

УДК 546.719:54-386

Мельник С.Г., Штеменко О.В. (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ)

ДЕЯКІ КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ РЕАКЦІЙ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ПОХІДНИХ ЦИС-ТЕТРАГАЛОГЕНОДИ- μ -АЦЕТАТУ ДИРЕНІЮ(III)

Проведено термічний аналіз похідних $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{L})_2]$ та $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}_4(\text{L})_2]$, де $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, диметилацетамід (ДМАА), диметилформаїд (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО). Розраховано умовну енергію активації та значення передекспоненційного множника реакції видалення аксіального ліганду.

Ключові слова: диференційний термічний аналіз, координаційні сполуки ренію, кінетичні параметри реакції, термічний розклад.

З часу першої пропозиції використання диференційного термічного аналізу В. Робертс-Остеном у 1891р., створення перших термотерезів Т. Холандом в 1915р. та конструювання першого дериватографу Ф. Пауліком, І. Пауліком та Л. Эрдеї у 1954 р. метод термічного аналізу започаткований М.С. Курнаковим (1860–1941) не тільки не втратив своєї значущості за більш як вікову історію свого розвитку, а й залишається невід'ємним інструментом сучасної координаційної хімії та хімії кластерних сполук.

Дослідження процесів, що відбуваються у твердій фазі за нагрівання координаційних сполук, є одним з найбільш цікавих і важливих методів вивчення складу, будови і поведінки речовин, а також методом синтезу нових.

Процеси терморозкладу координаційних сполук у більшості випадків характеризуються багатостадійністю і включають стадії, напрямок і швидкість яких визначаються такими хімічними і фізичними явищами, як масо- і термоперенос, адсорбція і десорбція, формування твердої фази, утворення зародків та ін.

Часто вивчення термічної стійкості речовин дозволяє встановити зв'язок між їх складом і будовою, хімізм термічного розкладання, дає можливість зафіксувати і виділити сполуки, які за класичного підходу синтезувати досить складно, а іноді неможливо.

Особливе значення дослідження термічного розкладу має для нових сполук кластерного центру Re_2^{6+} , тому що завдяки високій стабільності цього біядерного угруповання для похідних диренію(III) характерний цілий комплекс термічних перетворень, що призводять не тільки до утворення нових координаційних сполук, що містять кластерне угруповання реній-реній, а також дозволяють реалізувати технологічні процеси низькотемпературного одержання надчистого металічного ренію і нових функціональних матеріалів на його основі [1–5].

Синтез

Комплекси $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}_4(\text{L})_2]$, де $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ -(I), ДМАА-(II), ДМФА-(III), ДМСО-(IV) одержували відновленням калій перренату у суміші кислот за підвищеного тиску водню. Наважки KReO_4 0,245г розчиняли в 11 мл суміші крижаної оцтової і концентрованої гідрогенбромідної кислот в об'ємному

співвідношенні 2:1. Кварцевий контейнер з реакційною сумішшю розміщували у сталевому автоклаві, у якому створювали тиск водню 30 атм. Автоклав нагрівали до 310–330°C та витримували за цієї температури протягом 4 годин, при цьому тиск у автоклаві підвищувався до 60–70 атм. У отриманий реакційний розчин зеленого кольору, попередньо розділений на чотири рівні об'єми, відразу після фільтрування додавали відповідно 1–2 мл ДМАА, ДМФА, ДМСО. Один із розчинів залишали на кристалізацію без додаткового впливу. Це призводило до зсуву рівноваги [6] у бік утворення комплексів (I, II, III, IV), що випадають в осад у вигляді добре огранованих кристалів зеленого кольору. Вихід цільових продуктів 89–91% досягнуто оптимізацією параметрів автоклавного синтезу згідно [6, 7], змінюючи склад вихідної суміші кислот, а також варіюючи температурою і часом нагрівання.

Комплекси $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{L})_2]$, де $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ -(V), ДМАА-(VI), ДМФА-(VII), ДМСО-(VIII) одержували аналогічним чином із використанням соляної кислоти та збільшенням часу нагрівання до 5 годин за температури 320–340°C, що призводило до підвищення тиску до 70–80 атм. У отриманий реакційний розчин синього кольору, попередньо розділений на чотири рівні об'єми, відразу після фільтрування додавали відповідно 1–2 мл ДМАА, ДМФА, ДМСО. Один із розчинів залишали на кристалізацію без додаткового впливу. Це призводило до утворення комплексів (V, VI, VII, VIII), що випадають в осад у вигляді кристалів синього кольору. Вихід цільових продуктів відповідає 88–90%.

Виділені продукти (I–VIII) є кристалічними речовини, відповідно, зеленого кольору (бромідні) і синього (хлоридні), стійкі на повітрі, добре розчинні в полярних органічних розчинниках, у воді і мінеральних кислотах. У водному розчині відбувається повільний гідроліз з руйнуванням зв'язку метал-метал з утворенням гідратованого реній(IV) оксиду. Кип'ятіння в оцтовій кислоті призводить до переходу досліджуваних речовин у відповідні дигалогенотетра- μ -ацетати диренію(III) $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{X}_2]$ де $\text{X} = \text{Cl}$ та Br , а нагрівання в гідрогенхлоридній та гідрогенбромідній кислоті — в октагалогенід диренію(III) $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ чи $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$, для кількісного виділення якого необхідна присутність у реакційній суміші об'ємного катіону, наприклад Cs^+ , $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ та ін.

Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів (I–VIII) наведені у таблицях 1 та 2.

Таблиця 1. ЕСП розчинів $\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2$, одержаних автоклавним методом (середовище — хлороформ), $C_m = 10^{-3}$ – 10^{-4}

H_2O		L					
H_2O		ДМСО		ДМАА		ДМФА	
ν, cm^{-1}	ϵ	ν, cm^{-1}	ϵ	ν, cm^{-1}	ϵ	ν, cm^{-1}	ϵ
14840	662	14820	576	14820	833	14800	1648
16250пл	338	16250пл	257	16250пл	403	16320пл	756
21420пл	309	21420пл	221	21420пл	349	21520пл	650
24000пл	1099	24000пл	833	24000пл	1155	23680пл	2026
25420	1648	25250	1238	25250	1720	25360	3338
33000пл	6197	33000	5122	33000пл	6757	33000пл	11590
34750	6972	34750	6463	34750	8378	34720	15000
37000	6831	37000	5732	37000	7230	37280	13409

Спектральна картина усіх речовин характеризується наявністю смуги поглинання, віднесеної нами до $\delta \rightarrow \delta^*$ електронного переходу [8] при 14800–14840 cm^{-1} — для $\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2$ та 15680 cm^{-1} для $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2$.

Таблиця 2. ЕСП розчинів $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2$, одержаних автоклавним методом (середовище-хлороформ), $\text{C}_m = 10^{-3}\text{-}10^{-4}$

L							
H ₂ O		ДМСО		ДМАА		ДМФА	
ν, cm^{-1}	ϵ	ν, cm^{-1}	ϵ	ν, cm^{-1}	ϵ	ν, cm^{-1}	ϵ
15680	539	15680	352	15680	319	15680	880
21120	104	21120	56	21120	118	21120	160
31280	2241	31200	1762	31160	3925	31200	3639
38000пл	11555	38000пл	7889	38000пл	20216	38000пл	21080
39520	13865	39360	9580	39520	24528	39280	25064

Безпосередньо перед дослідженням речовину перекристалізували з водних деаерованих розчинів. Контроль чистоти одержуваних сполук здійснювали за даними ЕСП і елементного аналізу.

Термічний аналіз

Криві диференційно-термічного аналізу (ДТА) знімали на дериватографі Q-1500D системи Паулік-Паулік-Ердей зі швидкістю росту температури $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ у струмі очищеного аргону. Швидкість потоку газу була постійною ≈ 5 л/год. Величина наважки складала 100–200 мг. Як еталон використовували прокалений $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Оскільки стадією, яка передує термічному розкладу усіх тетрагалогенодим-карбоксилатів диренію(III) з виділенням металічного ренію, є стадія видалення аксіального ліганду, ми вважаємо за потрібне детальніше розглянути термічний ефект саме цієї ланки процесу термічного розкладу.

Значення першого ендотермічного ефекту, що відповідає видаленню аксіального замісника, зафіксовані на кривих ДТА, наведені в таблиці 3.

Таблиця 3. Кінетичні параметри процесів термічного перетворення досліджуваних сполук

№ з/ч	Формула сполуки	середовище	№ ефекта на діаграмі	T, °C	E, кДж	lnA	Коеф. кореляц. лінійн. Тренда
I	$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	азот	1	170	24,3	1,9	0,73
II	$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}_4(\text{ДМАА})_2]$	азот	1	164	31,3	10,7	0,84
III	$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}_4(\text{ДМФА})_2]$	азот	1	214	20,8	3,2	0,78
IV	$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}_4(\text{ДМСО})_2]$	азот	1	218	35,4	1,1	0,81
V	$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	азот	1	195	81,6	9,9	0,95
VI	$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{ДМАА})_2]$	азот	1	170	54,9	6,4	0,92
VII	$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{ДМФА})_2]$	азот	1	217	84,7	11,7	0,87
VIII	$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{ДМСО})_2]$	азот	1	221	120,4	20,3	0,85

Природу ендо-ефектів уточнювали, досліджуючи процес розкладання I–VIII в ізотермічному режимі за допомогою приладу для терморозкладу. Для цього наважку речовини масою 200 мг витримували за температури прояву першого енергетичного ефекту. У процесі нагрівання періодично здійснювався контроль зміни маси зразка. 4–6 годин нагрівання за фіксованої температури було досить для завершення процесу. Розраховане зменшення маси зразка відповідає видаленню двох молекул ліганду на одну молекулу сполуки для (I), (II), (V) та (VI). При цьому на охолоджуваних частинах приладу фіксуються конденсовані краплі відповідно води та ДМАА. Одержані ж дані для речовин (III, IV, VII та VIII) з ДМФА та ДМСО свідчили про неповне видалення молекул аксіальних замісників. А це в свою чергу зумовлює протікання термічної взаємодії невидаленого залишку ліганду з біядерною частиною, в результаті

розрахунок умовної енергії активації і передекспоненціального множника є першим необхідним етапом для вивчення докладного механізму реакції.

Значення умовної енергії активації (E) і передекспоненційного множника (A) знаходили графічним методом, виходячи з рівняння (3) [11, 12]:

$$\ln \Delta m - 2 \ln T = \ln A_0 - E/RT, \quad (3)$$

де Δm — зменшення маси речовини, розраховане за ТГ-кривою, %; $\ln A_0$ — натуральний логарифм передекспоненційного множника, R — універсальна газова стала, T — температура, К. При цьому тангенс кута нахилу графіка прямої в координатах $(\ln \Delta m - 2 \ln T)$ від $1/T$ визначає значення E/R . Розрахунки проводили за початковою гілкою термічного ефекту на ділянці, що відповідає ступені перетворення $\alpha < 0,3-0,5$. У середньому обраховувалося до 70 точок.

Через те що відносна кінетична лабільність координаційних сполук у реакціях термолізу є функцією не тільки енергії активації, а і передекспоненційного множника, його значення також розраховувалися (табл. 3).

Наведені параметри (енергія активації та передекспоненційний множник) є кінетичними характеристиками, які можуть бути використані при виборі галогенокарбоксилатних кластерів ренію цис-конфігурації, низькотемпературний розклад яких, дозволяє одержувати надчистий металічний реній та нові неорганічні матеріали на його основі методом CVD, оскільки термічний розклад останніх лімітується стадією видалення аксіального ліганду.

Висновки

Термічна дисоціація розглянутого класу тетрагалогеноди- μ -ацетатів диренію(III) починається з реакції видалення аксіального ліганду, що є необхідною умовою перебігу наступних стадій термічного розкладу.

За термічного розкладу в інертній атмосфері в кожній парі тетрагалогеноди- μ -ацетатів диренію(III) у хлоридних похідних кластерів значення температури, за якої відбувається видалення аксіального ліганду, вище за температуру такого ж процесу у бромідних похідних.

З огляду на це логічно повинна зростати і енергія активації реакції видалення аксіального замісника. Це і спостерігається при розгляді величин енергії активації у кожній парі комплексних кластерних сполук. Це підтверджує думку про те, що покриття металічного ренію із характеристиками що відповідають технічним вимогам до металічного ренію, що застосовується у промисловості [13], одержуються при застосуванні саме бромідних вихідних.

При порівнянні енергії активації в середині ряду бромідних і хлоридних кластерів значення останньої зростає, що, імовірно, призводить до затруднення видалення аксіального замісника. Це підтверджує попередні експериментальні дані [1, 14] одержання покриттів металічного ренію із зміною аксіального ліганду. Так, якісні покриття одержуються при термолізі сполук з водою і ДМАА як у бромідних так і у хлоридних кластерах. Проте це пояснюється і тим фактом, що температура видалення аксіального замісника у ДМФА та ДМСО накладається на температуру цис-транс ізомеризації відповідного кластеру.

Література

1. Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Шрам В.П. и др. Термическое разложение биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) // Журн. неорган. химии, 1985. — Т. 30. — № 12. — С. 3085–3089.
2. Османов Н.С., Аббасова Т.А., Котельникова А.С. Исследование карбоксилатных комплексов рения(III) со связью металл-металл // Коорд. химия, 1995. — Т. 40. — № 1. — С. 89–91.

3. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Веденкина Л.Г. и др. Масс-спектральное исследование процессов сублимации некоторых кластерных соединений рения // Коорд. химия, 1984. — Т. 10. — № 1. — С. 72–76.
4. Cotton F. A., Gage L. D., Rice C. E. Some New Types of Quadruply Bonded Dirhenium Compounds Containing Bridging Carboxylato Groups // Inorg. Chem., 1979. — Vol. 18. — P. 1138–1142.
5. Shtemenko A.V. Binuclear Rhenium Clusters as a Basis for Metal Coatings // Rhenium and Rhenium Alloys. — Pensilvania: TMS publication, 1997. — P. 173–178.
6. Голованева И.Ф., Бовыкин Б.А., Штеменко А.В. и др. // Журн. неорг. химии, 1987. — Т. 32. — № 2. — С. 387.
7. Штеменко А.В., Котельникова А.С., Бовыкин Б.А., Голованева И.Ф. // Журн. неорг. химии, 1986. — Т. 31. — № 2. — С. 399.
8. Штеменко А.В., Голиченко А.А., Кожура О.В. // Вопросы химии и хим. технологии, 2000. — № 2. — С. 21.
9. Штеменко А.В., Столяренко В.Г., Коваленко И.Л. Термические свойства кластерных тетра-μ-фосфатов дирения(III) // Вопросы химии и хим. технологии, 2006. — № 3. — С. 22–27.
10. Федоров С. GetData 2.24 Программа для оцифровки графиков.
11. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физ.-хим. анализа вязущих веществ: Учеб.пособие. — М.: Высш.школа, 1981. — 335 с.
12. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. — Новосибирск: Наука, 1982. — 127 с.
13. Лебедев К.Б. Рений. — М.: Metallurgizdat, 1963. — 190 с.
14. Штеменко А.В., Матросов А.С., Тихонов В.И. // Вопросы химии и хим. технологии, 2000. — № 2. — С. 247.

© Мельник С.Г., Штеменко О.В., 2010

Поступила в редакцию 24.02.2010 г.

УДК 546. 65' 56' 43

Войтенко Т.А. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ВТНП МАТЕРІАЛІВ

Вивчено методи синтезу тонких плівок високотемпературних надпровідних матеріалів. Показано, що в залежності від кінцевого ВТНП продукту та області його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні технології одержання.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, тонкі плівки, методи одержання.

Одержання високотемпературних надпровідних (ВТНП) матеріалів із заданими характеристиками є важливою метою, сформульованою практично одразу ж після відкриття цього класу складних купратів. Поява ВТНП з переходом у надпровідний стан при температурах, що перевищують температуру рідкого азоту, відкрило шлях до розробки приладів з унікальними параметрами, які функціонують при досить простих і відносно дешевих системах охолодження, замість традиційного недешевого гелієвого обладнання. Перспективні області застосування ВТНП включають компактні і потужні двигуни для кораблів і підводних човнів, генератори, накопичувачі та резонатори для військової техніки, електромагнітні екрани, магнітні і електромагнітні датчики, магнітометри, швидкодіючі і компактні мікропроцесори, мікроелектронні СВЧ-компоненти. Надзвичайно широкий спектр застосування ВТНП-матеріалів обумовлений відсутністю втрат на постійному струмі і невеликими втратами на