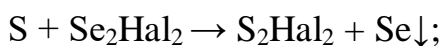
Таблиця 3.2 – Продукти взаємодії ренієвої кислоти з неводними середовищами галогенідів халькогенів з надлишком халькогену

№п/п	Середовище	100°C	200°C
1	S ₂ Cl ₂	Re ₃ S ₇ Cl ₇	Re ₃ S ₇ Cl ₇
2	S+S ₂ Cl ₂	Re ₃ S ₇ Cl ₇	Re ₃ S ₇ Cl ₇
3	Se+S ₂ Cl ₂	Re ₃ S ₇ Cl ₇	Re ₃ S ₆ SeCl ₇
4	Se ₂ Cl ₂	*	ReSe ₄ Cl ₆
5	S ₂ Cl ₂ +Se ₂ Cl ₂	*	Re ₃ Se ₇ Cl ₇
6	S+S ₂ Br ₂	Re ₃ S ₇ Br ₇	*
7	S+Se ₂ Br ₂	*	Re ₃ S ₇ Br ₇

* – тверда фаза не утворюється.

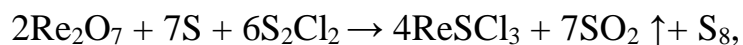
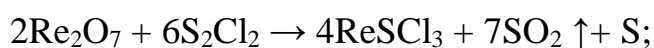
Самі ж моногалогеніди халькогенів можуть зазнавати перетворень:





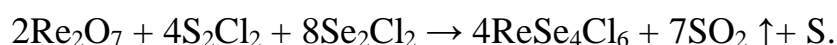
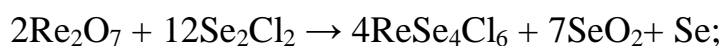
Можна припустити, що у середовищах моногалогенідів халькогенів при температурі до 200°C проходять процеси відновлення: $Chal^{1+} \rightarrow Chal^0 \rightarrow Chal^{2-}$, окиснення: $Chal^{1+} \rightarrow Chal^{2+} \rightarrow Chal^{4+}$, а також терморозкладу: $Chal_2Hal_2 \rightarrow Chal_k + Chal_mHal_n$. Виникаючі атоми і угруповання атомів стають потенційними лігандами, які беруть участь у комплексоутворенні: монодентатними – Cl^- , Br^- , $SeCl_2$, $SeBr_2$; бідентатними – $\mu-S^{2-}$, $\mu-Se^{2-}$, $\mu-S_2^{2-}$, $\mu-Se_2^{2-}$, $\mu-SSe^{2-}$, $\mu-S_n^{2-}$, $\mu-Se_n^{2-}$, $\mu-S_kSe_m^{2-}$; тридентатними – μ_3-S^{2-} , μ_3-Se^{2-} , формуючи халькогенгалогенідні сполуки ренію.

ReSCl₃. Сульфідохлорид ренію складу $ReSCl_3$ утворюється при 100°C у двох системах: $Re_2O_7-S_2Cl_2$ та $Re_2O_7-S-S_2Cl_2$ відповідно до таких схем реакцій (вихід 93 і 96%):



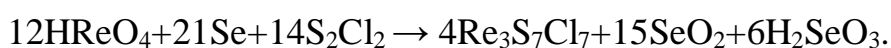
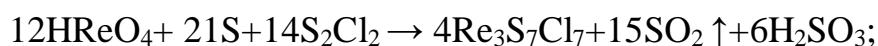
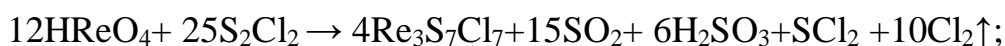
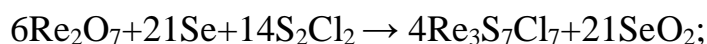
у вигляді кристалічного порошку коричнево-чорного кольору, який швидко гідролізує на вологому повітрі [75]. Сульфідохлорид такого ж складу отримано автором у системі $ReCl_5-S_2Cl_2$ за більш високої температури синтезу - 140°C [4] і автором роботи [6] під час взаємодії $ReCl_5$ із Sb_2S_3 в середовищі CS_2 за кімнатної температури. В обох випадках структура сполуки не була визначеною.

ReSe₄Cl₆. Селенохлорид ренію складу $ReSe_4Cl_6$ – дрібнокристалічний порошок чорно-червоного кольору, малостійкий до атмосферної вологи - утворюється у двох системах $Re_2O_7-Se_2Cl_2$ та $HReO_4-Se_2Cl_2$ при 200°C, а також у системі $Re_2O_7-S_2Cl_2-Se_2Cl_2$ (еквімолярна суміш) при 100°C [73-74]. Вихід селенохлориду $ReSe_4Cl_6$ відповідно до наведених нижче схем реакцій склав 94, 96 і 91%:

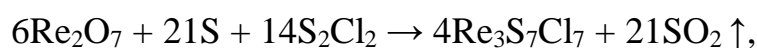


У порівнянні з роботою [11], у середовищі $S_2Cl_2 + Se_2Cl_2$ ми провели синтез не при 210, а $100^\circ C$ і отримали даний комплекс в рідкому середовищі з оксиду ренію(VII) замість твердофазної взаємодії $ReCl_4-SeCl_4-Se$.

$Re_3S_7Cl_7$. Сульфідохлорид ренію $Re_3S_7Cl_7$ отриманий при $100^\circ C$ у чотирьох системах: $Re_2O_7-Se-S_2Cl_2$, $HReO_4-S_2Cl_2$, $HReO_4-S-S_2Cl_2$ та $HReO_4-Se-S_2Cl_2$ з виходами 97, 98, 96, 97% відповідно до схем реакцій:



Ця ж сполука утворюється і при температурі $200^\circ C$ в системах $Re_2O_7-S_2Cl_2$ та $Re_2O_7-S-S_2Cl_2$ з виходами 98 та 99% відповідно за схемами рівнянь:

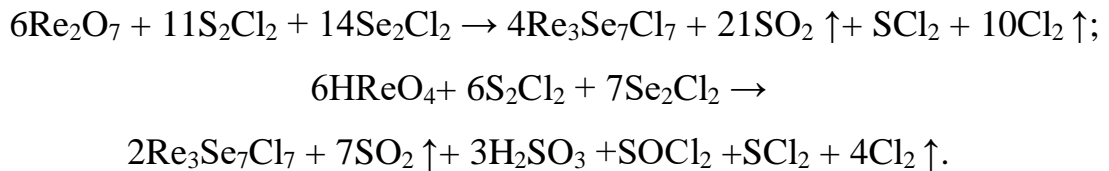


а також у системах $HReO_4-S_2Cl_2$ та $HReO_4-S-S_2Cl_2$ за схемами рівнянь, наведеними вище для синтезів при температурі $100^\circ C$ [74].

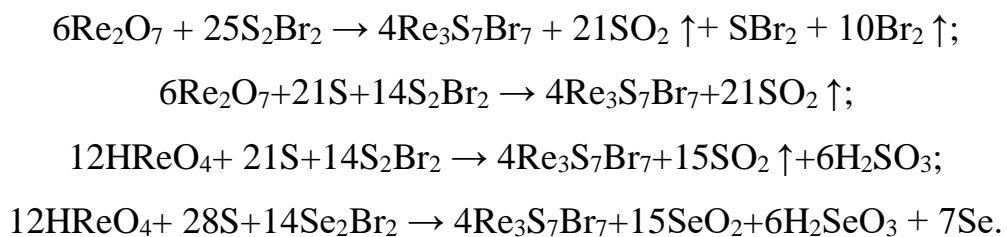
У роботах [16] і [17] сульфідохлорид складу $Re_3S_7Cl_7$ був отриманий також в рідкому халькогенгалогенідному середовищі – у розчині сірки у монохлориді сірки у системах $ReOCl_4-S-S_2Cl_2$ (за $200^\circ C$) і $ReCl_4-S-S_2Cl_2$ (за $130^\circ C$) відповідно. Таким чином, при виконанні роботи понижена температура синтезу цієї кластерної сполуки до $100^\circ C$ і її отримано з більш доступних вихідних сполук ренію.

$Re_3Se_7Cl_7$. Селенохлорид ренію складу $Re_3Se_7Cl_7$ синтезовано авторами роботи [17] шляхом твердофазної реакції у системі $ReCl_4-Se-SeCl_4$ при температурі $230-280^\circ C$. Нами цю ж сполуку отримано при більш низькій температурі – $200^\circ C$ і в рідкому середовищі у двох системах: $Re_2O_7-S_2Cl_2-Se_2Cl_2$ та $HReO_4-S_2Cl_2-Se_2Cl_2$. Сполука представляє собою чорний крупнокристалічний порошок у формі блискучих пластинок. Вихід реакцій склав 93% і 91% відповідно [73-75].

Взаємодія у системах відбувається відповідно до схем реакцій:

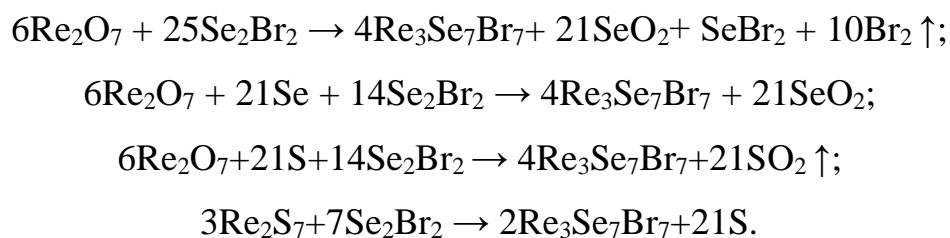


Re₃S₇Br₇. Процес комплексоутворення у системах Re₂O₇–S₂Br₂, Re₂O₇–S–S₂Br₂ і HReO₄–S–S₂Br₂ при 100°C, та у системах Re₂O₇–S₂Br₂, Re₂O₇–S–S₂Br₂, HReO₄–S–Se₂Br₂ і Re₂S₇–Br₂ при 200°C приводить до отримання чорного кристалічного порошку складу Re₃S₇Br₇ [76, 77]. Виходи продукту відповідно – 99, 98, 98, 97, 99, 95 і 98%. Процеси проходять згідно з схемами взаємодії:



В роботах [17-18] для синтезу Re₃S₇Br₇ теж використані рідкі середовища – монобромід сірки та розчин сірки в моноброміді сірки при 200°C. Однак, на відміну від літературних даних, за нашим методом синтезовано при 100°C. Окрім того, цей сульфідобромід отримано із сульфиду ренію(VII).

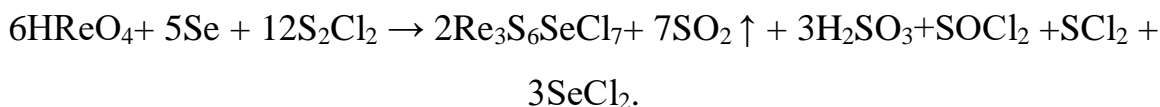
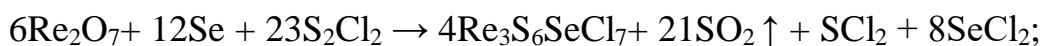
Re₃Se₇Br₇. Селенобромід ренію складу Re₃Se₇Br₇ отриманий при температурі 200°C у системах Re₂O₇–Se₂Br₂, Re₂O₇–Se–Se₂Br₂ і Re₂O₇–S–Se₂Br₂ [74]. Крім того, продукт такого ж складу був отриманий у системі Re₂S₇–Se₂Br₂ за тієї ж температури. Виходи продукту складали 98, 92, 94 та 95% відповідно. Процеси комплексоутворення у вказаних системах проходять відповідно до схем рівнянь реакцій:



Застосування рідких халькогенбромідних середовищ дозволило синтезувати комплекс Re₃Se₇Br₇ при 200°C замість 220-250°C із вихідних

Re_2O_7 та Re_2S_7 , замість взаємодії у системах $\text{ReBr}_4\text{--Se--Se}_2\text{Br}_2$ і $\text{ReBr}_4\text{--Se--SeBr}_4$ (у середовищі SiBr_4) [17].

$\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$. У системах $\text{Re}_2\text{O}_7\text{--Se--S}_2\text{Cl}_2$ та $\text{HReO}_4\text{--Se--S}_2\text{Cl}_2$ при 200°C вперше отримано змішаний по халькогену селеносульфідохлорид ренію складу $\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$ – стійкий на повітрі кристалічний порошок темно-коричневого кольору

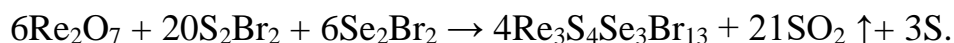


Вихід продукту 95 та 91% відповідно.

$\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$. Згідно з нижче наведених схем рівнянь реакції, під час комплексоутворення у системі $\text{Re}_2\text{O}_7\text{--S--Se}_2\text{Cl}_2$ за 200°C з виходом 93% утворюється стійким до вологи повітря темно-коричневий кристалічний порошок, який є – ще один вперше отриманий [76,77] селеносульфідохлорид ренію складу $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$:

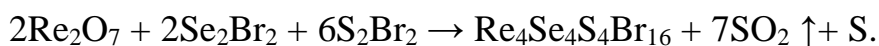
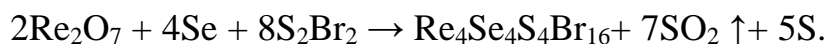


$\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. У системах $\text{Re}_2\text{O}_7\text{--Se--S}_2\text{Br}_2$ і $\text{Re}_2\text{O}_7\text{--S}_2\text{Br}_2\text{--Se}_2\text{Br}_2$ при 100°C згідно з нижче представленим схем рівнянь реакцій вперше отримано селеносульфідобромід ренію складу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ у формі чорних кристалів:



Виходи селеносульфідоброміду $\text{Re}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_{13}$ склали 97 та 95% відповідно [99].

$\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Дослідження комплексоутворення у цих же системах при температурі 200°C дозволило вперше отримати ще один новий селеносульфідобромід ренію складу $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ [102-103] у вигляді чорно-синього кристалічного порошку з виходами 95 і 99% відповідно:



У процесі взаємодії оксиду ренію(VII) з монобромідом селену при 100°C халькогенбромід не утворюється, зате одержано селенід ренію(IV).



Якісний та кількісний склад отриманих у цій роботі халькогенгалогенідів ренію, що було визначено за допомогою рентген-флуоресцентного аналізу, наведено у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Кількісний та якісний склад отриманих халькогенгалогенідів ренію

Сполука	$\omega(\text{Re}), \%$		$\omega(\text{Se}), \%$		$\omega(\text{S}), \%$		$\omega(\text{Hal}), \%$	
	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.
ReSCl_3	57.32	57.35	–	–	9.89	9.87	32.79	32.76
ReSe_4Cl_6	35.30	35.32	–	–	24.33	24.32	40.37	40.35
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$	54.16	54.17	–	–	21.79	21.76	24.05	24.06
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$	41.07	41.09	40.66	40.65	–	–	18.27	18.25
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$	41.58	41.61	–	–	16.74	16.72	41.68	41.66
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$	33.42	33.44	33.11	33.08	–	–	33.47	33.48
$\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$	52.93	52.96	3.79	3.74	19.78	19.76	23.50	23.53
$\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$	49.61	49.65	14.05	14.03	14.28	14.25	22.08	22.06
$\text{Re}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_{13}$	28.43	28.46	12.06	12.07	6.56	6.53	52.95	52.93
$\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$	30.16	30.18	12.83	12.80	5.22	5.19	51.79	51.81

З метою перекристалізації синтезованих стоток та одержання монокристалів достатнього розміру для вивчення їх структури методом РСА досліджено їх розчинність у ряді органічних розчинників.

У більшості полярних і неполярних розчинників (ацетонітрил, діетиловий ефір, гексан, ацетон) зразки сполук ренію не розчинялися ні за кімнатної температури, ні при нагріванні. У таких розчинниках, як ДМФА і ДМСО спостерігалось часткове розчинення сполук, що супроводжувалося одночасним їх розкладом.

Таким чином, проведено дослідження комплексоутворення при 100 та 200°C в 44 системах (табл. 3.1): 28 з них на основі оксиду ренію(VII) $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal'-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2\text{-Chal}'_2\text{Hal}_2$, 14 – на основі ренієвої кислоти: $\text{HReO}_4\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal'-Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{HReO}_4\text{-Chal}_2\text{Hal}_2\text{-Chal}'_2\text{Hal}_2$ і 2 системи на основі сульфиду ренію(VII) $\text{Re}_2\text{S}_7\text{-Chal}_2\text{Hal}_2$ і $\text{Re}_2\text{S}_7\text{-Hal}_2$. Показано, що у 34 з них утворюються тверді продукти. У 10 випадках тверді продукти не утворюються. Останнє відбувається, можливо, у зв'язку із повною розчинністю вихідних сполук ренію у халькогенгалогенідному середовищі без подальшого утворення халькогенгалогенідних сполук ренію (табл. 3.1, 3.2).

На основі хімічного складу твердих продуктів у 24 системах (табл. 3.1, 3.2), який відповідає загальному складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$, можна припустити утворення у них триядерних кластерних халькогенгалогенідних комплексів ренію. У двох системах за 100°C утворюється триядерний кластерний халькогенгалогенід ренію загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_{13}$. У цих же системах, однак вже за 200°C, відбувається утворення нового, чотириядерного кластерного халькогенгалогеніду ренію загального складу $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$. У 5-ти системах отримано дві сполуки загального складу ReSCl_3 та ReSe_4Cl_6 і в одній – селенід ренію ReSe_2 .

3.2. Особливості кристалічної будови синтезованих халькогенгалогенідів ренію за даними рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів

Не дивлячись на значну кількість відомих халькогенгалогенідних сполук ренію, структурні дані є далеко не для всіх з них. Основні причини: неоднорідність продуктів синтезу, їх нестійкість на повітрі, відсутність монокристалів, придатних для РСА досліджень. Остання проблема, наявності халькогенгалогенідних сполук у вигляді дрібнокристалічних

порошків, на даний час, у багатьох випадках, успішно вирішується використанням РСА за методом полікристалу з уточненням кристалічної структури методом Рітвельда [68].

Ступінь кристалічності усіх синтезованих нами халькогенгалогенідних сполук ренію виявилася достатньою для визначення основних кристалографічних параметрів і розшифровки структури методом РСА за методом полікристалу (Додаток А, рис.А.1, рис А.2, рис. А.3).

Встановлено будову 4-х нових вперше отриманих нами халькогенгалогенідів ренію і 6-ти вже відомих з літератури халькогенгалогенідів цього металу, які нами синтезовано іншими методами. Рентгенограми цих сполук показані на рис 3.2, 3.6.

ReSCl₃. Структура ReSCl₃ (табл. 3.4, рис. 3.1) відноситься до сімейства одновимірних ланцюгових структур і близька до типу структури NbCl₄ [77-80].

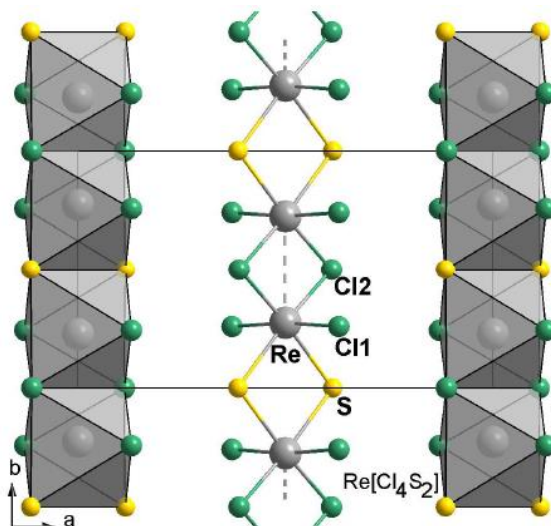


Рисунок 3.1 – Вид кристалічної структури ReSCl₃ уздовж осі *c*.

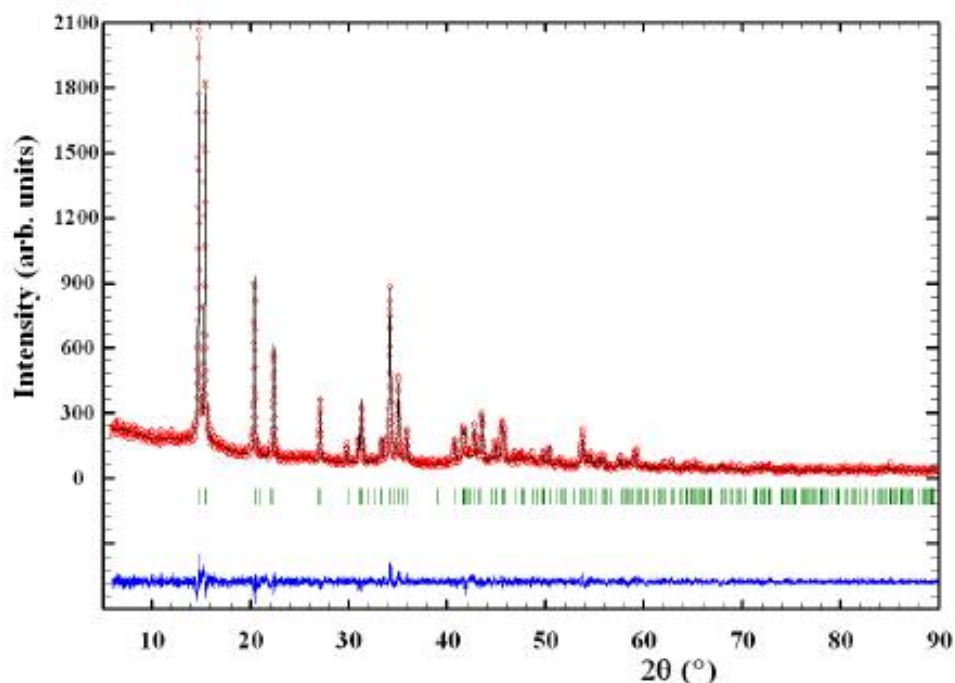


Рисунок 3.2 – Експериментальні і розраховані порошкові рентгенограми ReSCl_3 (випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$). Експериментальні дані (точки) і розрахований профіль (суцільна лінія через точки) представлені разом з розрахованими бреггівськими позиціями (вертикальні риски) і різницевої кривої (нижня суцільна лінія).

Обидві структури складаються із щільноупакованих шарів $\text{Cl}(\text{Cl}/\text{S})$ в гексагональній упаковці, причому атоми $\text{Re}(\text{Nb})$ займають $\frac{1}{4}$ октаедричних пустот. Викривлені октаедри $\text{Re}[\text{Cl}_4\text{S}_2]$ мають спільні краї, утворюючи нескінченні прямі ланцюги в напрямку $[010]$, атоми Re розташовані парами з чергуванням коротких і довгих відстаней (Re-Re). Довга відстань (Re-Re) має значення $3,598 \text{ \AA}$, а коротка – $2,965 \text{ \AA}$ (табл. 3.5, рис. 3.3 б); порівняння з міжатомною відстанню $2,74 \text{ \AA}$ у металевому ренію вказує на наявність слабких взаємодій метал-метал.

Встановлено, що $\alpha\text{-ReCl}_4$ [83] кристалізується у типі структури NbCl_4 , але без уточнення атомних координат. При допущенні атомних координат, уточнених для NbCl_4 [82], відстані (Re-Re) складають $2,886$ та $3,615 \text{ \AA}$. Відстані (Re-Cl) в ReSCl_3 практично однакові для кінцевих аксіальних ($2,289 \text{ \AA}$) і місткових атомів хлору ($2,274 \text{ \AA}$), середня відстань добре узгоджується з

типовими міжатомними відстанями (Re-Cl) (2,316 Å). Величина значення зв'язку між ренієм і містковими атомами сірки складає 2,436 Å, є довшою за типову міжатомну відстань (Re-S) (2,334 Å), яку наведено у [84], однак близька до суми ефективних іонних радіусів Re та S з формальними зарядами +5 та -2 відповідно: $r(\text{Re}) + r(\text{S}) = 2,42\text{Å}$.

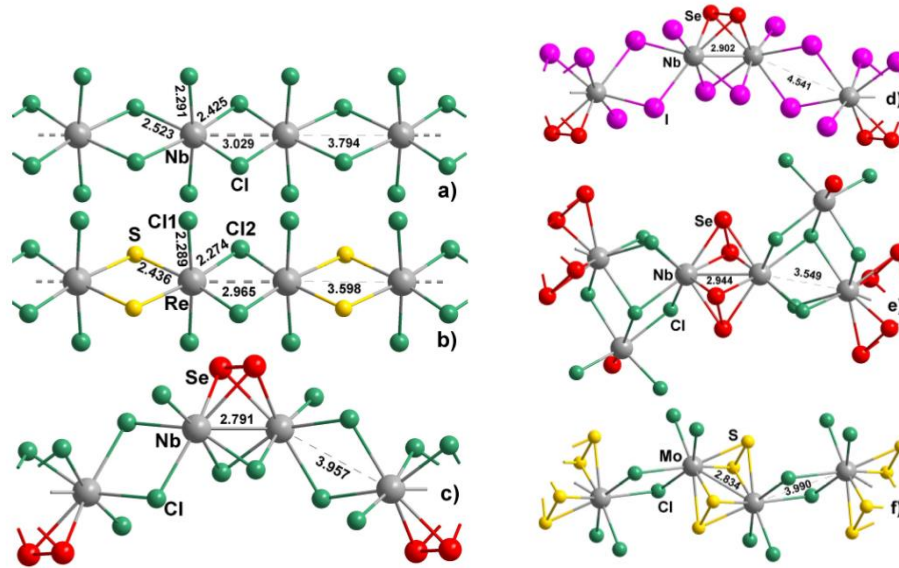


Рисунок 3.3 – Типи структури для халькогенгалогенідів перехідних металів другого і третього ряду, що містять нейтральні нескінченні ланцюги.

a) NbCl_4 : $C2/m$, $a = 11.823$, $b = 6.823$, $c = 8.140$ Å, $\beta = 131.56^\circ$ [77]; b) ReSCl_3 : $C2/m$, $a = 11.4950$, $b = 6.5626$, $c = 5.9938$ Å, $\beta = 95.199^\circ$; c) NbSeBr_3 : дані для NbSeCl_3 : $P2/c$, $a = 6.2993$, $b = 6.7205$, $c = 11.962$ Å, $\beta = 98.71^\circ$; d) NbSeI_3 : $C2/c$, $a = 7.110$, $b = 13.899$, $c = 13.688$ Å, $\beta = 99.58^\circ$; e) $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$: $P21/m$, $a = 7.599$, $b = 12.675$, $c = 8.051$ Å, $\beta = 106.27^\circ$; f) MoS_2Cl_3 : $P21/c$, $a = 6.168$, $b = 7.244$, $c = 13.345$ Å, $\beta = 116.17^\circ$ [81].

Таблиця 3.4. – Дробові атомні координати і параметри ізотропного зсуву для ReSCl_3 .

Положення	Послідовність Вайкоффа	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Re	4g	0	0.2259(6)	0	0.62(8)
S	4i	0.3858(19)	0	0.146(3)	1.1(6)
Cl1	8j	0.1286(6)	0.242(2)	0.3143(13)	1.3(3)
Cl2	4i	0.1115(17)	0	0.825(3)	1.2(6)

Таблиця 3.5 – Міжатомні відстані (δ) та валентні кути (ω) у структурі сполуки ReSCl_3 .

Зв'язок	δ (Å)	ω (°)	
Re–Re	2.965(6)	Re– Re– S	137.6(5)
Re– S	2.436(15)	Re– Re– S	137.6(5)
Re– S	2.436(15)	Re– Re– Cl1	92.6(4)
Re– Cl1	2.289(7)	Re– Re– Cl1	92.6(4)
Re– Cl1	2.289(7)	Re– Re– Cl2	49.3(5)
Re– Cl2	2.274(15)	Re– Re– Cl2	49.3(5)
Re– Cl2	2.274(15)	S– Re– S	84.8(11)
S– Re	2.436(15)	S– Re– Cl1	89.9(8)
S– Re	2.436(15)	S– Re– Cl1	86.1(7)
Cl1– Re	2.289(7)	S– Re– Cl2	172.2(11)
Cl2– Re	2.274(15)	S– Re– Cl2	88.4(5)
Cl2– Re	2.274(15)	S– Re– Cl1	86.1(7)
		S– Re– Cl1	89.9(8)
		S– Re– Cl2	88.4(5)
		S– Re– Cl2	172.2(11)
		Cl1 – Re– Cl1	174.7(6)
		Cl1 – Re– Cl2	93.4(8)
		Cl1– Re– Cl2	90.1(8)
		Cl1 – Re– Cl2	90.1(8)
		Cl1 – Re– Cl2	93.4(8)
		Cl2 – Re– Cl2	98.6(12)
		Re– S– Re	95.2(5)
		Re– Cl2 – Re	81.4(6)

Структура синтезованого нами ReSCl_3 – полімерна з лінійними ланцюгами $[\{\text{ReCl}_2(\alpha\text{-Cl})\}_2(\alpha\text{-S})_2]$. Утворення нескінченних лінійних, або зигзагоподібних ланцюгів з, або без утворення зв'язків метал-метал типова для тетрахлоридів перехідних металів. П'ять різних типів структур (TeCl_4 , NbCl_4 , $\beta\text{-MoCl}_4$, $\beta\text{-ReCl}_4$ та OsCl_4) віднесено до тетрахлоридів перехідних металів другого і третього ряду [86]. На основі бази "кристалографічних даних Пірсона" [82] нами ідентифіковано чотири типи структур, які утворюються халькогенгалогенідами перехідних металів другого і третього

ряду, з наступними обмеженнями: 1) тільки двоядерні кластери з чітко вираженими або слабкими взаємодіями метал-метал; 2) нескінченні одновимірні лінійні або зигзагоподібні ланцюги; 3) нейтральні ланцюги (які спостерігаються в телурохлоридах рутенію / родію [87] або $Ta_3Se_8Br_6$ [88], не розглядалися). Цими типами структури є $NbSeBr_3$ [89], $NbSeI_3$ [90], $Nb_3Se_5Cl_7$ [91] та MoS_2Cl_3 [92]. Новий тип розшифрованої нами структури $ReSCl_3$ розширює це сімейство (рис. 3.3).

$ReSe_4Cl_6$. За даними рентгеноструктурного аналізу ця сполука (власний структурний тип) моноядерний комплексом ренію(IV) з аніоном $[ReCl_6]^{2-}$ октаедричної будови та катіоном Se_4^{2+} квадратної будови (рис. 3.4) [94, 95]. У табл. 3.6 наведено основні структурні параметри комплексу $Se_4^{2+}[ReCl_6]^{2-}$, синтезованого нами, у порівнянні з аналогічним комплексом, отриманим німецькими колегами [11].

Таблиця 3.6 – Основні кристалографічні дані та структурні параметри селенохлоридного комплексу ренію

Параметри	Експериментальні дані	Літературні дані[11]
Z	4	4
Просторова група	$Pccn$	$Pccn$
$a, \text{Å}$	10.5800(4)	10.5720(1)
$b, \text{Å}$	10.9108(4)	10.9150(1)
$c, \text{Å}$	10.1497(5)	10.1500(1)
$R_I, \%$	5.06	8.30
$d(Re-Cl), \text{Å}$	2.29-2.32	2.33-2.36
$d(Se-Se), \text{Å}$	2.28	2.29

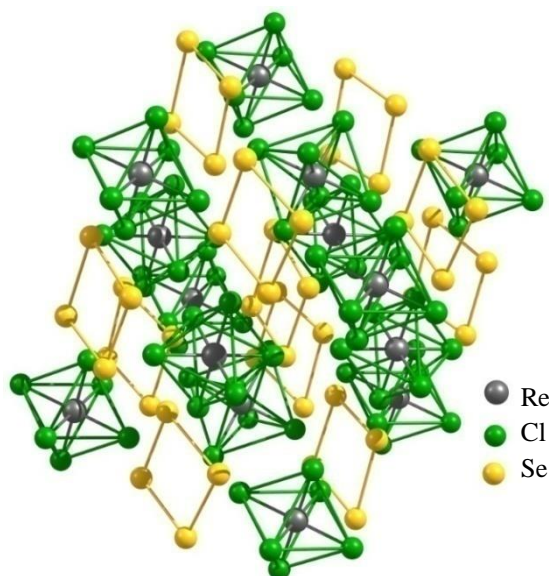


Рисунок 3.4 – Будова комплексу ReSe_4Cl_6

$\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$. Структуру усіх синтезованих сполук загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (де Chal – S, Se; Hal – Cl, Br) підтверджено методом Рітвельда. Згідно РСА, це триядерні іонні кластерні халькогенгалогенідні комплекси $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (рис. 3.5, табл. 3.7) [96-99].

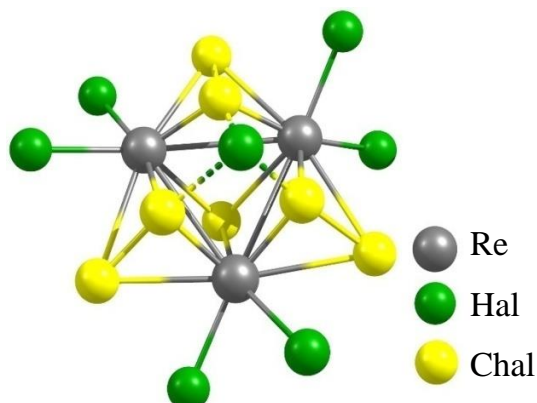


Рисунок 3.5 – Будова молекули триядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію

Таблиця 3.7 – Основні кристалографічні дані триядерних кластерних халькогенгалогенідних комплексів ренію

Параметри	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_6]\text{Br}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}$	$[\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_6]\text{Cl}$
Z	4	4	4	4	4	4
	4[16]	4[17]	4[18]	4[17]		

Простор. група	<i>P31c</i>	<i>Pbcm</i>	<i>P31c</i>	<i>P31c</i>	<i>P31c</i>	<i>p2₁/n</i>
	<i>P31c</i> [16]	<i>Pbcm</i> [17]	<i>P31c</i> [18]	<i>P31c</i> [17]		
<i>a</i> , Å	8.759	11.811	9.274	9.479	9.007	7.864
	8.998 [16]	11.897[17]	9.256 [18]	9.476[17]		
<i>b</i> , Å		14.185			9.007	13.516
		14.168 [17]				
<i>c</i> , Å	22.575	10.176	23.465	23.797	22.535	15.430
	22.493 [16]	10.147[17]	23.413 [18]	23.796[17]		

Електронна конфігурація атомів ренію(V) d^2 дозволяє утворювати одинарні зв'язки Re(V)–Re(V) в трикутному кластерному катіоні. Один атом халькогену утворює тридентатний місток – «шапковий» ліганд $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, який додатково скріплює трикутний металевий кластер. Три атоми халькогену перхалькогенідних містків $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$, лежать у площині трикутника Re_3 , три інших – знаходяться над цією площиною і утворюють своєрідну лунку, в якій розміщений галогенідний аніон. Кожен з атомів халькогену перхалькогенідних містків, зв'язаний з обома атомами ренію. Шість атомів галогенів пов'язаних з атомами ренію - кінцеві. Координаційне число у ренію рівне 9. Всі атоми халькогенів мають ступінь окислення -2 і не зв'язані з галогенами.

У монохалькогенгалогенідах ренію **Re₃S₇Cl₇**, **Re₃Se₇Cl₇**, **Re₃S₇Br₇**, **Re₃Se₇Br₇** наявна вісь симетрії 3-го порядку, яка проходить через «шапковий» ліганд $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, центр трикутного металоостову Re_3 (перпендикулярно його площині) та Hal-аніон.

Гетерохалькогенгалогенідні кластерні комплекси **Re₃S₅Se₂Cl₇** та **Re₃S₆SeCl₇**, у зв'язку із ізоморфним заміщенням атомів сірки на селен в перхалькогенідних фрагментах $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$, втрачають вісь симетрії 3-го порядку. З урахуванням заселеності позицій (Chal–Chal) із співвідношенням S/Se від 30/70 до 80/20 % склад сполуки **Re₃S₅Se₂Cl₇** більшою мірою відповідає формулі $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_{1.2}\text{Se}_{0.8})_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$. «Шапковий» атом сірки $\mu_3\text{-S}^{2-}$ займає вершинно-пірамідальне положення і у цій позиції заміщення сірки

на селен не зафіксовано. Ступінь заміщення сірки на селен у перхалькогенідних містках комплексу $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$ також показує, що селен легше вбудовується у *транс*-положення по відношенню до $\mu_3\text{-S}^{2-}$ -ліганду, оскільки атоми сірки в цих положеннях більш лабільні. У комплексах $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$ та $\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$ вперше зафіксовано спільну координацію атомів ренію атомами сірки та селену в містках $\mu\text{-SSe}^{2-}$.

Відстань (Re–Re) у сполуках складає від 2,692 до 2,755 Å (табл. 3.8), що характеризує одинарний зв'язок метал–метал. Середні довжини зв'язків (Re–Chal) не еквівалентні для різних типів атомів халькогенів. Найкоротші з них – зв'язки (Re– $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$); перхалькогенідні ліганди координовані так, що довжини зв'язків (Re– $\mu\text{-Chal}_{\text{цис}}^-$) (для атомів халькогенів, які знаходяться в площині кластера) довші, ніж зв'язки (Re– $\mu\text{-Chal}_{\text{транс}}^-$) (для атомів халькогенів, які знаходяться в *транс*-положенні по відношенню до $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ ліганду). Це притаманне усім комплексам (табл. 3.8).

Окремо слід розглянути взаємодію аніонного атому галогену, що знаходиться у порожнині між трьома атомами халькогену перхалькогенідних містків, розташованих в *транс*-положенні по відношенню до «шапкового» ліганду $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ (рис.3.5). Для усіх комплексів середня відстань $\text{Hal}_1\text{-Chal}_{\text{транс}}$ майже на 1 Å менша суми ван-дер-ваальсових радіусів відповідних халькогенів і галогену, що свідчить на користь слабкого вторинного зв'язування, на яке накладається електростатичне притягання катіон - аніон.

Таблиця 3.8 – Основні міжатомні відстані в структурах триядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію

d, Å	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_6]\text{Br}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}$	$[\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_6]\text{Cl}$
Re–Re	2.698	2.740-2.755	2.693-2.704	2.737-2.754	2.692-2.703	2.693-2.704
	2.699 [16]	2.742[17]	2.693 [18]	2.745 [17]		
Re–Hal	2.377	2.40-2.42	2.54	2.45-2.63	2.322-2.433	2.359-2.398
	2.398[16]	2.406[17]	2.534 [18]	2.571[17]		

Re–	2.406	2.50-2.60	2.362-2.453	2.45-2.71	2.343-2.474	2.394-2.548
Chal	2.33-2.42 [16]	2.551[17]	2.404 [18]	2.538[17]		
Re– μ_3 -	2.466	2.45	2.347-2.357	2.633	2.300-2.381	2.318-2.335
Chal	2.33 [16]	2.460 [17]	2.353 [18]	2.473 [17]		
Chal–	2.04	2.32	2.05	2.35	2.084-2.095	2.125-2.238
Chal	2.04 [16]	2.320[17]	2.056 [18]	2.319[17]		

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

$\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. Рентгенограма вперше отриманого нами селеносульфідоброміду ренію складу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ доводить однофазність зразків сполуки (рис. 3.6).

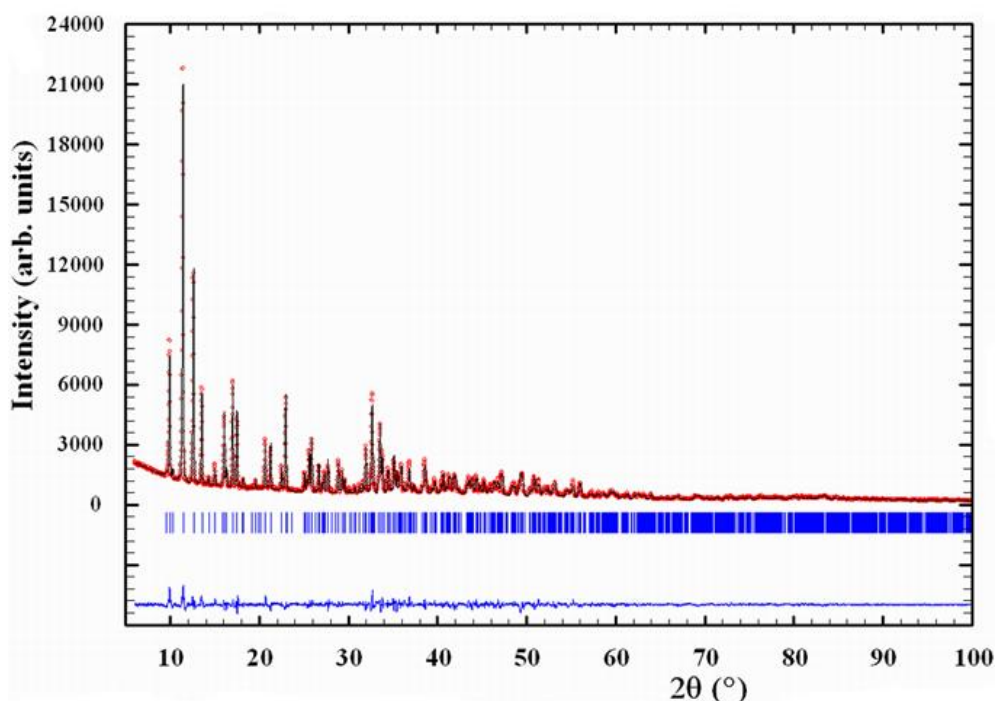


Рисунок 3.6 – Рентгенограма селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

Дослідження показали, що кристалічна структура цього халькогенгалогеніду може бути описана як тривимірний пакет ізольованих триядерних кластерних катіон-аніонних комплексів $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$ (рис. 3.7, 3.8) [100]. Три атоми ренію утворюють майже рівносторонній трикутник Re_3 з «шапковим» атомом-лігандом $\mu_3\text{-S}^{2-}$ і трьома містковими атомами-лігандами $\mu\text{-S}^{2-}$. Таким чином, від триядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$, що були описані 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 з атомів ренію, що звільнилися за рахунок перетворення $[\text{Re}_3\text{Chal}_7] \rightarrow [\text{Re}_3\text{Chal}_4]$, займають молекули-ліганди SeBr_2 .

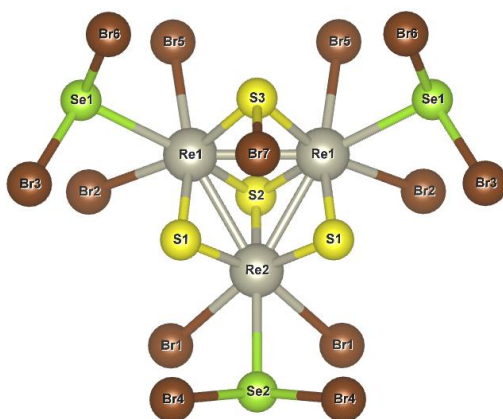


Рисунок 3.7 – Будова молекули селеносульфідобромиду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

Основні кристалографічні дані комплексу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та теплові параметри його атомів наведені у таблицях 3.9 та 3.10 відповідно.

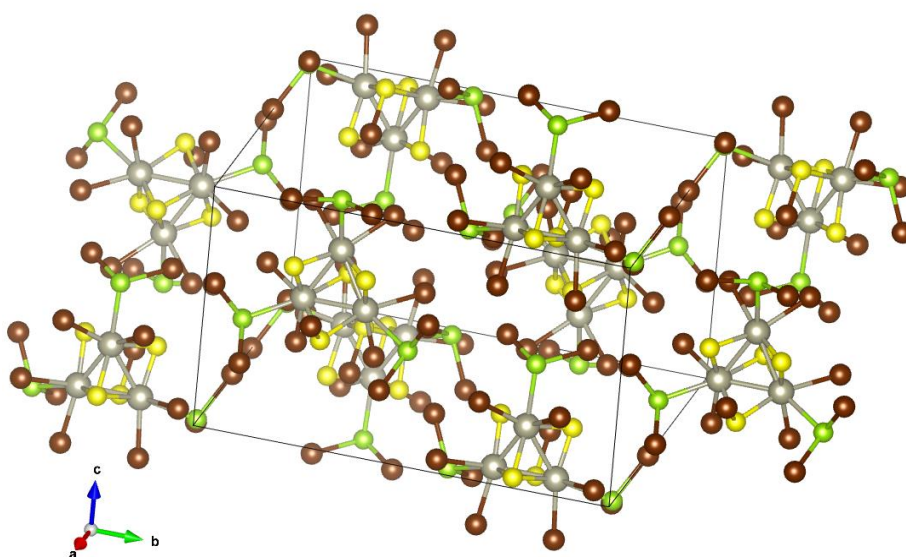


Рисунок 3.8 – Укладка молекул комплексу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ у кристалі

Таблиця 3.9 – Основні кристалографічні дані комплексу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

Параметри	Значення
Z	4
Просторова група	$Pnma$
$a, \text{Å}$	14.0301(4)
$b, \text{Å}$	17.7909(4)
$c, \text{Å}$	10.8596(3)

Таблиця 3.10 – Атомні координати та ізотропні або еквівалентні параметри ізотропного зміщення (Å^2) для $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Re1	0.21474 (19)	0.17588 (16)	0.0557 (3)	0.00633
Re2	0.1896 (3)	0.25000	0.8473 (4)	0.00633
Se1	0.2886 (4)	0.0538 (3)	0.1450 (6)	0.01267
Se2	0.2346 (6)	0.25000	0.6168 (7)	0.01267
S1	0.2004 (8)	0.6640 (8)	0.3862 (9)	0.01900
S2	0.0864 (7)	0.25000	0.0095 (11)	0.01900
S3	0.3270 (6)	0.25000	0.1440 (11)	0.01900
Br1	0.0883 (5)	0.1565 (4)	0.7270 (6)	0.01267
Br2	0.1080 (4)	0.0619 (3)	0.0069 (7)	0.01267
Br3	0.1354 (5)	0.0068 (4)	0.4810 (6)	0.01267
Br4	0.1525 (4)	0.6537 (4)	0.0825 (6)	0.01267
Br5	0.1634 (5)	0.1563 (4)	0.2763 (5)	0.01267
Br6	0.4324 (5)	0.0815 (4)	0.2457 (8)	0.01267
Br7	0.4657 (6)	0.25000	0.0195 (9)	0.01267

Без урахування зв'язків $\text{Re(V)}\text{--Re(V)}$ координаційні поліедри атомів ренію перебувають у формі трьох викривлених октаедрів $\text{Re}[\text{S}_3\text{Br}_2(\text{SeBr}_2)]$. Середня відстань (Re--Re) (2.655 Å) у комплексі дещо довша (табл. 3.11) за розраховане значення довжини для простого зв'язку (Re--Re) (2.609 Å), внаслідок великого розміру навколишніх лігандів, що також характерно і для шестиядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію [101]. Однак ця відстань коротша, ніж у триядерних кластерних халькогенгалогенідах складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ ($2.692\text{--}2.755 \text{ Å}$, див. табл. 3.8). Якщо у комплексах $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ зв'язки $\text{Re--}\mu_3\text{-Chal}$ є найкоротшими серед усіх зв'язків (Re--Chal), то у новому триядерному халькогенгалогеніді $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ вони найдовші (табл. 3.11 і рис. 3.7). Середня відстань (Re--Br) (2.553 Å) у комплексі $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

співпадає із такими самими у кластерах $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ і $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ (2.54 і 2.45-2.63 Å відповідно).

Таблиця 3.11 – Основні довжини зв'язків у молекулі триядерного кластерного селеносульфідобромиду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_4\text{S}_3\text{Br}_{13}$

Зв'язок	δ (Å)	Зв'язок	δ (Å)	Зв'язок	δ (Å)
Re1–Re1	2.637	Re1–Se1	2.595	Re2–Se2	2.596
Re1–Re1	2.640	Re1–Se1	2.619	Re2–Br1	2.548
Re1–Re2	2.643	Re1–Br2	2.560	Re2–Br1	2.562
Re1–Re2	2.703	Re1–Br2	2.576	Se1–Br3	2.339
Re1–S1	2.202	Re1–Br5	2.526	Se1–Br3	2.365
Re1–S1	2.212	Re1–Br5	2.548	Se1–Br6	2.347
Re1–S2	2.274	Re2–S1	2.205	Se1–Br6	2.363
Re1–S2	2.288	Re2–S1	2.214	Se2–Br4	2.363
Re1–S3	2.257	Re2–S2	2.280	Se2–Br4	2.365
Re1–S3	2.267	Re2–S2	2.294	S3–Br7	2.370
		Re2–Se2	2.582	S3–Br7	2.394

Таким чином, при досить низькій, як для утворення триядерних кластерів ренію, температурі синтезу 100°C (зазвичай 200°C), у рідкому халькогенгалогенідному середовищі з надлишком халькогену вперше вдалося сформувати 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 разі 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 $\text{Re(V)}\text{--}\text{Re(V)}$.

$\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. За результатами РСА нами вперше отримано чотириядерний селеносульфідобромід ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ ізоструктурний з чотирма відомими ізольованими молекулярними чотириядерними кластерними халькогенгалогенідами ренію будови $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal}_2)_4\text{Hal}_8$ і може бути представлений як $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ (рис. 3.9) [102-104].

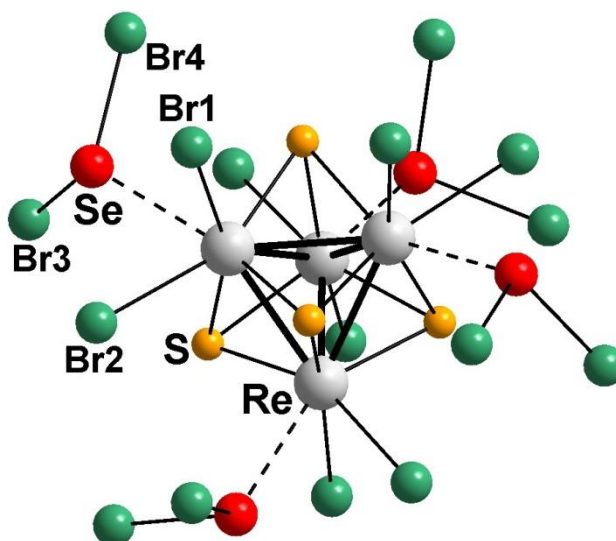


Рисунок 3.9 – Молекула $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ з виділеним тетраедром Re_4

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 $\text{Re(IV)}\text{-Re(IV)}$ 2.698 та 2.738 Å, найкоротшими у порівнянні із відомими ізоструктурними комплексами $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ (табл. 3.12). Ці зв'язки цілком порівнюювані з одинарними зв'язками $\text{Re(V)}\text{-Re(V)}$ у вище згаданих комплексах $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (2.692-2.755 Å, див. табл. 3.8) та $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ (2.637-2.703 Å, див. табл. 3.11).

Кожна трикутна грань тетраедра Re_4 координована містковими $\mu_3\text{-S}$ -лігандами з довжиною зв'язків Re-S 2.240, 2.293 та 2.332 Å, один з яких співпадає, а дві інші є коротшими відповідних довжин зв'язків у телуросульфідохлоридному комплексі $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ (табл. 1.1). Довжини зв'язків реній – кінцевий ліганд Br^- на 0.038-0.058 Å коротші, ніж аналогічні в телуробромідному комплексі $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$ (табл. 1.1). Природним виглядає збільшення на $\sim 0.25\text{Å}$ довжини координаційного зв'язку (Re-Se) в отриманому нами селеносульфідоброміді ренію порівняно з ковалентним зв'язком (Re-Se) в телуроселенідохлоридному комплексі $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ (табл. 1.1).

Таблиця 3.12 – Основні міжатомні відстані в ізоструктурних чотириядерних кластерних халькогенгалогенідах ренію.

d, Å	Re₄(μ₃-S)₄- (SeBr₂)₄Br₈	Re ₄ (μ ₃ -S) ₄ - (TeCl ₂) ₄ Cl ₈	Re ₄ (μ ₃ -Se) ₄ - (TeCl ₂) ₄ Cl ₈	Re ₄ (μ ₃ -Te) ₄ - (TeCl ₂) ₄ Cl ₈	Re ₄ (μ ₃ -Te) ₄ - (TeBr ₂) ₄ Br ₈
Re–Re	2,698(3) (2×) 2,738(3)	2,706 (2×) 2,742	2,737 (2×) 2,785	2,783 (2×) 2,843	2,774 (2×) 2,831
Re–μ ₃ -Chal	2,240(14) 2,293(11) 2,332(12)	2.332 2.346 2.349	2.433 2.437 2.449	2.600 2.602 2.613	2.585 2.592 2.605
Re–Chal	2,675(5)	2.725	2.724	2.709	2.738
Re–Hal	2,582(4) 2,587(5)	2.427 2.443	2.443 2.450	2.474 2.479	2.625 2.640

Таким чином, спостерігаються аналогії у будові сполук Re₄Se₄S₄Br₁₆ та Re₃Se₃S₄Br₁₃, які синтезовані в одному і тому ж середовищі: суміші S₂Br₂ + SeBr₂, однак, при температурах 100 і 200°C відповідно. Зв'язки (Re–Re) описано вище. Середні довжини зв'язків (Re–μ₃-S) складають 2.288Å у Re₃Se₃S₄Br₁₃ та 2.281Å у Re₄Se₄S₄Br₁₆. Довжина координаційного зв'язку (Re→Se) у триядерному комплексі складає 2.582-2.619Å, а у чотириядерному – дещо довша: 2.675 Å. Обернена залежність спостерігається для довжин зв'язку (Se–Br) у молекулах-лігандах: у чотириядерному комплексі – коротші (2.324 Å), а у триядерному – довші (2.339-2.394 Å). Однак, у цілому, комплекс Re₃Se₃S₄Br₁₃ можна віднести до структурного попередника Re₄Se₄S₄Br₁₆, так як обидва комплекси містять однакові фрагменти структури: [Re₃(μ₃-S)], по два ліганди Br⁻ і по одному ліганду SeBr₂ біля кожного з атомів ренію.

Інші детальні результати структурних досліджень вперше отриманого нами чотириядерного кластерного молекулярного комплексу Re₄(μ₃-S)₄(SeBr₂)₄Br₈ наведено у таблицях 3.13–3.15.

Таблиця 3.13 – Деталі експерименту та кристалографічні дані для $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$

Параметри	Значення
Просторова група – послідовність Вайкоффа / символ Пірсона	$I-4$ (№ 82) – $g^7 / tI56$
Структурний тип	$\text{Re}_4\text{Te}_4\text{S}_4\text{Cl}_{16}$
M_r / Z	2467.4 / 2
Параметри елементарної комірки a, c (Å)	10.96292(12), 13.22261(16)
Об'єм комірки V (Å ³)	1589.17(3)
Розрахована густина D_x (г/см ³)	5.156
Коефіцієнт поглинання μ (Cu $K\alpha$) (мм ⁻¹)	60.35
Кількість виміряних рефлексів	545
Кількість параметрів уточнення	38
Параметри профілю η_0, U, V, W	0.545(5), 0.0598(18), –0.0358(12), 0.0173(2)
Параметри асиметрії As_1, As_2	0.074(1), 0.0210(3)
Нульове значення 2θ (°)	–0.0043(4)
Фактори достовірності:	
$R_I = \Sigma I_{obs} - I_{calc} / \Sigma I_{obs} $	0.0340
$R_F = \Sigma F_{obs} - F_{calc} / \Sigma F_{obs} $	0.0297
$R_p = \Sigma y_i - y_{c,i} / \Sigma y_i$	0.0470
$R_{wp} = [\Sigma w_i y_i - y_{c,i} ^2 / \Sigma w_i y_i^2]^{1/2}$	0.0615
$R_{exp} = [n - p / \Sigma w_i y_i^2]^{1/2}$	0.0310
$\chi^2 = \{R_{wp}/R_{exp}\}^2$	3.94

Таблиця 3.14 – Правильна система точок (ПСТ), координати (x, y, z) та параметри ізотропного зміщення атомів (B_{iso}) у структурі сполуки $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Re	8g	0.02933(18)	0.11952(17)	0.42574(14)	0.64(4)
Se	8g	0.2008(4)	0.2810(5)	0.3730(3)	1.15(13)

S	8g	0.4534(13)	0.3402(9)	0.0953(8)	2.3(3)
Br1	8g	0.0469(5)	0.1494(4)	0.2326(3)	1.29(12)
Br2	8g	0.1624(4)	0.4408(4)	0.0879(4)	1.96(15)
Br3	8g	0.2272(4)	0.1198(5)	0.0165(3)	2.36(13)
Br4	8g	0.3748(4)	0.1779(3)	0.3205(3)	1.73(11)

Таблиця 3.15 – Міжатомні відстані (δ) та валентні кути (ω) у структурі сполуки $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$

Зв'язок	δ (Å)	ω (°)		ω (°)	
Re – 1S	2.240(14)	Re–Re–Re	60.48(10)	Se–Re–S	148.7(7)
Re – 1S	2.293(11)	Re–Re–Re	59.04(10)	Se–Re–S	94.0(5)
Re – 1S	2.332(12)	Re–Re–Se	109.1(2)	Se–Re–S	93.1(5)
Re – 1Br1	2.582(4)	Re–Re–S	102.2(6)	Se–Re–Br1	66.8(2)
Re – 1Br2	2.587(5)	Re–Re–S	52.0(4)	Se–Re–Br2	68.5(2)
Re – 1Se	2.675(5)	Re–Re–S	53.0(4)	S–Re–S	105.5(8)
Re – 1Re	2.698(3)	Re–Re–Br1	139.3(2)	S–Re–S	105.9(9)
Re – 2Re	2.738(3)	Re–Re–Br2	137.4(2)	S–Re–Br1	89.5(6)
Se – 1Br4	2.323(6)	Re–Re–Re	60.48(10)	S–Re–Br2	88.5(5)
		Re–Re–Se	144.1(3)	S–Re–S	102.5(7)
		Re–Re–S	55.4(4)	S–Re–Br1	159.5(6)
		Re–Re–S	101.9(5)	S–Re–Br2	85.5(5)
		Re–Re–S	52.3(4)	S–Re–Br1	86.3(5)
		Re–Re–Br1	98.11(19)	S–Re–Br2	160.7(6)
Se – 1Br3	2.325(6)	Re–Re–Br2	143.9(2)	Br1–Re–Br2	80.9(2)
		Re–Re–Se	147.7(2)	Re–Se–Br3	109.6(3)
		Re–Re–S	53.7(4)	Re–Se–Br4	109.4(3)
		Re–Re–S	54.4(4)	Br3–Se–Br4	101.1(3)
		Re–Re–S	99.7(5)	Re–S–Re	72.6(4)
		Re–Re–Br1	143.1(2)	Re–S–Re	72.3(4)
		Re–Re–Br2	99.2(2)	Re–S–Re	74.3(4)

Таким чином, знизивши температуру синтезу до 200°C, на відміну від твердофазних взаємодій при 350–550°C, вперше у рідкому халькогенгалогенідному середовищі з надлишком халькогену у складі

халькогенгалогеніду $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ нам вдалося сформувати чотириядерне кластерне кубанове реній-халькогенідне ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4]$. Скоріш за все, це стало можливим через те, що вже за 100°C в тому ж середовищі формується його структурний попередник – триядерний кластерний халькогенгалогенід $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, в якому є готові структурні блоки для утворення комплексу $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$, а саме: $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^{7+}$. При цьому реній електронної конфігурації $5d^0$ в оксиді Re_2O_7 відновлюється до чотиривалентного стану $5d^3$ з утворенням одинарних зв'язків $\text{Re(IV)}\text{--}\text{Re(IV)}$.

3.3. Особливості електронної будови синтезованих сполук ренію

Електронну будову синтезованих халькогенгалогенідів ренію вивчали на прикладі моноядерного сульфідохлориду ReSCl_3 , триядерного $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та чотириядерного $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ селеносульфідобромідів ренію.

ReSCl_3 . З метою вивчення залежності між кристалічною та електронною структурою, перш за все, було розраховано електронну густину станів (ЕГС). На рис. 3.10 наведені повна ЕГС та парціальна ЕГС станів $5d$ Re, $3p$ S та Cl, які є переважаючими станами в енергетичному інтервалі, показаному на малюнку.

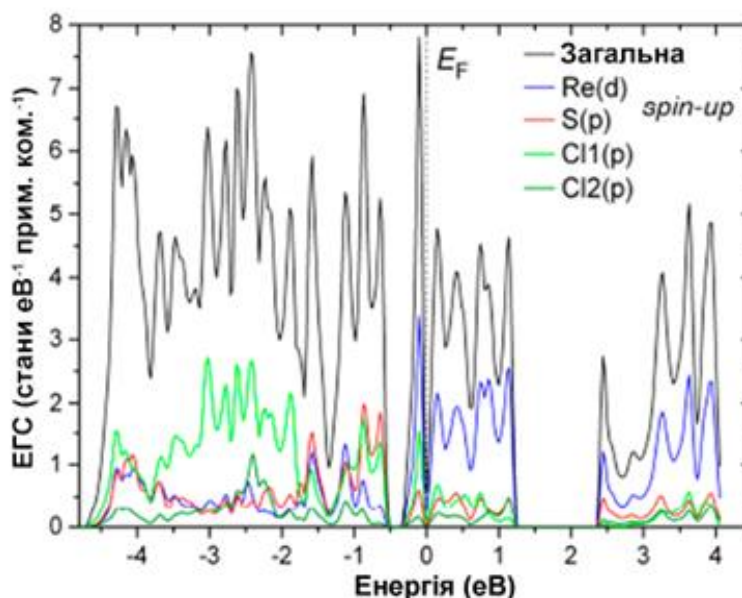


Рис. 3.10 – Повна і орбітально-проектвана густина станів ЕГС ReSCl_3 для примітивної елементарної комірки (10 атомів). Нуль шкали енергії

відповідає розрахованому положенню рівня Фермі (E_F). Внаслідок практично повної симетричності підсистем електронів зі спіном «вгору» і зі спіном «донизу», криві ЕГС показані тільки для електронних спінів, орієнтованих «вгору».

Розрахунки ЕГС свідчать про металічний характер ReSCl_3 . Основний внесок у піки валентної зони та зони провідності поблизу рівня Фермі (E_F) вносять $5d$ -орбіталі Re, які є гібридизованими з $3p$ -орбіталами від атомів хлору та сірки, в той час як піки біля дна валентної зони показують, в основному, внески від $3p$ -орбіталей атомів хлору та сірки.

З ЕГС за E_f ($N(E_f) = 1,22$ станів/(примітивна комірка, eV)) можна вивести коефіцієнт електронної теплоємності Зоммерфельда ($\gamma = 1,44$ мДж / K^2 моль Re), який близький до значення $2,3$ мДж / K^2 моль для чистого ренію. Можна відмітити, що графіки ЕГС, отримані за допомогою підходу LSDA + U з ефективним кулонівським потенціалом відштовхування $U = 2,8$ eV для $5d$ -електронів Re, майже ідентичні поблизу E_f вище згаданим, однак $N(E_f) = 0,74$ станів / (примітивна комірка, eV) дещо менша.

З урахуванням складових елементів у ReSCl_3 та у споріднених сполуках були визначені подібні металеві характеристики, наприклад для всіх тетрагалогенідів технецію [105] і для гіпотетичних недеформованих структур TcS_2 , ReS_2 та ReSe_2 [106]. ReSe_2 , який кристалізується у викривленій кристалічній структурі 1T, є прямозонним напівпровідником [106, 107]. Однак, легування хлором приводить до зміщення рівня Фермі до дна зони провідності, що свідчить про легування донорною домішкою (n -тип) [108]. Для ReS_2 з гіпотетично невикривленою структурою 3R (типу CdCl_2) і відстанями (Re-Re) $3,20$ Å (тобто без утворення зв'язків метал-метал) було зроблено висновок [106], що висока ЕГС на рівні Фермі у поєднанні з електрон-фононними взаємодіями пояснює нестійкість цієї структури. Утворення зв'язків (Re-Re) знижує повну енергію системи, і стійка спотворена структура 1T проявляє напівпровідникові властивості [107].

Отже, можна припустити, що структура ReSCl_3 з відносно високою ЕГС за E_f , але із слабкими взаємодіями метал-метал, знаходиться на межі стійкості.

На наступному етапі було охарактеризовано утворення хімічних зв'язків у реальному просторі у ReSCl_3 . Результатом інтегрування електронної густини по резервуарам QTAIM (квантова теорія атомів у молекулах, яка запропонована Байдером) [109] стали наступні електронні заселеності: Re:73,45e, S: 16,41e, Cl1: 17,39e, Cl2: 17,36e та ефективні атомні заряди $\text{Re}^{+1,55}\text{S}^{-0,41}(\text{Cl1}^{-0,39})_2\text{Cl2}^{-0,36}$. Розподіл індикатора локалізованості електронів (ELI-D, γ) уздовж ланцюжка (рис. 3.11) показує чітко виражені сферичні оболонки високого ELI-D навколо більш електронегативного з атомів S та Cl, візуалізуючи поляризацію електронної густини між сірою / хлором і ренієм у напрямку до атомів S / Cl. Підвищені значення ELI-D чітко видно між парами ренію з короткою відстанню (Re-Re), що підтверджує наявність слабких взаємодій метал-метал.

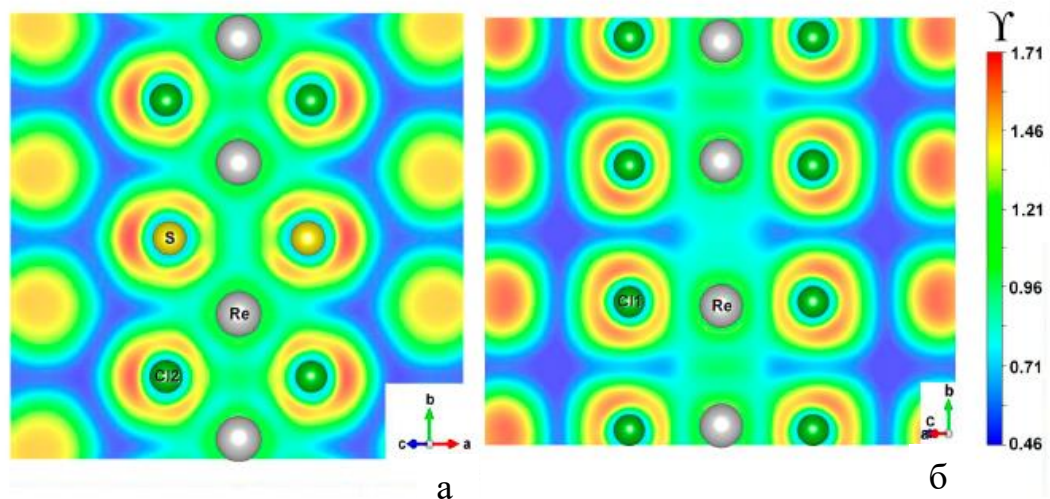


Рисунок 3.11 – Індикатор локалізованості електронів (ELI-D, γ) у ReSCl_3 . Розподіл ELI-D у площинах ґратки: а) місткові зв'язки (Re-S-Re) та $(\text{Re}-\text{Cl}_2-\text{Re})$; б) (Re-Cl1)

Кількісні дані для утворення хімічних зв'язків у ReSCl_3 , отримані у результаті топологічного аналізу, наведено у табл. 3.16 і на рис.3.12

Таблиця 3.16 – Чисельний аналіз топології ELI-D для ReSCl_3

Атоми та атомні заряди: QTAIM/ELIBON		Обрані резервуари ELI-D	Заселеність резервуарів q/e^-	Індекс полярності зв'язку ρ , відсоток переважного вкладу
Re	+1.55 / +3.40	ядро	57.56	0.01
		передостання оболонка	13.83	
		Re-Re дисинаптичний резервуар (DB)	0.412	
S	-0.41 / -1.20	ядро	10.07	0.56, 78.0% S 0.57, 78.6% S
		неподілена пара (LP)	1.6	
		LP	1.95	
		S-Re	1.77	
		S-Re	1.81	
Cl1	-0.39 / -0.68	ядро	10.07	0.58, 78.9% Cl
		LP	3.16	
		LP	3.54	
		Cl1-Re DB	0.91	
Cl2	-0.36 / -0.84	ядро	10.07	0.64, 82.1% Cl 0.64, 82.2% Cl
		LP	2.78	
		LP	2.87	
		Cl2-Re DB	1.06	
		Cl2-Re DB	1.06	

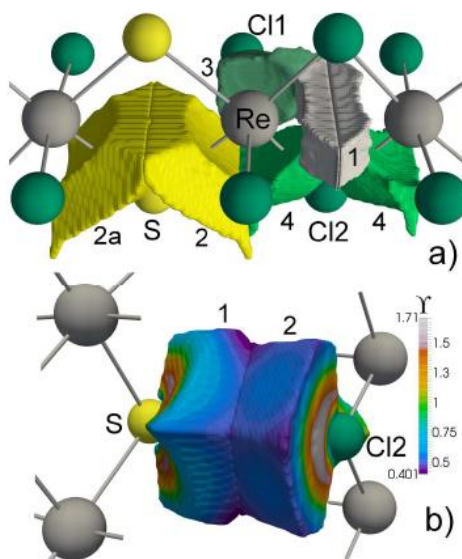


Рисунок 3.12 – Резервуари ELI-D для ReSCl_3 . а) Дисинаптичні резервуари та їх заселеність: 1. Re-Re (0,412 e); 2. два S-Re (1,81e и 1,77e); 3. Cl1-Re (0,91e); 4. два Cl2-Re (1,06 e). б) Орієнтація двох моносинаптичних

резервуарів, що показують взаємодію між ланцюжками: 1. S неподілена пара (1,60 e); 2. Cl2 неподілена пара (2,78 e).

Інтегрування електронної густини по резервуарам ELI-D і віднімання чисел електронів для нейтральних атомів дозволяють отримати так званий баланс, що базується на ELI ступенів окиснення (ELIBON) [110]: $\text{Re}^{+3,40} - \text{S}^{-1,20} [\text{Cl1}^{-0,68}]_2 \text{Cl2}^{-0,84}$. Зв'язки (Re-S) та (Re-Cl) є полярними ковалентним зв'язками, на що вказує значення близько 0,6 показника полярності зв'язків [111], у той час як слабкий зв'язок (Re-Re) (0,206 e на Re) є неполярним. Зв'язок (Re-S) має характер майже одинарного зв'язку, який утворюють у середньому 0,9 пари зв'язуючих електронів, і який поляризований у напрямку до атому S з полярністю 0,57. Характер зв'язку (Re-Cl1) близький до іонного: тільки 0,455 пари зв'язуючих електронів утворюють частково одинарний зв'язок, і два моносинаптичних резервуари (неподілені пари) мають збільшену заселеність (6,7 e). Хоча містковий атом Cl2 має майже заповнену третю оболонку (17,84 e), характер двох зв'язків (Cl2-Re) у значній мірі є полярним ковалентним: дві пари зв'язуючих електронів (по 1,06e на пару) утворюють два частково одинарних зв'язки, які сильно поляризовані у напрямку до атому Cl2 з полярністю 0,64. Взаємодія між ланцюжками у ReSCl_3 внаслідок дисперсійних сил зображено на прикладі місткових атомів Cl2 та S (рис. 3.12 б). Резервуари ELI-D 1 та 2 відповідають «зв'язкам» (S-Cl2) та (Cl2-S).

Аттрактор ELI-D номер 1 розташований на відстані 0,94 Å від S та 2,78 Å від Cl2 з високою ексцентричністю (відстань, яка перпендикулярна до лінії S-Cl2) 0,5 Å. Аттрактор ELI-D номер 2 розташований на відстані 0,85 Å від Cl2 та 2,78 Å від S з ексцентричністю 0,34 Å. Перетин резервуара ELI-D номер 1 резервуарами електронної густини (QTAIM) та інтегрування електронної густини за отриманим резервуаром, що перетинається, показують, що S вносить 99,6% вклад у заряд у резервуарі номер 1 «зв'язку» (Cl2-S) ELI-D. У випадку «зв'язку» (Cl2-S) така ж методика дозволила

встановити майже 100% внесок Cl2 у заряд у резервуарі номер 2 ELI-D (Cl2–S). Ці резервуари ELI-D є моносинаптичними і описують неподілені пари S та Cl2 із заселеністю 1,6 та 2,78e відповідно.

Re₃Se₃S₄Br₁₃. Для цієї сполуки, у зв'язку з відносною складністю її кристалічної структури, було проведено комплексну розшифровку і уточнення кристалічної структури. На основі координат атомів, отриманих після розшифровки, квантово-хімічними методами було проведено оптимізацію молекули, а потім оптимізовані відстані було «м'яко» зафіксовано у процесі уточнення кристалічної структури методом Рітвельда (рис. 3.7). На другому етапі було проведено аналіз хімічних зв'язків на основі результатів квантово-хімічних розрахунків. Інтегруванням електронної густини по резервуарам QTAİM вдалося розрахувати ефективні заряди атомів [Re^{+1,23}]₃[Se^{+0,47}]₃[S^{-0,33}]₄[Br^{-0,29}]₁₃. Інтегрування електронної густини по резервуарам ELI-D і віднімання чисел електронів для нейтральних атомів дозволяють отримати так званий баланс ступенів окиснення, що базується на ELI (ELIBON) [17]: [Re^{+3,12}]₃[Se^{+1,38}]₃[S^{-1,20}]₄[Br^{-0,67}]₁₃. Зв'язки (S-Re), (Br-Re) та (Br-Se) є полярними ковалентними зв'язками, у той час як слабкі зв'язки (Re-Re) (0,510 та 0,503e для двох дисинаптичних резервуарів (Re1–Re2) та 0,746e та для дисинаптичних резервуарів (Re1–Re1) є неполярними ковалентними зв'язками метал-метал. «Зв'язок» (Br7–S3) є повністю іонним зв'язком: перетин резервуару ELI-D резервуарами електронної густини (QTAİM) та подальше інтегрування електронної густини показують 100% внесок атома Br7, однак заряд Br7 дорівнює –0,2 у порівнянні з ідеальним Br⁻¹.

Re₄Se₄S₄Br₁₆. Відповідно до розрахунків густини станів (рис. 3.13) сполука Re₄Se₄S₄Br₁₆ є напівпровідником.

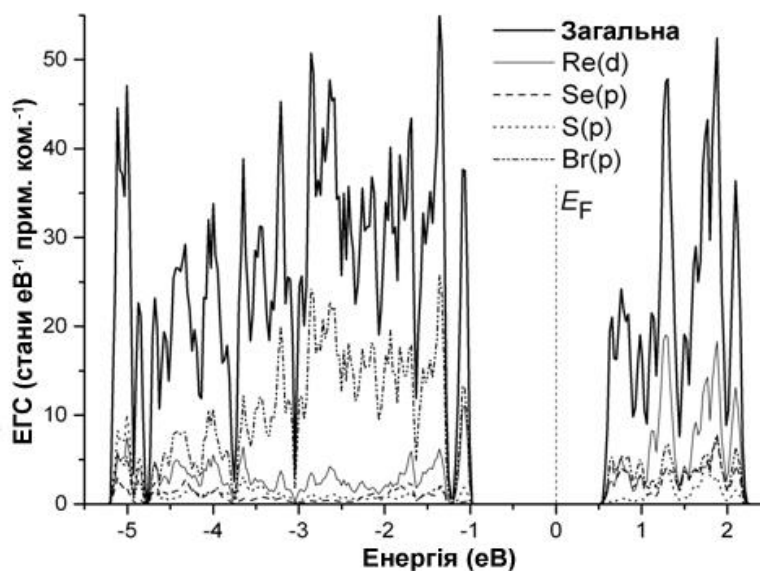


Рисунок 3.13 – Повна та орбітально-проектвана ЕГС $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ для примітивної елементарної комірки

Рівень Фермі розташований ближче до дна зони провідності, а ширина забороненої зони складає 1,47 еВ, що відповідає довжині фотона $\lambda = 844$ нм і сірувато-чорному кольору сполуки. Для наведеного інтервалу енергій домінуючий внесок у загальну густину станів у валентній зоні надають $4p$ -електрони бром, що гібридизовані з $5d$ -елекtrонами ренію та $4p$ -елекtrонами селену, а в області -5 еВ – $3p$ -елекtrони сірки, які гібридизовані з $5d$ -елекtrонами ренію, у той час як у зоні провідності переважною є $5d$ -зона ренію.

Перший етап розгляду хімічного зв'язку у реальному просторі проводили за допомогою топологічного аналізу електронної густини відповідно до квантової теорії атомів у молекулах (QTAİM) [112], використовуючи програму DGrid [113, 114]. Інтегрування електронної густини по QTAİM-просторам дозволило отримати заселеність електронів і відповідні ефективні заряди на атомах: $\text{Re}^{+1,2}\text{Se}^{+0,5}\text{S}^{-0,3}[\text{Br}^{-0,35}]_4$, що добре узгоджується з електронегативністю елементів. Характер зв'язків метал-метал у $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ у цілому подібний до такого у сполуці $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4$ з кластером $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ [115]. Якщо припустити нейтральність чотирьох лігандів SeBr_2 та іонної моделі для $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4\text{Br}_8$ можна вважати, що чотири атоми ренію віддають 16 електронів на утворення зв'язків з лігандами S та

Br, а 12 електронів, що залишилися у кластері Re_4 утворюють одинарні зв'язки (Re–Re) (по два електрони на шість ребер тетраедра).

3.4. ІЧ-спектроскопія та спектроскопія КРС

Для встановлення фрагментів структури синтезованих рентгеноаморфних халькогенгалогенідів ренію, записані та віднесені інфрачервоні спектри і спектри комбінаційного розсіювання світла. Комплексне використання цих методів дозволило дати більш повну характеристику отриманих сполук, встановити наявність тих, чи інших зв'язків і, таким чином, зробити висновки про їх будову. Характер спектрів досліджуваних сполук складний. Це обумовлено складом халькогенгалогенідів ренію, іноді – їх низькою симетрією. Ця їх особливість не дозволила провести повноцінний теоретико-груповий аналіз, тому віднесення ІЧ-смуг та КР-ліній виконано порівнянням експериментальних та літературних даних з використанням фрагментарного підходу. Однак і тут виникли певні труднощі, оскільки віднесення ліній та смуг поглинання у ряді сполук може супроводжуватися перекриттям областей частот коливань зв'язків різних структурних груп. Спектри записані в однакових умовах, що дозволило відстежити зміну інтенсивностей смуг поглинання і використовувати отримані дані для їх інтерпретації. Виходячи з умов синтезу і складу продуктів, що утворюються, можна припускати наявність у спектрах смуг поглинання та ліній комбінаційного розсіювання валентних коливань зв'язків $\nu(Re-Hal)$, $\nu(Re-Chal)$, $\nu(Chal-Hal)$, $\nu(Chal-Chal)$, а також ряду деформаційних коливань: $\delta(Hal-Chal-Hal)$, $\delta(Hal-Re-Hal)$, $\delta(Chal-Chal-Hal)$.

Оскільки дані методи спектроскопічного дослідження взаємодоповнюючі, отримані результати в даному підрозділі будуть обговорюватися спільно, в контексті кожної сполуки. Такий підхід сприяє комплексному вирішенню завдання інтерпретації отриманих спектрів.

Як було відзначено, у зв'язку з перекриванням областей поглинання у деяких сполуках, яким можуть відповідати частоти коливання різних зв'язків, неможливо повноцінно інтерпретувати отримані результати.

Спектр КРС записаний для сульфідохлориду ренію ReSCl_3 представлено на рис. 3.14. До валентних коливань зв'язків (Re–Cl) віднесено слабкі лінії (сл) 312, 317 та 325 см^{-1} [116], а лінії 110_{сл}, середні (сер) 126, 143, сильні (с) 169 та 199 см^{-1} із слабкими обертоновими лініями при 255, 285 та 401 см^{-1} – до деформаційних коливань зв'язків (Cl–Re–Cl) (рис. 3.14) [117]. Слабкі лінії 230, 270 та 278 см^{-1} віднесені до деформаційних коливань зв'язків (S–Re–S), а лінії 359_с, 378_{сл}, 387_{сл}, 415_{сл}, 444_{сл} та 463_с см^{-1} – до валентних коливань зв'язків (Re–S) (рис. 3.14) [118].

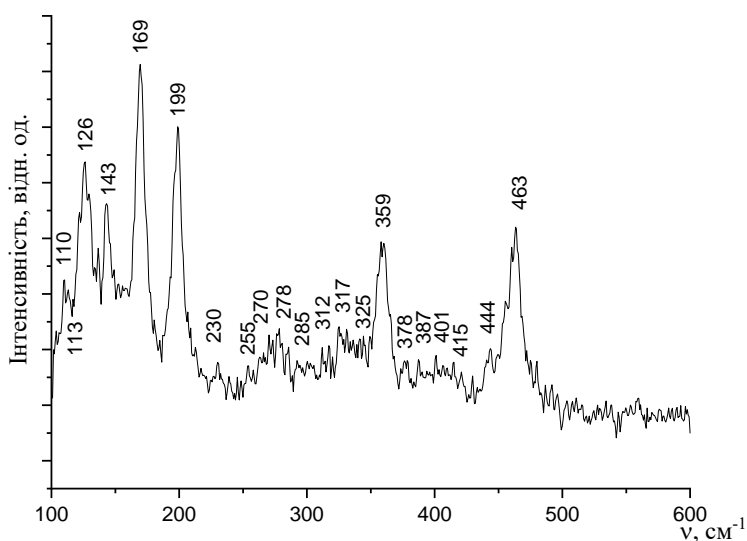


Рисунок 3.14 – Спектр КРС сульфідохлориду ренію ReSCl_3 .

Шляхом поєднання запропонованих кореляцій [117] між експериментальними частотами і силовими постійними для зв'язків метал-метал з емпіричними співвідношеннями [119, 120] між довжинами зв'язків та силовими сталими було розраховано значення $\nu = 111,9 \text{ см}^{-1}$ для слабого коливання (Re–Re), яке може бути пов'язане зі слабкою експериментальної лінією при 113 см^{-1} (за даними розрахунків).

Для сполуки Se_4ReCl_6 було записано спектри ІЧ та КРС (рис. 3.15, рис. 3.16). У спектрі КРС валентним коливанням зв'язків (Se–Se) у кільцевому

катіоні Se_4^{2+} відповідають дуже сильна (дс) 237 та $256_{\text{с}}$ см^{-1} лінії, а деформаційним – слабкі лінії 104 , 120 , 143 см^{-1} у спектрі КРС та слабкі смуги 104 , 122 , 141 см^{-1} у спектрі ІЧ [121]. Слабкі лінії при 299 , 305 , 311 та 328 см^{-1} згідно [116] та сильна лінія 345 см^{-1} у спектрі КРС відповідають валентним коливанням ($\text{Re}-\text{Cl}$) в октаедричному аніоні $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, а деформаційним – слабкі лінії 160 та 188 см^{-1} у спектрі КРС та $164_{\text{с}}$ і $183_{\text{сер}}$ см^{-1} в ІЧ-спектрі [117]. У сильній та дуже широкій смузі ІЧ спектра із максимумом при 289 см^{-1} наклалися валентні коливання ($\text{Se}-\text{Se}$) та ($\text{Re}-\text{Cl}$), а смуги $59_{\text{с}}$ та $89_{\text{сер}}$ см^{-1} ми віднесли до торсійних коливань у катіоні Se_4^{2+} [122].

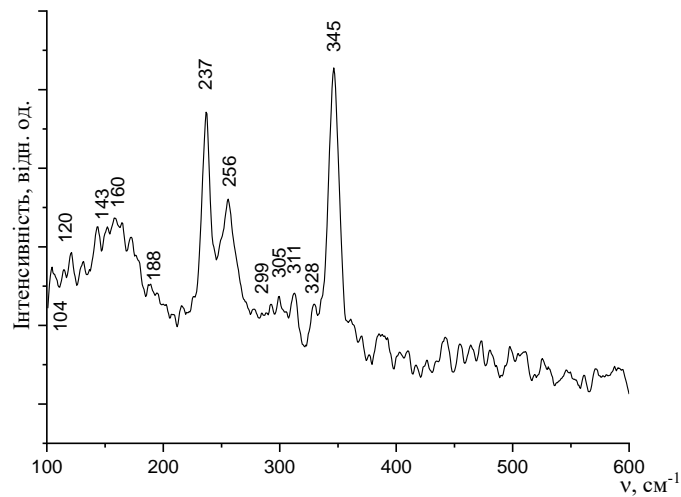


Рисунок 3.15 – Спектр КРС селенохлориду ренію ReSe_4Cl_6

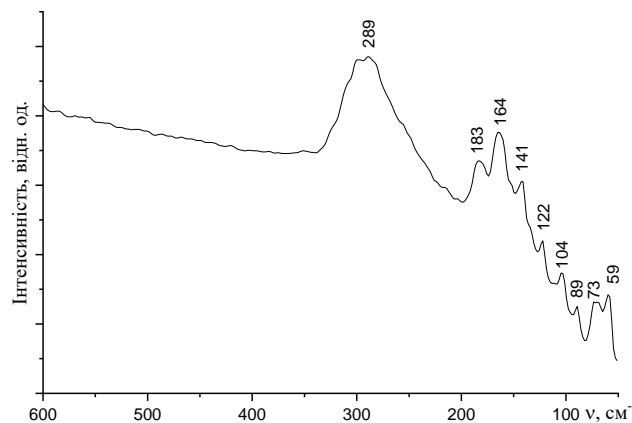


Рисунок 3.16 – ІЧ-спектр селенохлориду ренію ReSe_4Cl_6

Через подібність структури та невеликі відмінності у складі триядерних кластерних халькогенхлоридів $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ та $\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$ спостерігається повна

подібність їх ІЧ та КРС спектрів (рис. 3.17, рис. 3.18). У спектрі КРС до валентних коливань зв'язків (Re–Re) віднесена інтенсивна лінія в області 180 см^{-1} [117]; до валентних коливань зв'язків (Re–Cl) віднесені середні лінії 280 , 287 , 296 , 314 та 320 см^{-1} (рис. 3.17) [116]; лінії $101_{\text{сер}}$, $115_{\text{сер}}$, $127_{\text{с}}$, $145_{\text{с}}$, $160_{\text{с}}$ см^{-1} віднесені до деформаційних коливань зв'язків (Cl–Re–Cl) (рис. 3.17) [117]. Валентним коливанням зв'язків (S–S) фрагментів $\mu\text{-S}_2^{2-}$ відповідають дуже сильна лінія 540 см^{-1} з плечима (μ) 532 та 525 см^{-1} і середні лінії 460 та 403 см^{-1} (рис. 3.17) [117, 123]. Лінії $345_{\text{с}}$, $354_{\text{с}}$, $388_{\text{сер}}$, $390_{\text{сер}}$ см^{-1} віднесені до валентних коливань зв'язків (Re–S), а дві сильні лінії 216 та 244 см^{-1} – до деформаційних коливань цих зв'язків (рис. 3.17).

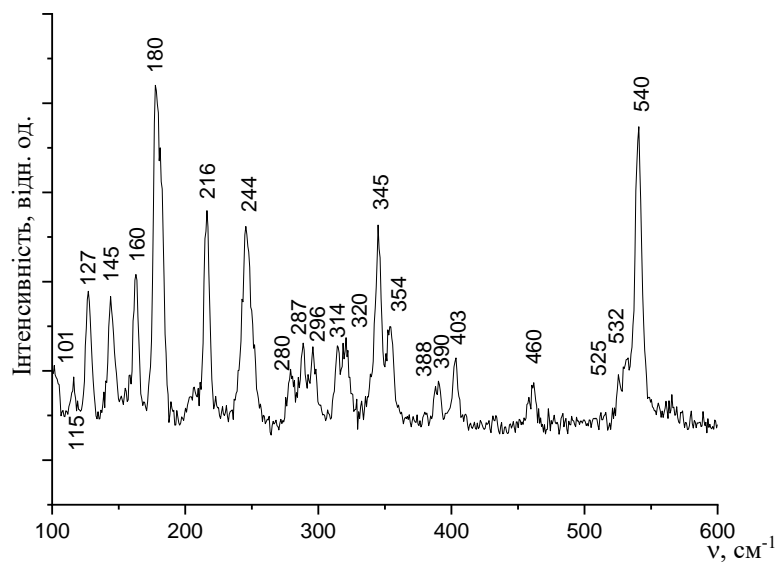


Рисунок 3.17 – Спектр КРС сульфідохлориду ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$.

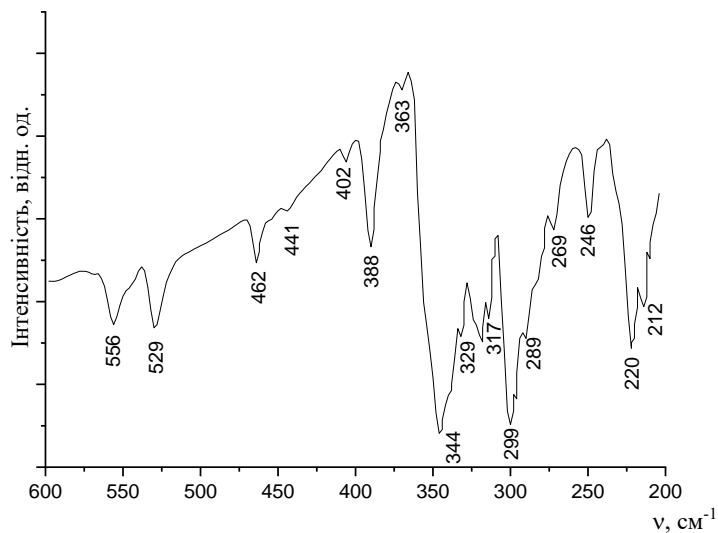


Рисунок 3.18 – ІЧ-спектр сульфідохлориду ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$.

В ІЧ-спектрах кластерів $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ та $\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$ (рис. 3.18) смуги поглинання $289_{\text{пл}}$, $299_{\text{дс}}$, $311_{\text{сер}}$, та $317_{\text{сер}}$ см^{-1} віднесені до валентних коливань зв'язків (Re–Cl). Смуги поглинання при $329_{\text{сер}}$, $344_{\text{дс}}$, $363_{\text{сл}}$, $388_{\text{с}}$ см^{-1} – до валентних коливань зв'язків Re–S, а дуже інтенсивні смуги 212 , 220 та 246 см^{-1} – до деформаційних коливань цих зв'язків (рис. 3.18). Смуги $556_{\text{сер}}$, $529_{\text{сер}}$, $462_{\text{сер}}$, $441_{\text{сл}}$, $402_{\text{сл}}$ см^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язків (S–S).

ІЧ-спектр триядерного кластерного тіоселенохлориду ренію $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$, що є ізоструктурним попереднім двом сполукам, має схожий характер (рис. 3.19). До валентних коливань зв'язків (Re–Cl) у ньому віднесено смуги при $286_{\text{с}}$, $304_{\text{дс}}$ см^{-1} . Валентним коливанням зв'язків (Re–S) відповідають смуги $335_{\text{дс}}$, $381_{\text{сер}}$ см^{-1} , а дуже інтенсивна широка смуга з максимумом в області 213 см^{-1} і багатьма плечима віднесені до деформаційних коливань цих зв'язків (рис. 3.19). Валентні коливання зв'язків (S–S) проявляються при $546_{\text{сл}}$, $464_{\text{сер}}$ та $443_{\text{сл}}$ см^{-1} . Смуга поглинання при $265_{\text{с}}$ см^{-1} відповідає валентним коливанням зв'язків (Re–Se), а смуга при $364_{\text{сер}}$ см^{-1} – зв'язкам (S–Se) (рис. 3.19).

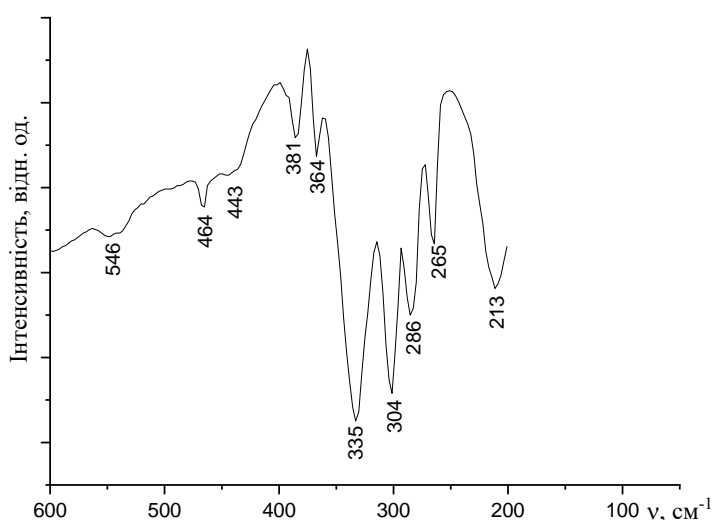


Рисунок 3.19 – ІЧ-спектр селеносульфідохлориду ренію $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$

Інтерпретуючи спектр КРС триядерного кластерного селенохлориду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ (рис. 3.20), лінію $185_{\text{сер}}$ см^{-1} віднесено до валентних коливань

зв'язків (Re–Re). Валентним коливанням зв'язків (Re–Cl) відповідає лінія $350_{\text{сер}} \text{ см}^{-1}$. Дуже сильні лінії 300 та 310, а також область $240\text{--}250_{\text{сер}} \text{ см}^{-1}$, віднесені до валентних коливань зв'язків Se–Se в місткових лігандах $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ (рис. 3.20) [124, 126]. Валентним коливанням зв'язків Re–Se у кластері відповідає область $280\text{--}290_{\text{сл}} \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.20) [124].

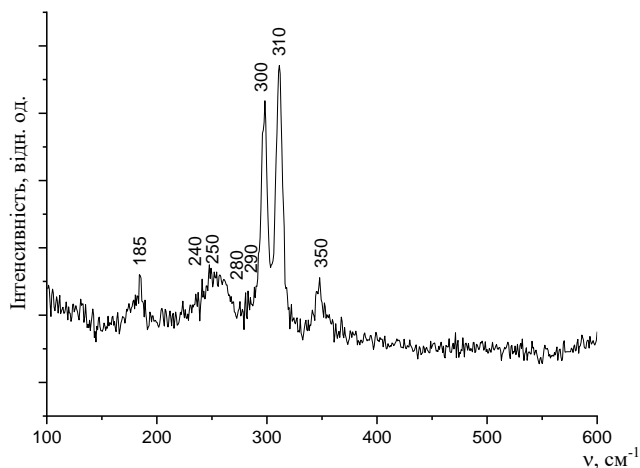


Рисунок 3.20 – Спектр КРС селенохлориду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$

Для сполуки $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ записані ІЧ-спектри та спектри КРС. До валентних коливань зв'язків (Re–Re) віднесено інтенсивну лінію 170 см^{-1} [123] у спектрі КРС та сильну смугу 190 з плечем 171 см^{-1} у спектрі ІЧ (рис. 3.21, рис. 3.22).

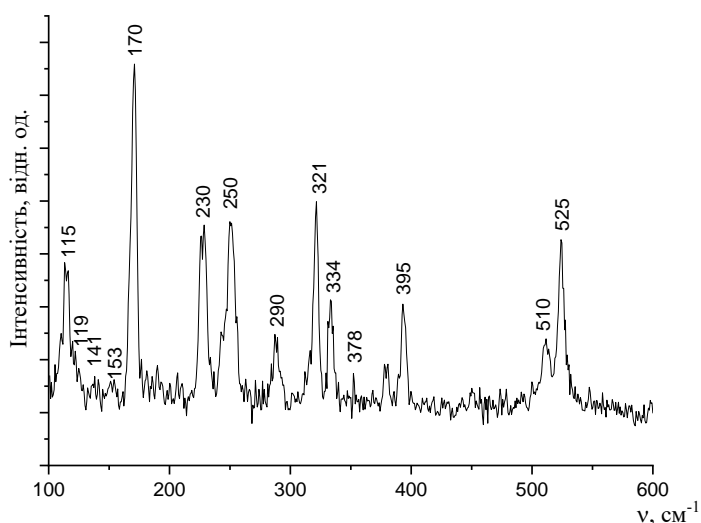


Рисунок 3.21– Спектр КРС сульфідобромиду ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$

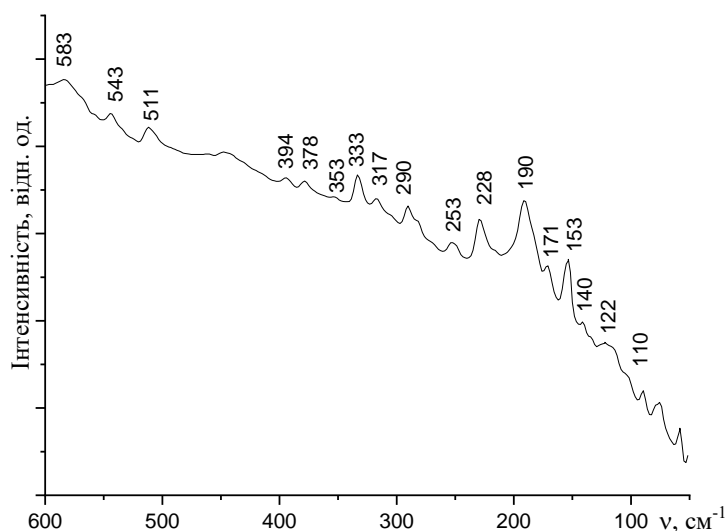


Рисунок 3.22 – ІЧ-спектр сульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$

Валентним коливанням зв'язків ($\text{Re}-\text{Br}$) відповідають лінії $230_{\text{с}}$ та $250_{\text{с}}$ cm^{-1} (КРС) і смуги поглинання $228_{\text{с}}$ та $253_{\text{с}}$ cm^{-1} (ІЧ), а лінії $115_{\text{с}}$, $119_{\text{пл}}$, $141_{\text{сл}}$, $153_{\text{сл}}$ (КРС) і смуги $110_{\text{пл}}$, $122_{\text{сл}}$, $140_{\text{сл}}$, $153_{\text{с}}$ (ІЧ) cm^{-1} – деформаційним коливанням цих зв'язків (рис. 3.21, рис. 3.22). Валентні коливання зв'язків ($\text{S}-\text{S}$) фрагментів $\mu\text{-S}_2^{2-}$, як і в ізоструктурних комплексах $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$ та $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$, чітко прослідковуються в області $525_{\text{с}}$, $510_{\text{сер}}$ (КРС) та $583_{\text{пл}}$, $543_{\text{сл}}$, $511_{\text{сл}}$ cm^{-1} (ІЧ) (рис. 3.21, рис. 3.22) [124-125]. Лінії в області $290_{\text{сер}}$, $321_{\text{с}}$, $334_{\text{сер}}$, $378_{\text{сл}}$, $395_{\text{сер}}$ (КРС) та смуги в області $290_{\text{сер}}$, $317_{\text{сл}}$, $333_{\text{с}}$, $353_{\text{пл}}$, $378_{\text{сл}}$, $394_{\text{сл}}$ (ІЧ) cm^{-1} однозначно відносяться до валентних коливань зв'язків ($\text{Re}-\text{S}$) (табл. 3.17, рис. 3.21, рис. 3.22).

Для ізоструктурного селенового аналога $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ також інтерпретовані обидва спектри (рис. 3.23, 3.24). Лінію середньої інтенсивності 187 cm^{-1} у спектрі КРС та сильну лінію 180 cm^{-1} у спектрі ІЧ віднесено нами до валентних коливань зв'язків ($\text{Re}-\text{Re}$). Валентним коливанням зв'язків ($\text{Re}-\text{Br}$) відповідають лінії $194_{\text{сл}}$, $202_{\text{сер}}$, $220_{\text{дс}}$ cm^{-1} (КРС) та смуги поглинання $192_{\text{с}}$, $200_{\text{пл}}$ та $226_{\text{с}}$ cm^{-1} (ІЧ), а лінії $114_{\text{дс}}$, $139_{\text{с}}$, $164_{\text{с}}$ (КРС) та смуги $111_{\text{с}}$, $140_{\text{дс}}$, $165_{\text{пл}}$ (ІЧ) cm^{-1} – деформаційним коливанням цих же зв'язків (рис. 3.23, рис. 3.24). Лінії $303_{\text{сер}}$ та $320_{\text{дс}}$ (КРС) і смуги $320_{\text{пл}}$ та $330_{\text{сер}}$ (ІЧ) cm^{-1} віднесені до коливань зв'язків ($\text{Se}-\text{Se}$) у місткових лігандах $\mu\text{-Se}_2^{2-}$. Валентні коливання

зв'язків (Re–Se) у кластері зафіксовано при 234_c, 258_c (КРС) та 234_c, 248_{пл} (ІЧ) см⁻¹.

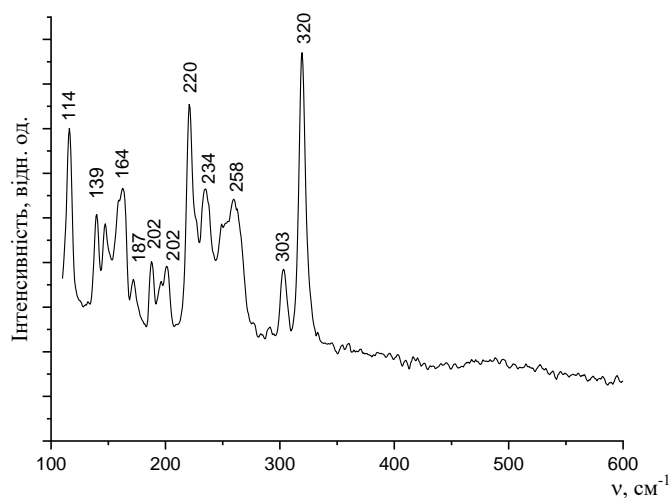


Рисунок 3.23 – Спектр КРС селеноброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$

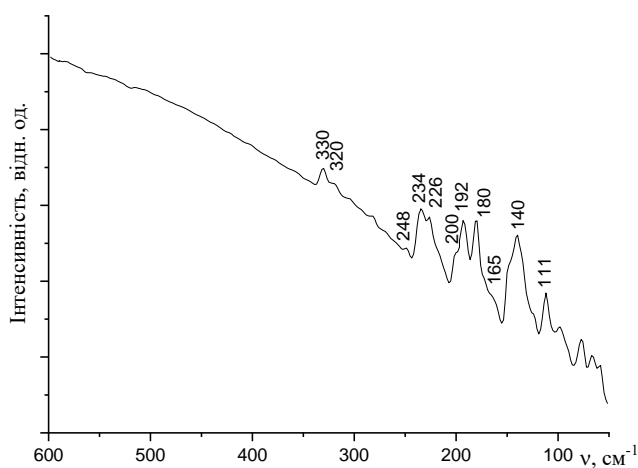


Рисунок 3.24 – ІЧ-спектр селеноброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$

У КРС та ІЧ спектрах триядерного кластерного селеносульфідоброміду ренію складу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та дещо відмінної структури $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$, ніж вищезгадані триядерні кластерні халькогенгалогеніди ренію загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ та будови $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$, у зв'язку із відсутністю лігандів $\mu\text{-S}_2^{2-}$ немає ліній та смуг, які відповідають коливанням зв'язків (S–S). Натомість, спостерігаються лінії та смуги поглинання, які відповідають коливанням зв'язків у молекулі-ліганді SeBr_2 . Валентним коливанням зв'язків (Se–Br) відповідають лінія 261_{дс}

cm^{-1} (КРС) та смуги поглинання $265_{\text{дс}}$ і $94_{\text{с}}$ cm^{-1} (ІЧ), а до деформаційних коливань зв'язків (Br–Se–Br) у молекули-ліганду SeBr_2 віднесені лінії $118_{\text{сер}}$, $130_{\text{сл}}$ cm^{-1} (КРС) і смуги поглинання $117_{\text{с}}$ та $127_{\text{сер}}$ cm^{-1} (ІЧ). До валентних коливань зв'язків (Re–Re) віднесено лінію $188_{\text{сл}}$ cm^{-1} [8] у спектрі КРС та смугу $187_{\text{с}}$ cm^{-1} у спектрі ІЧ (рис. 3.25, 3.26). Валентним коливанням зв'язків (Re–Br) відповідають лінії $197_{\text{сл}}$, $221_{\text{пл}}$ cm^{-1} (КРС) та смуги поглинання $199_{\text{с}}$ і $225_{\text{с}}$ cm^{-1} (ІЧ), а лінія $150_{\text{с}}$ (КРС) та смуга $153_{\text{сл}}$ (ІЧ) cm^{-1} – деформаційним коливанням цих зв'язків. Лінії $306_{\text{сл}}$, $323_{\text{сл}}$, $331_{\text{сл}}$, $340_{\text{сл}}$, $360_{\text{сл}}$, $386_{\text{сл}}$ (КРС) і смуги $311_{\text{пл}}$, $323_{\text{сл}}$, $333_{\text{сл}}$, $342_{\text{сл}}$, $365_{\text{сл}}$, $399_{\text{сер}}$ (ІЧ) cm^{-1} однозначно відносяться до валентних коливань зв'язків (Re–S). До валентних коливань зв'язків (Re–Se) у цій кластерній сполуці віднесено лінію $235_{\text{пл}}$ (КРС) та смугу поглинання $234_{\text{сер}}$ (ІЧ) cm^{-1} .

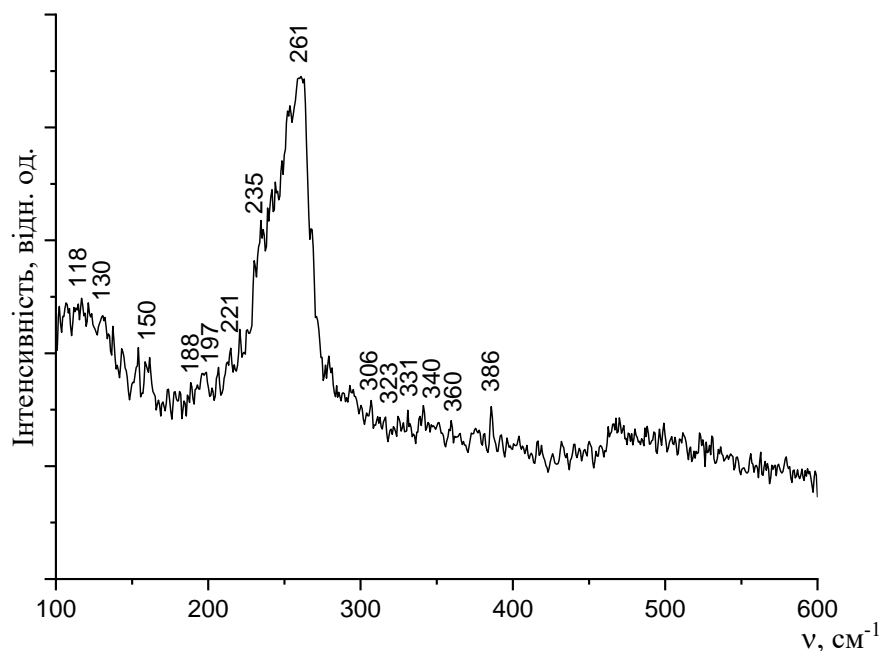


Рисунок 3.25 – Спектр КРС селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

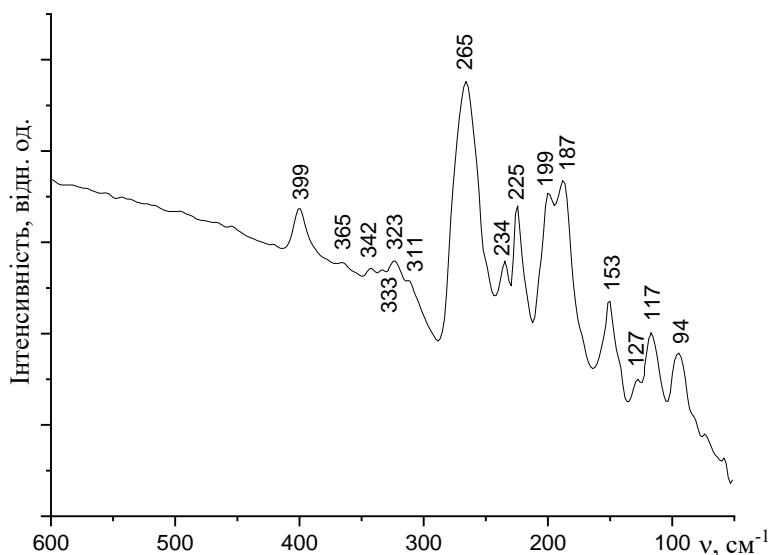


Рисунок 3.26 – ІЧ-спектр селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

Триядерний кластерний селеносульфідобромід $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ є структурним попередником чотириядерного кластерного селеносульфідоброміду $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Тому обидві сполуки містять одні й ті ж структурні фрагменти: зв'язки (Re–Re), ліганди $\mu_3\text{-S}$, які координовані до трикутних кластерів Re_3 , молекули-ліганди SeBr_2 та кінцеві ліганди Br^- , які пов'язані з атомами ренію. У зв'язку з цим, інтерпретація спектрів цих сполук має багато спільного. Валентним коливанням зв'язків (Se–Br) у молекулах-лігандах SeBr_2 відповідають лінії $246_{\text{с}}$, $265_{\text{дс}}$ см^{-1} (КРС) та смуги поглинання $265_{\text{дс}}$, $252_{\text{дс}}$ та $90_{\text{сл}}$ см^{-1} (ІЧ), а деформаційним коливанням зв'язків (Br–Se–Br) у цих молекулах-лігандах відповідають лінії $114_{\text{с}}$, $123_{\text{сер}}$ см^{-1} (КРС) та смуги поглинання $118_{\text{сер}}$ і $130_{\text{сл}}$ см^{-1} (ІЧ) (рис. 3.27, 3.28). До валентних коливань зв'язків (Re–Re) віднесено лінію $188_{\text{сер}}$ см^{-1} [8] у спектрі КРС та смугу $187_{\text{с}}$ см^{-1} у спектрі ІЧ (рис. 3.25, рис 3.26). Валентним коливанням зв'язків (Re–Br) відповідають лінії $200_{\text{сл}}$, $228_{\text{сер}}$ см^{-1} (КРС) та смуги поглинання $200_{\text{с}}$, $220_{\text{шл}}$ см^{-1} (ІЧ), а лінія $154_{\text{с}}$ (КРС) та смуга поглинання $153_{\text{сер}}$ (ІЧ) см^{-1} – деформаційним коливанням цих зв'язків. Лінії $333_{\text{сер}}$, $351_{\text{сл}}$, $396_{\text{сл}}$, $474_{\text{сл}}$ (КРС) і смуги поглинання $329_{\text{сл}}$ та $470_{\text{сл}}$ (ІЧ) см^{-1} відносяться до валентних коливань зв'язків (Re–S) (рис. 3.27, рис 3.28). До валентних коливань зв'язків (Re–Se) у

цьому чотириядерному кластері відносяться лінія $235_{\text{сер}}$ (КРС) та смуга поглинання $234_{\text{с}}$ (ІЧ) см^{-1} .

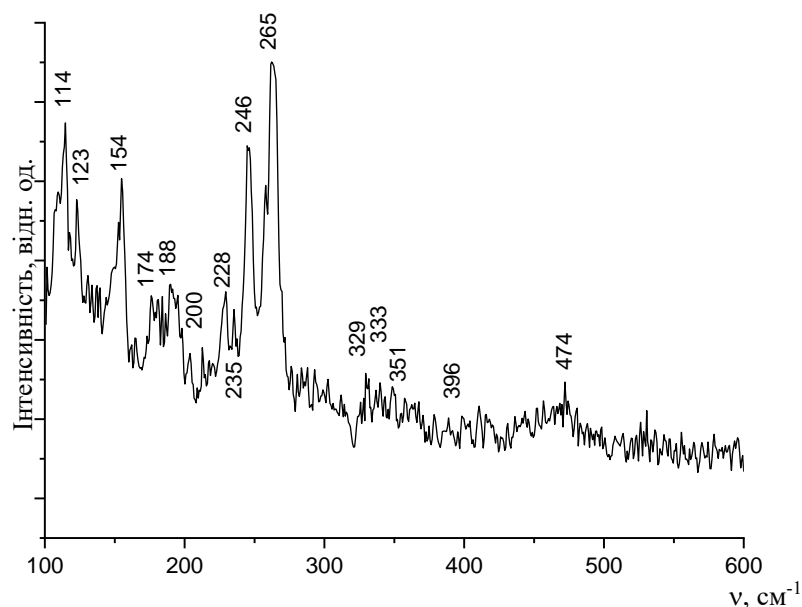


Рисунок 3.27 – Спектр КРС селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$

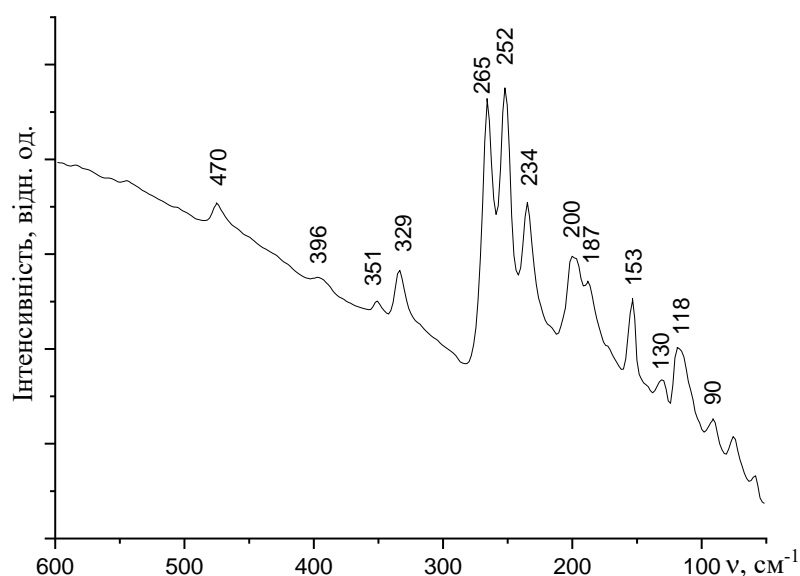


Рисунок 3.28 – ІЧ-спектр селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$

Таким чином, ІЧ- та КРС-спектроскопічні дослідження халькогенгалогенідних сполук ренію, отриманих при виконанні даної роботи, у повній мірі підтвердили будову, яку було визначено методом рентгеноструктурного аналізу, незважаючи на перекривання областей коливань деяких зв'язків. Так у спектрах сполук ReSCl_3 та ReSe_4Cl_6 , в яких основним структурним фрагментом є октаедр ReCl_6 , чітко ідентифікуються

частоти коливань (Re–Cl). В ІЧ- та КС- спектрах триядерних кластерних халькогенгалогенідів також ідентифікуються всі структурні фрагменти: зв'язки (Re–Re) у металокластері, зв'язки (Chal–Chal) в перхалькогенідних місткових лігандах μ -Chal₂²⁻, зв'язки (Re– μ_3 -Chal) та (Re–Chal), а також зв'язки (Re–Hal). У спектрах триядерного Re₃Se₃S₄Br₁₃ та чотириядерного Re₄Se₄S₄Br₁₆ кластерних селеносульфідобромідів проявилися частоти коливань зв'язків (Re–Re), (Re– μ_3 -S), (Re–Chal), (Re–Br) та коливання зв'язків у молекулі-ліганді SeBr₂ (табл. 3.17).

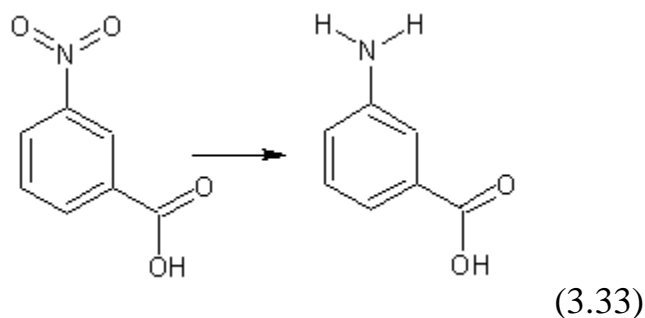
Таблиця 3.17 – Віднесення частот (см⁻¹) ІЧ- та КР- спектрів халькогенгалогенідних комплексів ренію.

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 _{cм}	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}		

3.5. Каталітичні властивості продуктів гідролізу халькогенгалогенідів ренію у процесі гідрування органічних нітросполук

В якості модельного процесу для тестування каталітичних властивостей продуктів гідролізу синтезованих халькогенгалогенідів ренію обрано реакцію гідрування *m*-нітробензойної кислоти (*m*-НБК) до *m*-амінобензойної (*m*-АБК) кислоти згідно із схемою реакції (3. 33):



Процес гідрування проводили за вдосконаленою нами методикою, яку описано у розділі 2 п. 2.4. Об'єктами дослідження було обрано 5 синтезованих халькогенгалогенідів ренію, а саме: сульфідохлорид ренію ReSCl_3 полімерної будови, триядерні сульфідохлорид $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ та сульфідобромід $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ ренію, триядерний $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та чотириядерний $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ селеносульфідоброміди ренію.

Відомо, що процес гідрування нітросполук проводять у лужному, нейтральному та кислому середовищі [46]. Тому було використано дистильовану воду, 1М розчин гідроксиду натрію, 1М, 3М, 6М розчини хлоридної та 1М розчин бромідної кислот. Було встановлено, що у лужному середовищі із вихідних халькогенгалогенідів ренію утворювався перренат натрію, який не виявив каталітичної активності. У зв'язку з цим експерименти проводили у нейтральному та кислому середовищах.

На рис. 3.29 подано результати досліджень каталітичної активності продукту гідролізу сульфідохлориду ренію ReSCl_3 .

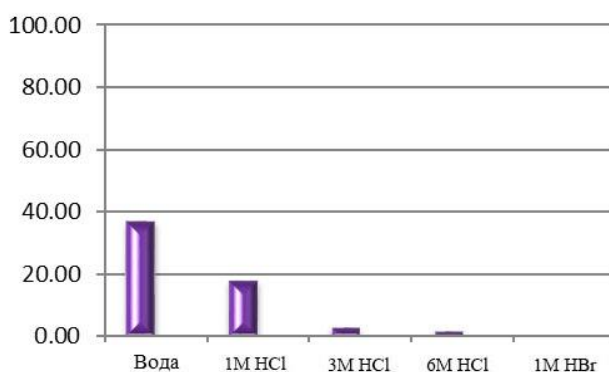


Рисунок 3.29 – Каталітична активність продукту гідролізу ReSCl_3 у залежності від складу середовища

Як видно з рис. 3.29, найбільший вихід *m*-АБК (37%) спостерігався у середовищі дистильованої води. Варіювання концентрації хлоридної кислоти показало, що зі збільшенням її концентрації від 1М до 6М вихід *m*-АБК зменшується з 18 до 3%. Ймовірно, це пов'язано з пригніченням гідролізу сульфідохлориду ренію ReSCl_3 , що перешкоджає утворенню достатньої кількості каталітично активної фази. В 1М розчині бромідної кислоти процес гідрування не відбувався.

На рис. 3.30 наведено результати дослідження каталітичної активності продуктів гідролізу триядерних халькогенгалогенідів ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$, та $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. При використанні в якості каталізатора продукту гідролізу сульфідохлориду ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ максимальний вихід *m*-АБК (47%) спостерігався у воді та незначний – (8%, 4%, 1%) у хлориднокислих розчинах зі збільшенням концентрації кислоти (від 1М до 6М). Ще більш низькі виходи цільового продукту (2%, 9%,) спостерігались при використанні у цій реакції продукту гідролізу сульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ (рис 3.30 б), а в присутності продуктів гідролізу $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ та $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ у середовищі 1М НВr процес гідрування не відбувається.

Найбільші виходи *m*-АБК спостерігались при використанні в якості каталізатора продукту гідролізу триядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. Як видно із рис. 3.30 в, у дистильованій воді вихід *m*-АБК досягає

73%, в хлориднокислих середовищах – 48%, 5%, 39% у 1М, 3М та 6М розчинах кислоти відповідно і максимальний вихід *m*-АБК (93%) – у середовищі 1М НВr.

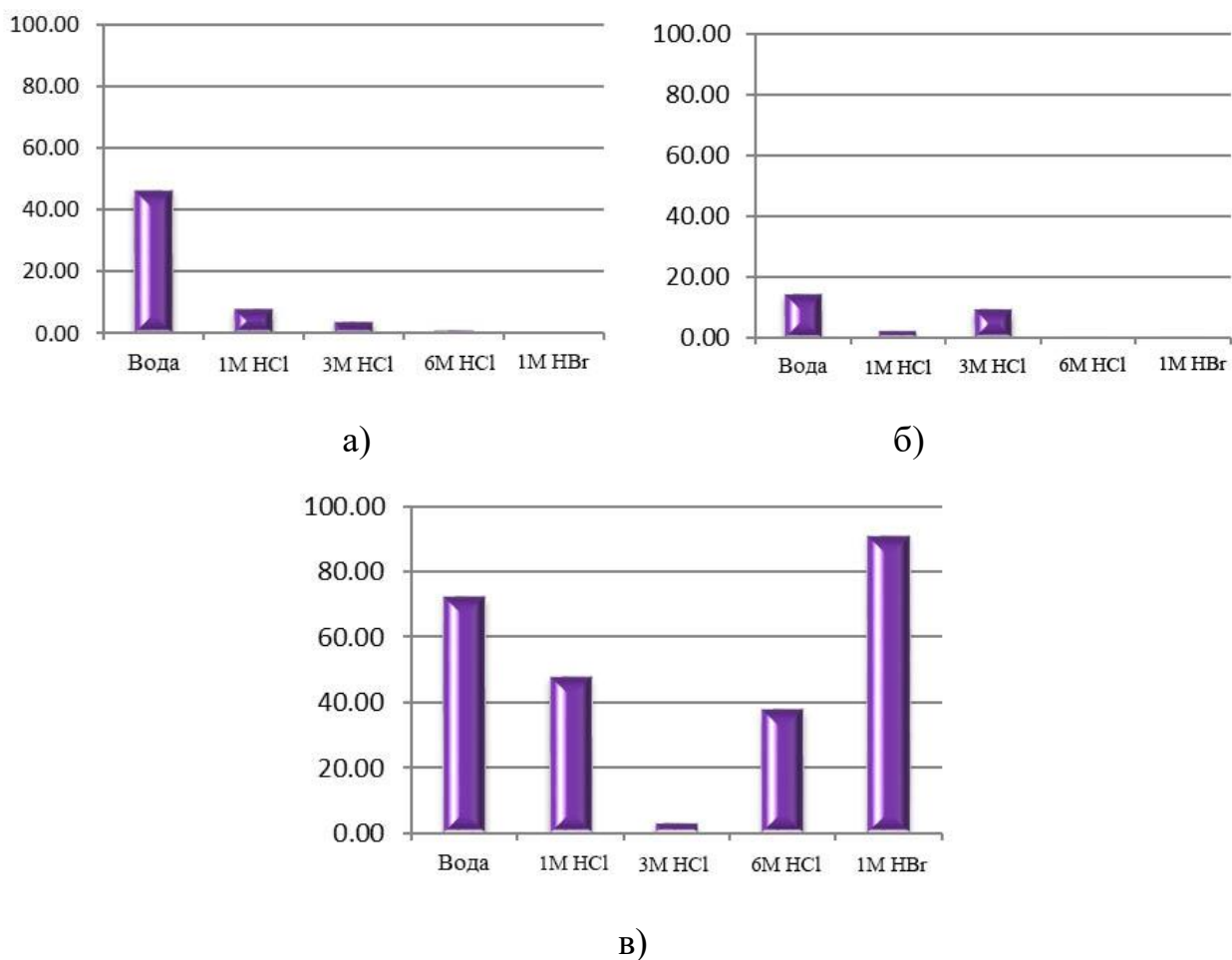


Рисунок 3.30 – Вихід *m*-АБК у залежності від середовища при використанні в якості катализаторів продуктів гідролізу $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ (а), $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ (б) та $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ (в).

На рис. 3.31 наведено результати дослідження каталітичних властивостей продукту гідролізу чотирядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$, який виявив значно меншу каталітичну активність у порівнянні з триядерним селеносульфідобромідом ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. Максимальний вихід цільового продукту (28%) спостерігався у 3М розчині хлоридної кислоти.

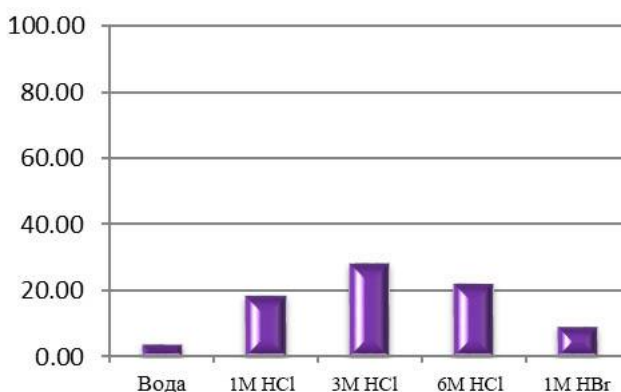


Рисунок 3.31 – Вихід *m*-АБК у залежності від середовища при використанні в якості каталізаторів продуктів гідролізу $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$.

Для ідентифікації продукту гідролізу триядерного тіоселеноброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, який проявив найвищу каталітичну активність, поведені РФА-, КРС-, і EDX-дослідження. Отримані результати дозволили зробити наступні припущення: речовина знаходиться в рентгеноаморфному стані, про що свідчать дані РФА, тому структуру його визначити не вдалось; на основі результатів EDX-аналізу встановлено, що зразок містить лише реній і сірку в мольному співвідношенні 1:2; спектр КРС (рис. 3.32) продукту гідролізу показав наявність ліній валентних коливань зв'язків (Re-Re) (172 cm^{-1}), деформаційних коливань зв'язків $\delta(\text{S-Re-S})$ ($234, 274, 283\text{ cm}^{-1}$) та $\nu(\text{Re-S})$. ($210, 305, 317, 345, 375\text{ cm}^{-1}$). Наведені дані вказують на те, що продукт гідролізу тіоселеноброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ має валовий склад ReS_2 .

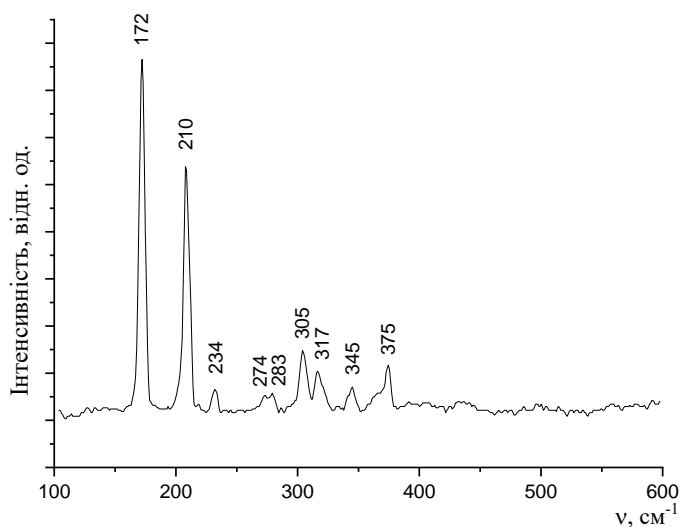
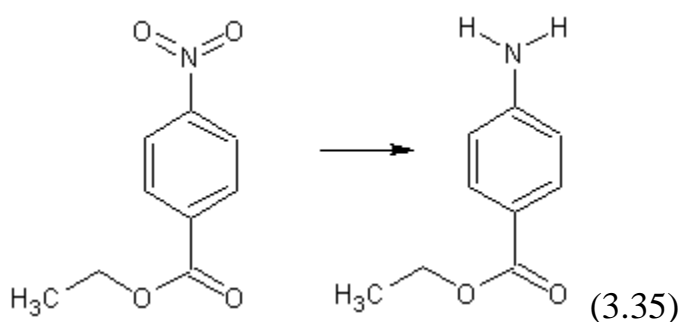
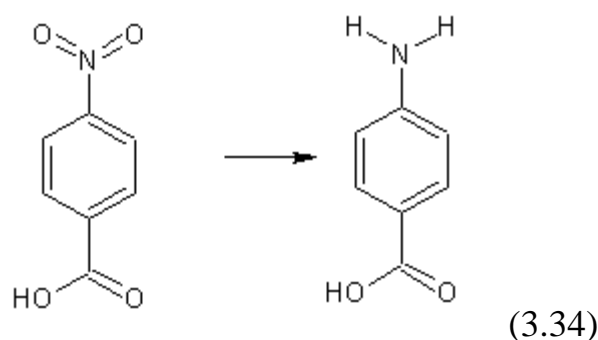


Рисунок 3.32 – Спектр КРС продукту гідролізу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

Оскільки у процесі відновлення *m*-НБК у *m*-АБК найвищу каталітичну активність виявив продукт гідролізу триядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, то його каталітичні властивості було досліджено також і у процесах гідрування *n*-нітробензойної кислоти (*n*-НБК) до *n*-амінобензойної кислоти (*n*-АБК) (3.34) та похідного *n*-НБК – етилового ефіру *n*-нітробензойної кислоти (ЕЕПНБК) до етилового ефіру *n*-амінобензойної кислоти (ЕЕПАБК) (3.35). Реакції проводили в 20%-них розчинах етилового спирту згідно з наступними схемами:



Вихід цільових продуктів, складав 68% для *n*-АБК та 76% для ЕЕПАБК.

3.6. Каталітичні властивості халькогенгалогенідів ренію у процесі рідкофазного гідрування хіноліну

Каталітичні властивості триядерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ було досліджено і в процесі рідкофазного гідрування хіноліну в розчині метанолу (3.35). При температурі 50°C та тискові 30 атм. за 4 години пройшов процес гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну із виходом близьким до 100%. (рис. 3.35 а)

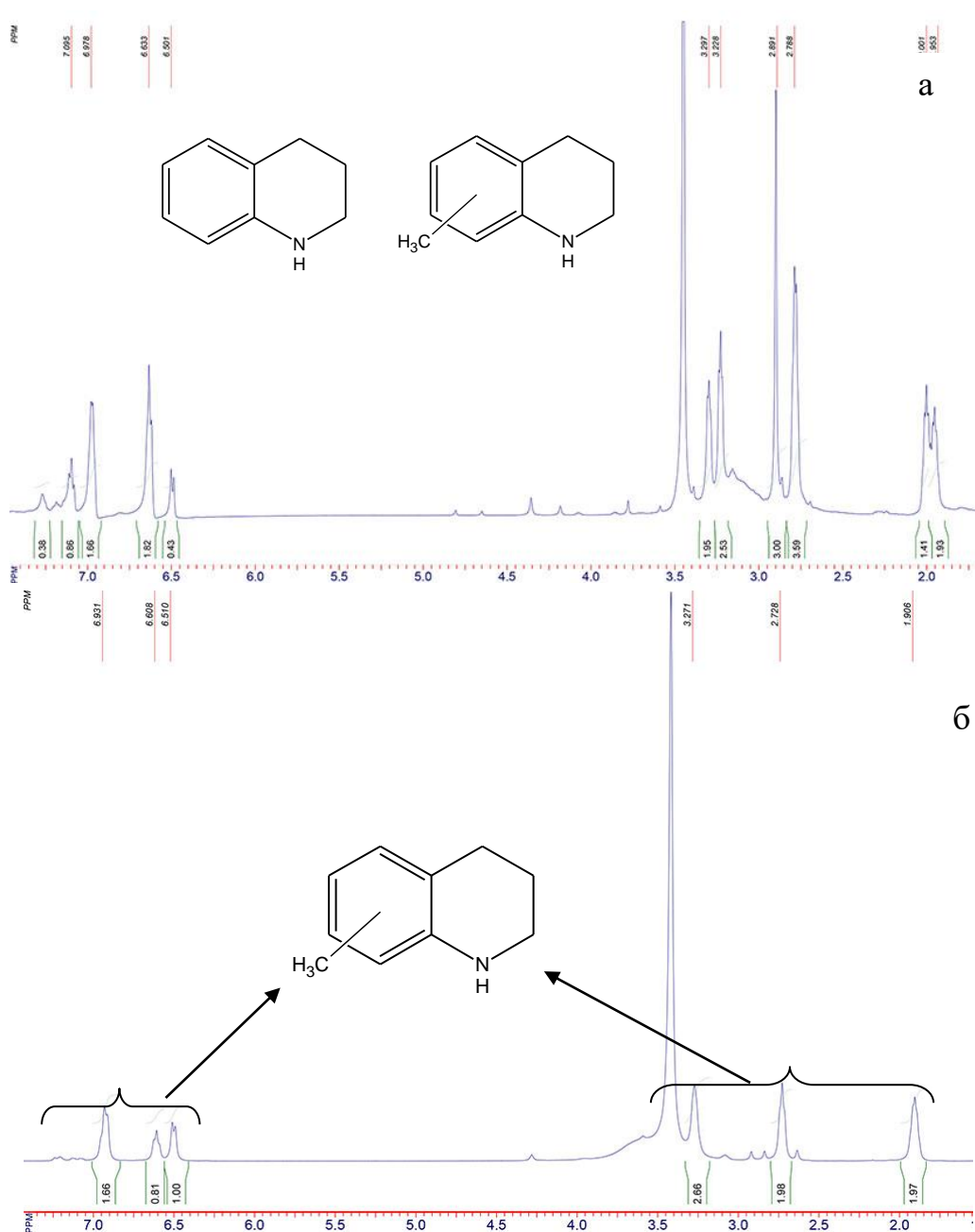
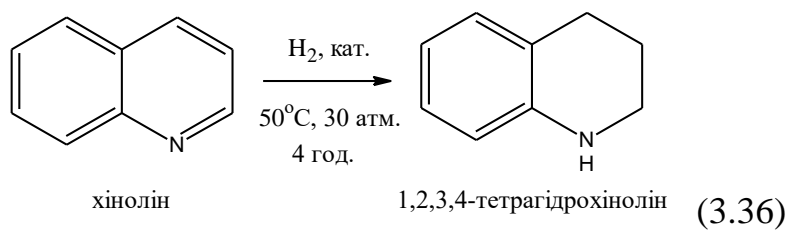
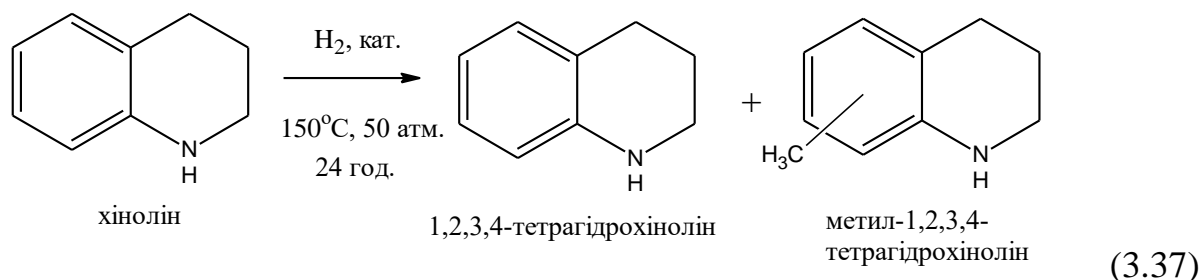


Рисунок 3.35 – Спектри ЯМР ^1H продуктів каталізу в CDCl_3 : *а*-1,2,3,4-тетрагідрохінолін; *б* – суміш 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну та N-метилтетрагідрохіноліну

При температурі 150°C, та тискові 50 атм. за 24 години пройшов процес гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну та метилтетрагідрохіноліну (3.37) у співвідношенні 2:1. (рис. 3.35 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, які використовуються в процесі рідкофазного гідрування хіноліну (табл. 3.18). У порівнянні із нікелем Ренея та нікелем на Cr_2O_3 , кат. активність є вищою, а у порівнянні із платиновим каталізатором отримана нами сполука є більш «помірним» каталізатором.

Таблиця 3.18 – Порівняння каталітичної активності продуктів 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, °С	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

3.7. Висновки до розділу 3

Дослідження каталітичних властивостей синтезованих халькогенгалогенідів ренію у процесах рідкофазного гідрування *m*-НБК до *m*-АБК, *n*-НБК до *n*-АБК, а також ЕЕПНБК до ЕЕПАБК показало, що продукти гідролізу халькогенгалогенідів ренію у воді, хлоридно-, броміднокислих та спиртових розчинах перспективні для використання 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 $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. Результати даних РФА-, КРС-, і EDX-досліджень свідчать про те, що продукт гідролізу тіоселеноброміду ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ має валовий склад ReS_2 . Як наслідок, можна припустити, що наявність у системі надлишкової бромідної кислоти у водному розчині, спрямовує процес гідролізу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ до утворення продукту з максимальною каталітичною активністю.

В процесі рідкофазного гідрування хіноліну в розчині метанолу при температурі 50°C, та тискові 30 атм. за 4 години гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохінолін відбувалось із виходом близьким до 100%. При температурі 150°C, та тиску 50 атм. за 24 години проходило гідрування хіноліну до суміші 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну та метилтетрагідрохіноліну. В обох випадках вихід продуктів був близьким до 100%.

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 сульфиду 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 сульфідохлориду 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 чотириядерних 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 чотириядерних 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. . У хлоридних системах утворюються як моноядерні ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 , так і триядерні кластерні сполуки, а у бромідних – лише кластерні (три- та чотириядерні).

6. 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 – продукті 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 ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дробот Д.В., Коршунов Б.Г., Ковачева С.Л. О сульфохлоридах рения. *Журн. неорган. химии*. **1972**, т. 17, № 1, 266-268.
2. Голубятникова Е.С., Федоров В.Е., Мажара А.П. Дослідження взаємодії галогенідів ренію с халькогенами. *Материалы 13 Всес. научн. студ. конф. Химия* (Новосибирск, апр. 1975 г.). Новосибирск. **1975**, 11.
3. Глухов И.А., Давидянц С.Б., Юнусов М.А., Емельянова Н.А. О механизме хлорирования семисернистого рения Re_2S_7 . *Журн. неорган. химии*. **1961**. т. 6, № 6. 1264-1266.
4. Улько Н.В., Колесниченко В.Л. Взаємодія пентахлорида ренію з хлоридами сірки. *Журн. неорган. химии*. **1980**. т. 25, № 9. 2565-2567.
5. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У., Эренбург Б.Г. Новые галогенхалькогениды рения. *Журн. неорган. химии*. **1971**. т. 16, № 11. 3175-3177.
6. Fowles G.W.A., Hobson R.J., Rice D.A., Shanton K.J. Ambient Temperature Preparations of Thio-, Seleno- and Oxo-halides of Niobium, Tantalum, Molybdenum, Tungsten and Rhenium. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**. № 14, 552-553.
7. Kaucic V., Holloway J.H., Russel D.R. Synthesis and crystal structures of high-valent transition-metal chalcogenide fluorides and their derivatives. *J. Fluor. Chem.* **1983**. V. 23, № 5, 428.
8. Шер М., Федин В.П., Федоров В.Е., Федотов М.А., Семьянников П.П. О взаимодействии теллуридов ниобия, молибдена, вольфрама и рения с пентахлоридом фосфора. *Журн. неорган. химии*. **1987**. т. 32, № 7, 1769-1771.
9. Волков С.В., Колесниченко В.Л., Тимощенко Н.И. Синтез тио-, селено- и теллуругалогенидных комплексов рения и молибдена в халькогенгалогенидных неводных сред. *Сборник тезисов докладов V Всес. совещ. по химии неводных растворов неорганических и комплексных сполук*. М.: Наука. **1985**. 26.

10. Тимощенко Н.И., Асланов Л.А., Рыбаков В.Б., Волков С.В., Колесниченко В.Л. Структура новых халькохлоридных комплексов рения. *Сборник тезисов докладов V Всес. совещ. по кристаллохимии неорганических и координационных соединений*. Черногловка. **1989**. 146.
11. Johannes Beck, Antje Desgroseilliers, Klaus Müller-Buschbaum and Klaus-Jürgen Schlitt. Strukturbeziehungen zwischen Tetraselen (2+)-hexachlorometallaten: Synthese und Kristallstruktur von $\text{Se}_4[\text{ReCl}_6]$ und Phasenumwandlung von $\text{Se}_4[\text{MCl}_6]$ (M = Zr, Hf). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**. 628, № 5, 1145-1151.
12. Johannes Beck, Peter Biedenkopf und Klaus Müller-Buschbaum Synthese und Kristallstruktur von $(\text{TeCl}_3)_2\text{MoCl}_6$ und $\beta\text{-}(\text{TeCl}_3)_2\text{ReCl}_6$. *Z. Naturforsch.* **1996**. - 51b, 727-732.
13. J. Beck, K. Müller-Buschbaum. Synthesis and Crystal Structure of $\text{Te}_8[\text{ReCl}_6]$, containing the heavy homologue Te_8^{2+} of the chalcogen polycations S_8^{2+} and Se_8^{2+} . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**. 623, № 1-6, 409-413.
14. Тимощенко Н.И., Мисчанчук Т.Б. Синтез новых координационных соединений рения с хлоридами халькогенов. *Сборник тезисов докладов XVII Всес. Чугаевского совещ. по химии комплексных сполук*. Минск. **1990**. 97.
15. Susanne Rabe, Ulrich Müller. Die Kristallstruktur von $\text{SCl}_3[\text{Re}_2\text{Cl}_9]$ und ihre Verwandtschaft zum RuBr_3 -Typ. *Z. Anorg. Allg. Chem.* -**2000**. -626, № 4, 830-832.
16. Тимощенко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В., Словохотов Ю.Л., Стручков Ю.Т. Синтез и структура первого трехъядерного кластерного халькогалогенида рения. *Коорд. химия*. **1990**. т. 16, № 8. 1062-1066.
17. Beck J., Müller-Buschbaum K. Über Chalkogenidhalogenidedes Rheniums: Synthese und Kristallstrukturen der Dreieck cluster $\text{Re}_3\text{E}_7\text{X}_7$ (E=S, Se; X=Cl, Br). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**. 625, № 7, 1212-1216.
18. Асланов Л.А., Волков С.В., Колесниченко В.Л., Мисчанчук Т.Б., Рыбаков В.Б., Тимощенко Н.И. Трехъядерные кластерные тригалогениды рения (V) с ионной структурой. *Укр. хим. журн.* **1991**. т. 57, № 7, 675-680.

19. Yuri V. Mironov, Thomas E. Albrecht-Schmitt, James A. Ibers. Syntheses and Characterizations of the New Tetranuclear Rhenium Cluster Compounds $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ (Q = S, Se, Te). *Inorg. Chem.* **1997**. 36, № 5, 944-946.
20. Schulz Lang E., Abram U., Struhle J. Synthese und Struktur von $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$. *Z. anorg. und allg. Chem.* **1996**. V. 622, № 2, 251-253.
21. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. Четырехъатомные кластерные халькогенидные комплексы рения с кубановым ядром. *Изв. Акад. Наук, сер. хим.* **2002**. № 4, 529-539.
22. Gabriel J.C., Boubekour K., Batail P. Molecular Hexanuclear Clusters in the System Rhenium-Sulfur-Chlorine: Solid State Synthesis, Solution Chemistry, and Redox Properties. *Inorg. Chem.* **1993**. V. 32, № 13, 2894-2900.
23. Fischer C., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schultz B. Crystal Structure and Thermodynamic Analysis of the New Semiconducting Chevrel Phase $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1992**. 96, № 11, 1652-1658.
24. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Колесов Б.А., Губин С.П., Словохотов Ю.Л., Стручков Ю.Т. Строение октаэдрического халькогенгалогенидного кластера рения $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1984**. № 9, 2159-2160.
25. Leduc L., Perrin A., Sergent M. Chalcogenures et chalcogenures a "clusters" octaedriques dans la chimie de basse valence du rhenium. *C. r. Acad. sci. Ser. 2*. **1983**. V. 296, № 13, 961-963, 965-966.
26. Yaghi O.M., Scott M.J., Holm R.H. Rhenium-Selenium-Chlorine Solid Phases: Cluster Excision and Core Substitution Reactions of Molecular Species. *Inorg. Chem.* **1992**. V. 31, № 23, 4778-4784.
27. Leduc L., Padiou J., Perrin A., Sergent M. Synthese et caracterisation d'un nouveau chalcogenure a clusters octaedriques de rhenium a caractere bidimensionnel: $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$. *J. Less-Common Metals*. **1983**. V. 95, № 1, 73-80.
28. Leduc L., Perrin A., Sergent M., Le Traon F., Pilet J.C., Le Traon A. Rhenium octahedral clusters: characterization of $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$ and the parent compound $\text{Re}_6\text{S}_4\text{Br}_{10}$. *Mater. Lett.* **1985**. V. 3, № 5-6, 209-216.

29. C. Fischer, N. Alonso-Vante, S. Fiechter, H. Tributsch, G. Reck, W. Schulz. Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides: $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). *J. Alloys Compd.* **1992**. V. 178, № 12, 305-314.
30. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У. Взаимодействие селенидов молибдена, вольфрама и рения с газообразным бромом. *Журн. неорганической химии.* **1971**. т. 16, № 6, 1494-1496.
31. Speziali N.L., Berger H., Leicht G., Sanjines R., Chapuis G., Levy F. Single crystal growth, structure and characterization of the octahedral cluster compound $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$. *Mater. Res. Bull.* **1988**. V. 23, № 11, 1597-1604.
32. Y. V. Mironov, J. A. Cody and J. A. Ibers. Hexachlorotetra- μ_3 -chloro tetra- μ_3 -telluro-octohexarhenium(III). *Acta Cryst.* **1996**. C 52, 281-283.
33. Mironov Yuri V., Pell M.A., Ibers J.A.. The New Inorganic Ligands TeCl_2 and TeBr_2 : Syntheses and Crystal Structures of $\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_6(\text{TeCl}_2)_2$ and $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeBr}_2)_6]\text{Br}_2$. *Inorg. Chem.* **1996**. 35, № 10, 2709-2710.
34. Mironov Yuri V., Pell M.A., Ibers J.A.. Te_6 , $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$, and $[\text{TeCl}_3]^-$: New Tellurium and Chlorotellurato Ligands in the Re_6 Solid-State Cluster Compounds $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ and $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$. *Angew. Chem. Intern. Engl.* **1996**. 35, № 23-24, 2854-2856.
35. Fedin V.P., Fedorov V.E., Imoto H., Saito T. The first complex with TeI_2 ligands: synthesis and structure of $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeI}_2)_6]\text{I}_2$. *Polyhedron.* **1997**. 16, № 10, 1615-1619.
36. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. Кластерные теллурсодержащие комплексы рения. *Журн. структурной химии.* -**1999**. т. 40, № 6, 1183-1201.
37. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В., Колесниченко В.Л., Тимощенко Н.И. Рентгеноструктурное исследование хлорхалькогенидных комплексов рения. *Коорд. химия.* **1989**. т. 15, № 11, 1535-1539.
38. Глухов И.А., Давидянц С.Б., Емельянова Н.А., Юнусов М.А. О получении сульфидов и оксисульфидов из тиохлоридов рения. *Журн. неорганической химии.* **1963**. т. 8, № 1, 94-95.

39. Федин В.П., Губин С.П., Мищенко А.В., Федоров В.Е. Халькогенгалогенидные кластерные комплексы рения и молибдена. *Коорд. химия*. **1984**. т. 10, № 7, 901-906.
40. Колесов Б.А., Федоров В.Е., Мищенко А.В. Колебательные спектры и силовые постоянные кластерных соединений рения. *Коорд. химия*. **1984**. т. 10, № 7, 907-910.
41. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У. Новые селениды и теллуриды рения. *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. н.* **1971**. Вып. 1, № 2, 144-145.
42. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Халдожаниди К.А. Хлорхалькогениды молибдена. *Докл. АН СССР*. **1968**. т. 182, № 5, 1095-1097.
43. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылев К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пэк У.Х. Неорганические координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов. *Журн. структур. химии*. -**2002**. т. 43, № 4. 721-736.
44. Barraclough C.G., Kew D.J. The infrared spectra of rhenium and osmium oxide tetrachlorides in the gas phase, condensed phase, and in solution. *Austral J. Chem.* **1972**. V. 25, 27-35.
45. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е. Октаэдрические кластерные халькоцианиды рения(III): синтез, строение, дизайн твердого тела. *Журн. структур. химии*. **2000**. т. 41, № 3, 609-637.
46. Накамото К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, **1966**. 411.
47. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М., Наука, **1983**. 246.
48. Juan Antonio Aliaga, Gabriel Alonso-Núñez, Trino Zepeda, Juan Francisco Araya, Pedro Felipe Rubio, Zaira Bedolla-Valdez, Francisco Paraguay-Delgado, Mario Farías, Sergio Fuentes, Guillermo González. Synthesis of highly destacked ReS₂ layers embedded in amorphous carbon from a metal-organic precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids* 447 **2016**. 29-34.

49. D. Laurenti, K.T. Ninh Thi, N. Escalona, L. Massin, M. Vrinat, F.J. Gil. Llambrías Support effect with rhenium sulfide catalysts. *Catalysis Today* 130 **2008**. 50-55.
50. Satoshi Kamiguchi, Satoko Takaku, Mitsuo Kodomari, Teiji Chihara. Variable catalytic behavior of Nb, Mo, Ta, W, and Re halide clusters: Isomerization of alkynes to conjugated dienes under nitrogen and hydrogenation to alkenes under hydrogen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 **2006**. 43-48.
51. Satoshi Kamiguchi, Masaki Watanabe, Kunihiko Kondo, Mitsuo Kodomari, Teiji Chihara. Catalytic dehydrohalogenation of alkyl halides by Nb, Mo, Ta, and W halide clusters with an octahedral metal framework and by a Re chloride cluster with a triangular metal framework. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 203 **2003**. 153-163.
52. Белоусов В.М., Пальчевская Т.А., Волков С.В., Колесниченко В.Л., Богутская Л.В., Шаравская С.П. Каталические свойства трехъдерных тиокомплексов рения в гидрировании м-ниробензойной кислоты. *Теоретическая и экспериментальная химия*. **1992**, т.28, № 3, 239-242.
53. *Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т.* Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. М.: Мир, **1985**. т.5, 1718.
54. *Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т.* Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. М.: Мир, **1985**. т.5, 1735.
55. *Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т.* Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. М.: Мир, **1985**. т.5, 1721.
56. *Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т.* Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. М.: Мир, **1985**. т.5, 1718.
57. Barton R.C. The dissociation of sulfur monochloride vapour / R.C. Barton, M. Yost. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**. т.57, № 2, 307-310.
58. Meyer J. Über die Zersetzung der Selenbromwasserstoffsäure und ihrer Salze. J. Meyer, R. Wurm. *Z. anorg. und allg. Chem.* **1930**. т.190, 90-94.
59. Nagy-Felsobski E. Photoelectron spectra of sulphur dibromide and selenium dibromide / E. Nagy-Felsobski, J.B. Peel. *Chem. Phys.* **1980**. т.45, № 2, 189-194.

60. Рачинский Ф.Ю. *Техника лабораторных работ*. Ф.Ю. Рачинский, М.Ф. Рачинская [под ред. проф. Д.П. Добычина]. Л.: Химия, **1982**. 432.
61. Степаненко І.М. *Синтез і властивості халькогенхлоридних сполук родію*. автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / І.М. Степаненко. К., **2002**. 20.
62. Пат. 85704 Україна, МПК C01G 55/00. *Спосіб одержання селеноброміду родію $Rh_2Se_9Br_6$* . Волков С.В., Гладішевський Р.Є., Янко О.Г.[та ін.]: заявник і патентовласник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського, Львівський національний університет ім. І. Франка. и **2013** 07456; заявл. 12.06.2013; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.
63. Брусиловец А.И. *Анаэробные методы химического эксперимента: Учебное пособие*. А.И. Брусиловец. К.: КГУ, **1982**. 83.
64. SRM 640b: Silicon Powder 2 θ /dSpacingStandardforXrayDiffraction/ National Institute of Standard sand Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, **1987**.
65. Advances in powder diffraction pattern indexing: NTREOR09 / A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci [et al.]. *J. Applied Crystallography*. **2009**. V. 42, Pt. 5, 768-775.
66. SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction / National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, **2005**.
67. STOE WinXPOW, version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2010**.
68. L.M. Gelato. STRUCTURE TIDY a computer program to standardize crystal structure data.L.M. Gelato, E. Parthé. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**. 20, 139-143.
69. Kraus W. PowderCell for Windows (version 2.4) / W. Kraus, G. Nolze. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March **2000**.
70. Young R.A. The Rietveld Method / R.A. Young (editor). IUCr Monographs of Crystallography. № 5. *International Union of Crystallography, Oxford University Press*. **1993**. 298.

71. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF / J. RodriguezCarvajal. Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. **2001**. т. 26, 12-19.
72. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez Carvajal. *Materials Science Forum*. **2001**. т.378-381, 118-123.
73. L.M. Gelato. STRUCTURE TIDY a computer program to standardize crystal structure data.L.M. Gelato, E Parthé. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**. 20, 139-143.
74. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g / K. Brandenburg. Crystal Impact, Bonn, Germany **2011**.
75. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., **2004**.
76. Субботин В.В., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Николенко А.С., Волков С.В. Семейство триядерних кластерних халькогенгалогенидов рения. *Укр. хим. журн.* **2015**. т. 81, № 3, 3-7.
77. Янко О.Г., Харькова Л.Б., Баранец С.А., Фокина З.А., Александрова Н.Г., Машкова Э.М., Субботин В.В. Синтез и строение халькогенгалогенидов платиновых и редких металлов. *Укр. хим. журн.* **2015**. т. 81, № 11, 61-67.
78. Субботин В.В., Демченко П.Ю., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Николенко А.С. Комплексообразования в системах ReSeHal (Hal Cl, Br). *Укр. хим. журн.* **2015**. т. 81, № 12, 87-91.
79. Volkov S.V., Subbotin V.V., Demchenko P.Yu., Gladyshevskii R.E., Yanko O.G., Kharkova L.B. On the preparation, structure and bonding ReSCl₃. *Chem. Met. Alloys*. **2015**. 8, 43-54.
80. D.R. Taylor, J.C. Calabrese, E.M. Larsen. Crystal structure of niobium tetrachloride. *Inorg.Chem.* 16, **1977**. 721-722.
81. P. Frere. *Ann. Chim. Paris.* 7 **1962**. 85.
82. H.-G. von Schnering, H. Wöhrle. *Angew. Chem.* 75 **1963**. 684.
83. R.E. McCarley, B.A. Torp. *Inorg. Chem.* 2 **1963**. 540-546.
84. A. Meerschaut. *Acta Crystallogr.* 62 **2006**. i131-i132.

85. P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, Release 2014/15, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, **2014**.
86. E.A. Pisarev, D.V. Drobot, I.V. Makarchuk. *Russ. J. Inorg. Chem.* 27 **1982**. 10-14.
87. G. Bergerhoff, K. Brandenburg, in: E. Prince (Ed.). *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Ch. 9.4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**. 778-789.
88. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32, **1976**. 751-767.
89. E.V. Johnstone, F. Poineau, P.M. Forster. *Inorg. Chem.* 51, **2012**. 8462-8467.
90. A. Günther, A. Isaeva, A.I. Baranov, M. Ruck. *Chem. Eur. J.* 17, **2011**. 6382-6388.
91. M. Sokolov, H. Imoto, T. Saito, V. Fedorov. *Polyhedron* 17, **1998**. 3735-3738.
92. H.F. Franzen, W. Höhle, H.-G. von Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497, **1983**. 13-20.
93. P.J. Schmidt, G. Thiele. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625, **1999**. 1056-1058.
94. J. Rijnsdorp, F. Jellinek, J. *Solid State Chem.* 28, **1979**. 149-156.
95. R. A. Young (ed.). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. *Oxford University Press* **1993**. 298.
96. Субботин В.В., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Николенко А.С., Волков С.В. Семейство трехъдерных кластерных халькогенгалогенидов рения. *Укр. хим. журн.* **2015**. т. 81, № 3, 3-7.
97. Янко О.Г., Харькова Л.Б., Баранец С.А., Фокина З.А., Александрова Н.Г., Машкова Э.М., Субботин В.В. Синтез и строение халькогенгалогенидов платиновых и редких металлов. *Укр. хим. журн.* **2015**. т. 81, № 11, 61-67.
98. Субботин В.В., Демченко П.Ю., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Николенко А.С. Комплексообразование в системах ReSeHal (Hal Cl, Br). *Укр. хим. журн.* **2015**. т. 81, № 12, 87-91.
99. Волков С.В., Субботин В.В., Харькова Л.Б., Янко О.Г. Семейство халькогенгалогенидных трехъдерных кластеров рения. XIX Українська

конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, 7-11 вересня **2014** р. Тези доповідей. 36.

100. Subbotin V., Demchenko P. Y., Yanko O., Kharkova L., Gladyshevskii R. E., Volkov S. Synthesis, Structure and Some Catalytic Properties of the New Trinuclear Rhenium Cluster Compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ *Solid State Phenomena*, **2017**, 257, 227-230

101. J.-C.P. Gabriel, K. Boubekeur, S. Uriel, P. Batail, Chemistry of hexanuclear rhenium chalcogenide clusters. *Chem. Rev.* 101 **2001**. 2037-2066.

102. Волков С.В., Субботин В.В., Демченко П.Ю., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Гладышевский Р.Е. Синтез и строение четырехъядерного кластерного селеносульфидобромида рения $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. *Укр. хим. журн.* **2015**. т. 81, № 9, 7-11.

103. Волков С.В., Гладышевський Р.Є., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Демченко П.Ю., Суботін В.В., Машкова Е.М., Ніколенко А.С. Спосіб одержання чотириядерного кластерного селеносульфидобромиду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ Патент.

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

105. P.F. Weck, E. Kim, F. Poineau. *Inorg. Chem.* 48, **2009**. 6555-6558.

106. C.M. Fang, G.A. Wiegers, C. Haas, R.A. de Groot, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (**1997**) 4411-4424.

107. S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, *Nat. Commun.* 5 (**2014**) 3252 (6 p.).

108. D. Çakir, H. Sahin, F.M. Peeters, *Phys. Chem.Chem. Phys.* 16, **2014**. 16771-16779.

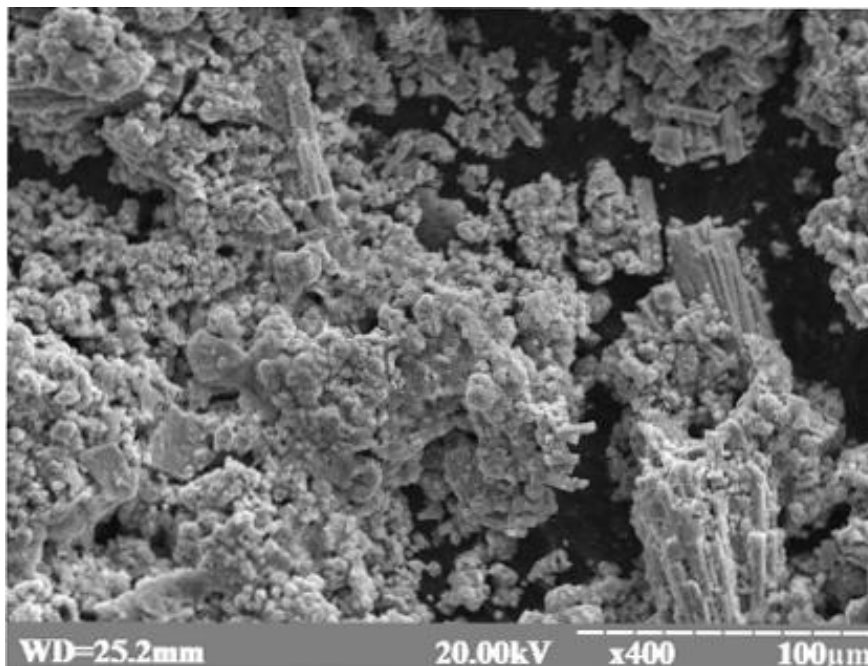
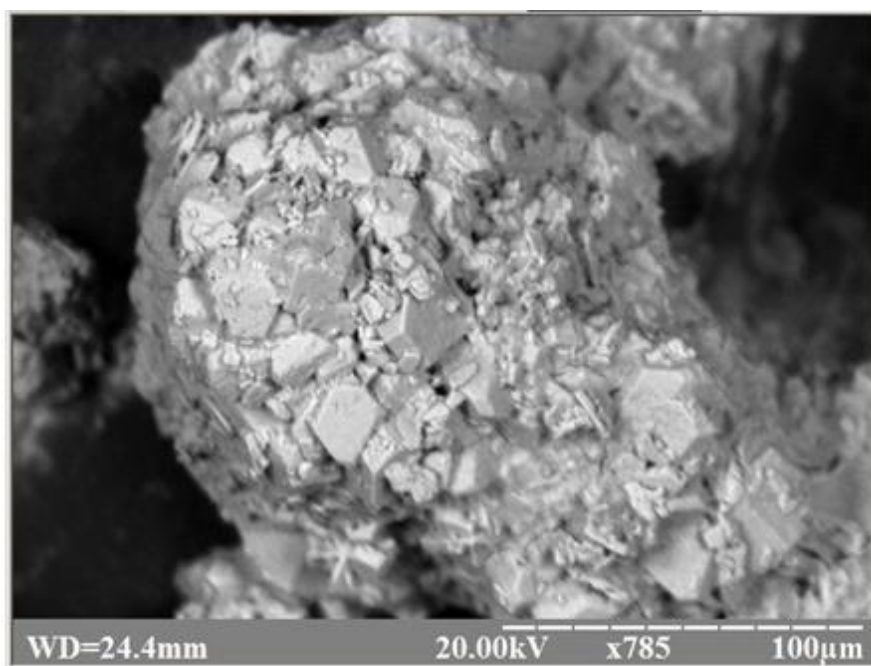
109. R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.

110. I. Veremchuk, T. Mori, Yu. Prots, *J. Solid State Chem.* 181, **2008**. 1983-1991.

111. S. Raub, G. Jansen. *Theor. Chem. Acc.* 106, **2001**. 223-232.
- 112 Bader R. F. W., *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford. **1994**.
- 113 Kohout M., DGrid, version 4.6. Radebeul (Germany). **2011**.
- 114 Baranov A. I., *Direct space topological partitionings with DGrid and Elk*. CECAM Tutorial, Lausanne (Switzerland). **2011**.
- 115 Perrin C., Chevrel R., Sergent M.. C. R. *Seances Acad. Sci., Ser. C.* **1975**. 281, 2325.
- 116 . Kelly D.A., Good M.L. Visible and far-infrared spectral studies of tetrahedral and octahedral complexes in non-aqueous solvent systems-II Far-infrared spectra of the hexahalo complexes of Re(IV), Os(IV), Ir(IV) and Pt(IV). *Spectrochim. acta.* **1972**. V. 28A, № 8, 1529-1536.
- 117 .Hajba L., Mink J., Kühn F.E., Goncalves I.S. Raman and infrared spectroscopic and theoretical studies of dinuclear rhenium and osmium complexes, $M_2(O_2CCH_3)_4X_2$ (M = Re, Os; X = Cl, Br). *Inorg. Chim. Acta.* **2006**. V. 359, № 15, 4741-4756.
- 118 . Cristiani F., Devillanova F.A., Diaz A., Verani G. Far-infrared spectra of OsS_6 , $OsSe_6$, $OsCl_2S_4$ and OsO_2S_4 chromophores. *Spectrochim. acta.* **1983**. V. 39A, № 11, 955-957.
- 119 . . Miskowski V.M., Dallinger R.F., Christoph G.G., Morris D.E., Spies G.H., Woodruff W.H. Assignment of the rhodium-rhodium stretching frequency in $Rh_2(O_2CCH_3)_4L_2$ complexes and the crystal and molecular structure of $[C(NH_2)_3]_2[Rh(O_2CCH_3)_4Cl_2]$. Relationship between vibrational spectra and structure. *Inorg. Chem.* **1987**. 26 (13), 2127–2132.
- 120 . Conradson S.D., Sattelberger A.P., Woodruff W.H. X-ray absorption study of octafluorodirhenate(III): EXAFS structures and resonance Raman spectroscopy of octahalodirhenates. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**. 110 (4), 1309–1311.
- 121 . Субботин В.В., Демченко П.Ю., Янко О.Г., Харьков Л.Б., Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Николенко А.С. Комплексообразование в системах Re–Se–Hal (Hal – Cl, Br). *Укр. хим. журн.* **2015**. 81, № 12. 87–91.

- 122 . Hendra P.J., Park P.J.D. The vibrational spectra of sulphur and selenium monohalides. *J. Chem. Soc. A* **1968**. 908-911.
- 123 . Колесов Б.А., Федин В.П., Кузьмина О.А., Федоров В.Е. Исследование би- и триядерных тиохлоридных комплексов молибдена методом колебательной спектроскопии. *Координац. химия*. **1987**. 13, №6, 771–777.
- 124 . Субботин В.В., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Николенко А.С., Волков С.В. Семейство трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения. *Укр. хим. журн.* **2015**. 81, № 3, 3–7.
- 125 . Giolando D.M., Papavassiliou M., Pickardt J., Rauchfuss T.B., Steudel R. Synthesis and Structure of 1,4-[(RCp)₂Ti]₂Se₄ and Its Application to the “Chalcogenospecific” Synthesis of 1,2,5,6-Se₄S₄. *Inorg. Chem.* **1988**. V. 27, № 15, 2596-2600.
- 126 . Баранец С.А., Фокина З.А., Демченко П.Ю., Янко О.Г., Николенко А.С., Харькова Л.Б., Гладышевский Р.Е., Волков С.В. Изоструктурные селеногалогениды родия Rh₂Se₉Hal₆ (Hal – Cl, Br). *Укр. хим. журн.* **2013**. 79, № 9, 3–9.
127. T.C. Ho, Q. Shen, J.M. McConnachie, C.E. Kliewer Kinetic characterization of unsupported ReS₂ as hydroprocessing catalyst. *Journal of Catalysis* 276 **2010** 114–128.
128. Б.М. Богословский, З.С. Казакова. Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии. *ГНТИ ХимЛит* М., **1957**. 114
129. И. Губен. Методы органической химии. *ГНТИ ХимЛит*, М. – Л., **1949**. 831
130. Мнджоян А.Л. Синтезы гетероциклических соединений. 1,2,3,4-тетрагидрохинолин Выпуск 4 *Изд-во АН АрмССР*, Ереван, **1959**. 80

ДОДАТОК А

Рисунок А.1 – ТЕМ-мікрофотографія ReSCl_3 Рисунок А.2 – ТЕМ-мікрофотографія $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$.

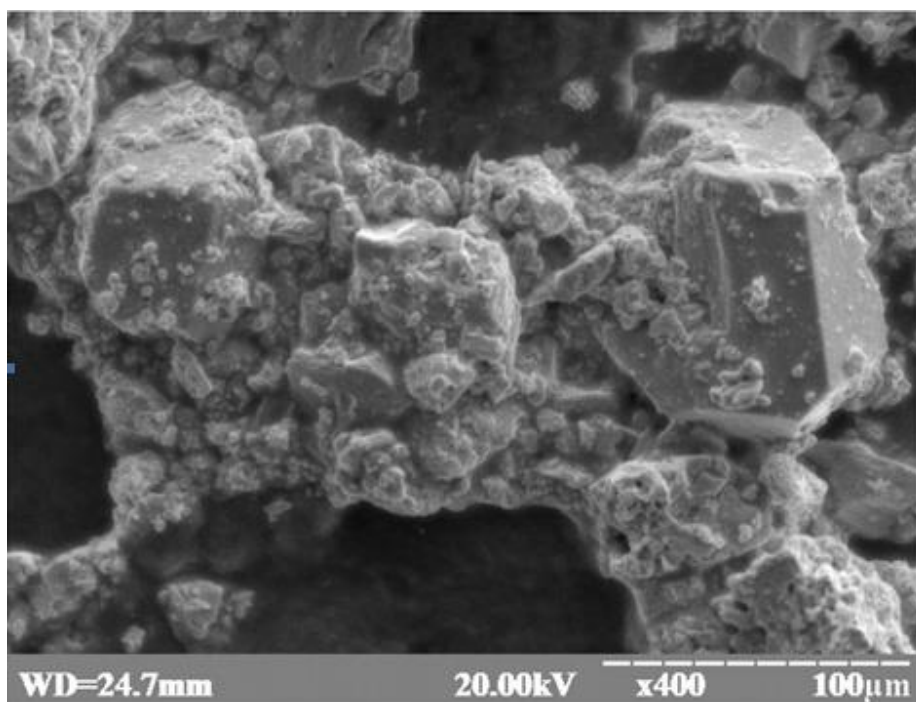


Рисунок А.3 – ТЕМ-мікрофотографія $\text{Re}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_{13}$.

Додаток Б

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Subbotin V.**, Demchenko P. Y., Yanko O., Kharkova L., Gladyshevskii R. E., Volkov S. Synthesis, Structure and Some Catalytic Properties of the New Trinuclear Rhenium Cluster Compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ *Solid State Phenomena*, **2017**, 257, 227-230 (Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).
2. S.V. Volkov, O.G. Yanko, **V. Subbotin**, P.Yu. Demchenko, R.E. Gladyshevskii, L.B. Kharkova On the preparation, structure and bonding of ReSCl_3 *Chem. Met. Alloys*. **2015**. 8, № 3, 13–24. (Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, запис спектрів КРС, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)
3. M. A. Shestopalov, Yu. V. Mironov, **V. V. Subbotin**, and S. V. Volkov 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 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ *Russian Chemical Bulletin*, **2014**. Vol. 63, No. 12, 2625–2629. (Особистий внесок здобувача: участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)
4. О.Г. Янко, Л.Б. Харькова, **В.В. Субботин**, А.С. Николенко, С.В. Волков Семейство трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения. *Укр. хим. журн.* **2015**. 81, № 3, 3–7. (Особистий внесок здобувача: синтез сполук, запис ІЧ-спектрів та спектрів КРС, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)
5. С.В. Волков, О.Г. Янко, П.Ю. **В.В. Субботин**, Демченко, Л.Б. Харькова, Р.Е. Гладышевский Синтез и строение четырехъядерного кластерного селеносульфидобромида рения $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ *Укр. хим. журн.* **2015**. 81, № 9, 7–11. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, запис ІЧ-спектрів та спектрів КРС, їх інтерпретація, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)

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

7. С.В. Волков, Р.Е. Гладышевский, О.Г. Янко, Л. Б. Харькова, П.Ю. Демченко, **В.В.Суботін**, Е.М. Машкова, А.С. Ніколенко Спосіб одержання чотириядерного кластерного селеносульфідоброміду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. Пат. 111360 Україна, МПК C01G 47/00: 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. **V. Subbotin**, O. Yanko, P. Demchenko, L. Kharkova, R. Gladyshevskii, S. Volkov Synthesis, structure and some catalytic properties of the new trinuclear rhenium cluster compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. The XX-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, April 11-15 **2016**, Zaragoza (Spain). Book abstracts. 39, (стендова доповідь).

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

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

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

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

13. **В.В. Суботін**, О.Г. Янко, Л.Б.Харькова, С.О.Баранець Комплексоутворення у системах $\text{Re}-\text{Chal}-\text{Hal}$. 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**. 77, (стендова доповідь).