На правах рукописи

Kyrf

Куликова Елизавета Сергеевна

БИ-(Re–Ru) И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ (Re–Ni–Ru) АЛКОКСОПРОИЗВОДНЫЕ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет".

Научный руководитель:	Дробот Дмитрий Васильевич доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ
Официальные оппоненты:	Трошкина Ирина Дмитриевна доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
	Федосеев Александр Михайлович доктор химических наук, заведующий лабораторией химии трансурановых элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»
Ведущая организация:	Акционерное общество «Высокотехнологический научно- исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара» (ВНИИНМ)

Защита состоится <u>20 марта 2019 г. в 14:00 часов</u> на заседании Диссертационного совета Д 212.131.10 на базе ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет" по адресу: 119571, Москва, Проспект Вернадского, 86 (аудитория М-119).

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86, ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» (МИТХТ им. М.В. Ломоносова).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» по адресу: 119454, Москва, пр. Вернадского, 78 и на сайте https://www.mirea.ru/science-and-innovation/dissertation-tips/dissertation-council-d-212-131-10/

Автореферат разослан «___»____ 2019 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д.212.131.10, кандидат химических наук

Tynus

Путин Алексей Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность темы.</u> В последние десятилетия значительно возрос интерес к химии рения, его соединений и сплавов, проблеме получения функциональных материалов на их основе. В первую очередь, это связано с уникальными физическими и химическими свойствами указанных материалов и расширяющимися областями применения [1]. Современная промышленность предъявляет высокие требования к расширению номенклатуры материалов с заданным набором свойств и качеств, и усовершенствованию технологических процессов их получения.

Одним из подходов к получению материалов с заданным комплексом свойств является алкоксотехнология, заключающаяся в термическом или гидролитическом разложении алкоксопроизводных металлов. К преимуществам метода можно отнести возможность получения материалов высокой степени фазовой чистоты, проведение процессов при низких температурах и получение ультрадисперсных и наноразмерных порошков. Требуют разрешения задачи связанные с: 1 - прогнозированием возможности замещения атома рения на гетероатом в молекуле ReO_x(OR)_y (R= Me, Et, Prⁱ), что позволит получить фазы (соединения) потенциально востребованные процессами «зеленой химии»; 2 - экспериментального подтверждения позиции (1) и, в конечном счете, разрешения зависимости «состав – структура – свойства – гранулометрия» для рассматриваемых объектов.

Сведений о получении гетерометаллических алкосокомплексов на основе рения – рутения и рения – никеля – рутения найти в литературе не удалось.

Алкоксо– и оксоалкоксопроизводных рения являются предшественниками в процессах получения ультрадисперсных и наноразмерных ренийсодержащих материалов, которые находят широкое применение в различных областях промышленности, от металлических сплавов и лигатур, до катализаторов органических реакций и процессов получения моторных топлив. Изучению их состава, структуры и свойств в посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ [2-4].

Среди материалов, востребованных в космической отрасли и авиастроении (двигатели 5-го поколения) особое внимание уделяется сплавам и лигатурам Re – Ni – Ru. Добавка рутения позволяет увеличивать термостойкость сплава Re – Ni как минимум на 200°C. Традиционные методы получения подобных сплавов, такие как индукционная, электронно-лучевая и электродуговая плавки, порошковая металлургия, обладают существенными недостатками. Основными из них являются высокие температуры процесса (~ 2000°C) и значительные триметаллических энергозатраты. Использование би-И алкоксопроизводных как предшественников при получении соответствующих сплавов позволит существенно снизить температуры получения этих материалов, что, в свою очередь, значительно уменьшит энергозатраты.

Ежегодно в мире образуется 800 миллиардов тонн биомассы [5]. Это возобновляемое природное сырьё, пригодное к переработке в различные углеводороды. Наиболее распространенным первичным продуктом переработки биомассы является биоэтанол, который не может быть использован напрямую в двигателях внутреннего сгорания. При получении необходимых топливных углеводородов либо нефтехимических субстратов из биоэтанола применяют нанокомпозитные ренийсодержащие каталитические материалы.

<u>Цель работы</u> состоит в разработке фундаментальных основ и методов получения биметаллических (Re – Ru) и триметаллических (Re – Ni – Ru) алкоксопроизводных, установлении их состава, строения, свойств и применении в качестве предшественников при создании катализаторов и получении ультра– и нанодисперсных порошков сплавов и (или) лигатур Re – Ru, Re – Ni – Ru.

Достижение цели включает решение следующих задач:

1. Выполнение квантово – химических расчетов с целью прогназирования возможности замещения атомов рения на атомы рутения в изопропилатном (Re₄O₆(OPrⁱ)₁₀) комплексе рения. Экспериментальное подтверждение прогноза;

2. Разработка методов направленного и воспроизводимого синтеза новых алкоксопроизводных Re – Ru и Re – Ni – Ru, исследование новых фаз совокупностью методов

характеризации (ИК спектроскопия, анализ распределения элементов, рентгеновский флуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, исследования методом порошковой дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения);

3. Получение активных компонентов катализаторов с последующим применением полученных катализаторов в реакциях кросс – конденсации и восстановительной дегидратации спиртов;

4. Получение сплавов и (или) лигатур Re – Ru, Re – Ni – Ru.

<u>Научная новизна</u>.

1. Впервые в программе «Природа 06» проведены квантово – химические расчеты строения и относительной термодинамической устойчивости моно– и гетероядерных кластеров

 $M_{4-y}N_yO_6(OMe)_{10}$ (M,N = Ru, Re; y = 0–4), включая геометрические гетероатомные изомеры. Показана принципиальная возможность замещения атомов рения в тетраядерных кластерах при сохранении циклического строения. Установлено, что с увеличением числа атомов Ru относительная термодинамическая стабильность кластеров уменьшается и в тетраядерном нейтральном кластере рутения сохранение замкнутой циклической структуры достигается за счет мостиковых атомов кислорода;

2. Впервые предложен вариант получения оксометилатного комплекса рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OCH_3)_{12}$ и изопропилатного комплекса рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$ (y = 1–4), включающий взаимодействие $Ru(AcAc)_3$ и метилата или изопропилата рения, полученных анодным растворением рения в соответствующем спирте. Полученные комплексы охарактеризованы совокупностью методов (ИК, анализ распределения элементов, РФА, исследованы методом порошковой дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения) и установлено, что рутений замещает рений, подтверждая квантово – химические расчеты;

3. Впервые предложен вариант получения оксометилатного комплекса рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OCH_3)_{12}$ и изопропилатного комплекса рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6$ (OPr^i)₁₀, (x = 1–4, y = 1–4), включающий взаимодействие $Ru(AcAc)_3$ и метилата или изопропилата рения – никеля, полученных анодным растворением никеля в соответствующем алкоксиде рения. Полученные комплексы охарактеризованы совокупностью методов (ИК, РФА, методом порошковой дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения);

4. Впервые проведены реакции кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов, где в качестве активных компонентов катализатора использовали метилат и изопропилат Re – Ru на матрице γ -Al₂O₃. Показано, что катализатор Re – Ru/Al₂O₃, полученный из изопропилата и метилата позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды C₃-C₁₁ с выходом достигающим 62.55 мас.%. и 61.76 мас.% соответственно, что на 11.21 мас.% больше по сравнению с Ta – Re/Al₂O₃ и на 13.17 мас.% больше по сравнению с Re – W/Al₂O₃ катализаторами;

5. Впервые получены сплавы и (или) лигатуры Re – Ru и Re – Ni – Ru при 650°С и 1 атмосфере водорода и в автоклаве при 650°С и 5 атмосферах водорода, которые охарактеризованы совокупностью методов и подтверждают наличие металлических фаз.

Практическая значимость.

Разработаны методы воспроизводимого синтеза оксоалкоксосоединений, содержащих рений и рутений, рений – никель – рутений;

С использованием катализаторов Re – Ru/Al₂O₃, полученных из изопропилата и метилата, проведены реакции превращения этанола в бутанол–1 и гексанол–1, реакции превращения этанола и совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в углеводороды C₃-C₁₁ с выходом, достигающим 62.55 мас.%. и 61.76 мас.%, соответственно, реакции

превращения продуктов АБЭ ферментации с выходом целевой фракции углеводородов C_3-C_{10} , составляющей 83.2 мас.% и 83.1 мас.%, соответственно;

Разработаны методы воспроизводимого синтеза сплавов и (или) лигатур Re – Ru и Re – Ni – Ru восстановлением при 650°C и 1 атм водорода и в автоклаве при 650°C и 5 атм водорода;

Результаты исследований используют в учебном процессе МИРЭА - Российского технологического университета (Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова). Направление 18.04.01 «Химическая технология», курсы «Химическая технология малых металлов» и «Материаловедение и технология современных перспективных материалов».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты квантово – химического расчета, позволившие оценить возможность замещения атомов рения на атомы рутения в изопропилатном (Re₄O₆(OPrⁱ)₁₀) комплексе рения. Экспериментальные подтверждения прогноза;

2. Результаты использования вариантов методов электрохимического синтеза первых примеров алкоксопроизводных рения – рутения, рения – никеля – рутения. Результаты изучения их физико-химических свойств;

3. Результаты получения активных компонентов катализаторов Re – Ru/Al₂O₃, полученных из метилата и изопропилата с их последующим применением в реакции превращения этанола в бутанол–1 и гексанол–1, реакции превращения этанола и совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина и продуктов АБЭ ферментации;

4. Результаты низкотемпературного восстановления (< 700°С) в водороде алкоксопроизводных Re – Ru и Re – Ni – Ru для получения сплавов и (или) лигатур Re – Ru и Re – Ni – Ru.

<u>Достоверность и обоснованность результатов</u> обеспечена использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов анализа. Достоверность представленных результатов о полученных алкоксокпроизводных рения, сплавах и (или) лигатурах Re – Ru и Re – Ni – Ru, а так же применение в реакциях кросс – конденсации и восстановительной дегидратации спиртов, где в качестве активных компонентов катализатора использовались метилат и изопропилат Re – Ru на матрице γ –Al₂O₃ подтверждена многократными воспроизводимыми экспериментами, согласованностью экспериментальных данных, полученных с помощью различных физико-химических методов.

<u>Личный вклад автора</u>. В основу диссертационной работы вошли исследования, выполненные в период 2014 - 2018 гг. Автор участвовала в постановке цели и задач исследования, на основании проведенного обзора отечественных и зарубежных научных публикаций. Автор самостоятельно провела электрохимический синтез индивидуальных рутения, метилатов рения, изопропилатов рения, синтез ацетилацетоната синтез биметаллических метилатов рения – рутения, рения – никеля, изопропилатов рения – рутения, рения – никеля, триметаллических метилатов рения – никеля – рутения, изопропилатов рения – никеля – рутения, получила сплавы и (или) лигатуры Re – Ru и Re – Ni – Ru, обработала и проанализировала большинство экспериментальных данных. Автор самостоятельно сформулировала и обобщила основные выводы исследований. Активно участвовала в написании статей и представлении докладов на научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 12 международных и всероссийских конференциях, а также научных школах и конкурсах, в том числе: XIII Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва, НИЦ «Курчатовский институт», 27–30 октября 2015 г.), VI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2015 (г. Москва, 11–12 ноября 2015 г.), V Международная конференция – школа по химической технологии XT'16 (г. Волгоград 16-20 мая 2016 г.), ХХ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г.Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 г.), XVI Международная научно – техническая конференция «Наукоемкие химические технологии - 2016» с элементами школы молодых ученых (г. Москва, 10-15 октября 2016 г.), XIV Курчатовская молодёжная научная школа (г. Москва, НИЦ «Курчатовский институт», 8-11 ноября 2016 г.), XX Всероссийская конференция молодых ученых химиков (г. Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017 г.), Национальная молодежная научная школа для молодых ученых, аспирантов и студентов старших курсов по современным методам исследований наносистем и материалов «Синхротронные и нейтронные исследования» (СИН-нано – 2017) (г. Москва, НИЦ «Курчатовский институт», 26 июня–7 июля 2017 г.), Юбилейная XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (г. Москва, НИЦ «Курчатовский институт», 14–17 ноября 2017 г.), Пятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Суздаль ИФТТ РАН, 17–21 июня 2018 г.), RACIRI Summer School 2018 «From Basic Science and Applications to Technologies inspired by Nature» (Рюген, Германия, 25 августа–1 сентября 2018 г.), 10-th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization (г. Москва, 3–6 октября 2018 г.).

<u>Публикации</u>. Основные научные результаты, полученные по итогам выполнения диссертационной работы, отражены в 18 работах, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, и 14 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях, научных школах и конкурсах.

<u>Объекты исследования</u>. Оксометилат рения $Re_4O_6(OMe)_{12}$, изопропилат рения $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$, ацетилацетонат рутения $Ru(AcAc)_3$, оксометилат рения – рутения

 $Re_{4-y}Ru_yO_6(OCH_3)_{12}$, изопропилат рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$, оксометилат рения – никеля $Re_{4-x}Ni_xO_6(OMe)_{12}$, изопропилат рения – никеля $Re_{4-x}Ni_xO_6(OPr^i)_{10}$, оксометилатный комплекс рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OCH_3)_{12}$, изопропилатный комплекс рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OPr^i)_{10}$, сплавы и (или) лигатуры Re - Ru и Re - Ni - Ru.

<u>Структура и объем работы</u>. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературных источников и приложений. Материал диссертации изложен на 149 страницах, содержит 38 таблиц, 77 рисунков. Список литературных источников содержит 132 наименования. Приложения общим объемом 16 страниц содержит 16 таблиц и 12 рисунков. Структура работы представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. Структура диссертационной работы

<u>Соответствие паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия</u>. Работа соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п3. «Химическая связь и строение неорганических соединений».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

<u>Во введении</u> обоснована актуальность выбранной темы и поставлена цель и задачи исследования.

<u>Литературный обзор</u> состоит из 3 разделов, которые содержат данные об алкоксотехнологии, алкоксопроизводных рения способах их получения, свойствах и структуре, о сплавах на основе рения, о катализаторах, содержащих рений, используемых при переработки биотоплив, дана информация о реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации

спиртов и АБЭ ферментации, а также выводов из литературного обзора и постановка задач исследования.

<u>Экспериментальная часть</u> содержит перечень исходных материалов, методов исследования и оборудования, 7 разделов, отражающие получение и исследование алкоксопроизводных рения, рения – никеля, рения – рутения, рения – никеля – рутения, применение полученных алкоксопрозводных для получения сплавов и (или) лигатур рения – рутения, рения – никеля, рения – никеля, рения – вутения, применение алкоксопроизводных рения – никеля – рутения, применение алкоксопроизводных рения – никеля – рутения, применение алкоксопроизводных рения – вутения, применение алкоксопроизводных рения – в качестве активных компонентов катализаторов в реакциях кросс-конденсации, восстановительной дегидратации спиртов и АБЭ ферментации.

2.1. Методы исследования и аналитический контроль

Квантово-химические расчеты проводились по программе "Природа 06" с использованием функционала РВЕ, учитывающего релятивистские поправки.

Для электрохимических синтезов использовался лабораторный источник тока DC PowerSupply HY 30001E фирмы Mastech (США).

Все операции, связанные с синтезом алкоксопроизводных, проводили в «сухом» боксе в атмосфере азота или аргона, поскольку они чувствительны к влаге и кислороду воздуха.

Анализ на содержание С, Н выполнен методом количественного органического микроанализа (ХА) на элементном анализаторе EA 1112 производства фирмы «TermoFinnigan».

Термическую обработку образцов проводили в лабораторной печи ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н».

Дифрактограммы получены на дифрактометре D8 Advance Bruker Germany. При идентификации фаз использовали картотеку PDF-2 и Crystallography Open Database (COD).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре D2 PHASER Bruker Germany.. При идентификации фаз использовали картотеку PDF 4+ Organic и COD. Обработка результатов и рентгенофазовый анализ образцов выполнялась с помощью программных комплексов DIFFRACplus (EVA и TOPAS 4.2.0.2).

ИК-спектры жидкостей в области $3600 - 50 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany.

ИК спектры жидкостей в области 4000 – 450 см⁻¹ регистрировали на приборе VERTEX 70v Bruker Germany.

Рентгеновский флуоресцентный анализ выполнен на волнодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре Rigaku ZSX Primus II.

Анализ распределения элементов в образцах проводили методом энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА, СЭМ JSM5910–LV, аналитическая система AZTEC).

Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) проводились на экспериментальной станции «PCA» с использованием дифрактометра станции «Белок» Курчатовского источника синхротронного излучения. Съемка дифракционных картин проводилась в геометрии Дебая – Шеррера (на пропускание) с помощью двумерного детектора. Определение качественного и количественного фазового состава проводилась с помощью программы «Match!» с использованием порошковой базы данных PDF-4+ и COD.

2.2 Квантово – химические расчеты

качестве исходной модели выбран В $Re_4O_6(OPr^1)_{10}$ изопропилат рения синтез И строение которого подробно описаны в [2]. Для уменьшения числа атомов концевые группы OPr¹ были заменены на ОМе, поскольку замена не оказывала существенного влияния на строение металлического остова. На рисунке 2 приведена теоретическая структура метилата рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (1), в котором в структуре пунктиром выделен кластер Re₄.

Позиции атомов металлов и кислорода пронумерованы и их обозначения сохраняются для всех рассчитанных кластерах.



Рисунок 2. Структура Re₄O₆(OMe)₁₀

Для гетерометаллического кластера $Re_3RuO_6(OMe)_{10}$, в котором один из атомов Re замещен на Ru, проведены расчеты двух возможных геометрических изомеров, различающихся позициями атомов рутения: $Re_3Ru^3O_6(OMe)_{10}$ (**2a**) и $Re_3Ru^4O_6(OMe)_{10}$ (**2b**) (рис.3).



Рисунок3. Структура Re₃Ru³O₆(OMe)₁₀ (**2a**); Структура Re₃Ru⁴O₆(OMe)₁₀ (**26**)

Рассчитаны величины разности полных энергий атомов и полных энергий изомерных форм стабильных кластеров, которые составили 12.2395 и 12.2520 атомных единиц (а.е.) для 2а и 26 соответственно. Следовательно, изомер 26, в котором атом Ru занимает позицию 4, является термодинамически более стабильным.

Для гетерометаллического кластера $Re_2Ru_2O_6(OMe)_{10}$, в котором два атома Re замещены на атомы Ru рассчитаны три геометрических изомера, различающихся позициями атомов металлов: два, в которых одноименные атомы металла занимают эквивалентные позиции и расположены симметрично по короткой или длинной диагонали ромба, – $Re_2Ru_2^{1,3}O_6(OMe)_{10}$ (**3a**) и $Re_2Ru_2^{2,4}O_6(OMe)_{10}$ (**36**) и один, в котором одноименные атомы металла занимают соседние неэквивалентные позиции, – $Re_2Ru_2^{1,4}O_6(OMe)_{10}$ (**3b**) (рис.4).



Рисунок 4. Структура Re₂Ru₂^{1,3}O₆(OMe)₁₀ (**3a**); Структура Re₂Ru₂^{2,4}O₆(OMe)₁₀ (**36**); Структура Re₂Ru₂^{1,4}O₆(OMe)₁₀ (**3b**)

Сравнение разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров изомеров **3a** (12.1196 a.e.), **36** (12.0996 a.e.) и **3**в (12.1394 a.e.) показывает, что структура **3**в, в которой Ru находится в позициях 1 и 4, энергетически наиболее выгодна.

Для кластера $ReRu_3O_6(OMe)_{10}$ проведены расчеты двух возможных геометрических изомеров (**4a** и **46**), различающихся позициями атомов рения: Re^1 и Re^2 (рис.5).



Рисунок. 5. Структура Re¹Ru₃O₆(OMe)₁₀ (**4a**); Структура Re²Ru₃O₆(OMe)₁₀ (**4б**)

Разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров изомеров **4a** и **46** составили 12.0273 и 12.0346 а.е. соответственно, следовательно, термодинамически более стабильным является изомер, в котором атом рения занимает позицию 2.

Отсутствие связей металл-металл показано и для оксометилата рутения Ru₄O₆(OMe)₁₀ (**5**) (рис.6), в соответствии с результатами расчета по программам «Природа» и «Гауссиан».

Связи металл-металл в изомерах кластера $Re_3RuO_6(OMe)_{10}$ (**2а** и **26**) существуют только между атомами в положениях M^2-M^4 , причем связи между разноименными атомами Re^2-Ru^4 несколько короче, чем между одноименными Re^2-Re^4 . В **3а**, где атомы Ru расположены в положениях M^1-M^3 , связь металл-металл существует между соседними



Рисунок 6. Структура Ru₄O₆(OMe)₁₀ (**5**)

атомами $\operatorname{Ru}^{1}-\operatorname{Re}^{2}$ и по короткой диагонали $\operatorname{Re}^{2}-\operatorname{Re}^{4}$ (табл.1), тогда как в изомерах **36** и **38**, где атомы рутения занимают позиции $\operatorname{M}^{2}-\operatorname{M}^{2}$ или $\operatorname{M}^{1}-\operatorname{M}^{4}$, появляется третья связь: между атомами $\operatorname{Ru}^{4}-\operatorname{Re}^{1}$ или $\operatorname{Ru}^{4}-\operatorname{Ru}^{1}$ соответственно. В обоих изомерах кластера $\operatorname{Re}\operatorname{Ru}^{3}O_{6}(\operatorname{OMe})10 - (4a \text{ и } 46)$, а также в $\operatorname{Ru}_{4}O_{6}(\operatorname{OMe})_{10}$ (5) связи металл-металл отсутствуют.

Полные энергии кластеров дают возможность сравнивать относительную термодинамическую стабильность только изомерных форм. Для сравнения относительной термодинамической стабильности комплексов различного состава рассчитаны разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров ΔE (табл.1). На основании этих результатов составлен общий ряд их относительной термодинамической устойчивости: $Re_4O_6(OMe)_{10} > Re_3^{1;2;3}Ru^4O_6(OMe)_{10} > Re_3^{1;2;4}Ru^3O_6(OMe)_{10} > Re_2^{2;3}Ru_2^{1;4}O_6(OMe)_{10} > Re_2^{2;4}Ru_2^{1;3}O_6(OMe)_{10} > Re_2^{1;3}Ru_2^{2;4}O_6(OMe)_{10} > Re^2Ru_3^{1;3;4}O_6(OMe)_{10} > Re^1Ru_3^{2;3;4}O_6(OMe)_{10} > Ru_4O_6(OMe)_{10}$

Таблица 1. Величины межатомных расстояний металл-металл (Å) и разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров $\text{Re}_x\text{Ru}_{4-x}O_6(\text{OMe})_{10}$ (x=4–0) из атомов - ΔE^{**} (a.e.)

Комплекс	ΔE^{**}	$M^1 - M^2$	$M^2 - M^3$	$M^3 - M^4$	M^4 – M^1	$M^1 - M^3$	$M^2 - M^4$
$Re_4O_6(OMe)_{10}$	13.3398	2.642	3.101	2.646	3.140	5.087	2.751
$Re_4O_6(OMe)_{10}^{*)}$	11.3758	2.799	3.250	2.754	3.264	5.350	2.830
$[\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]^{-2}$		2.603	2.691	2.517	2.985	4.701	2.642
$Re_3^{1;2;4}Ru^3O_6(OMe)_{10}$	12.2395	3.160	3.163	3.188	3.202	5.752	2.703
$[\text{Re}_3^{1;2;4}\text{Ru}^3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]$		3.299	2.634	2.596	3.180	5.200	2.634
$Re_{3}^{1;2;3}Ru^{4}O_{6}(OMe)_{10}$	12.2520	3.156	3.189	3.189	3.174	5.768	2.660
$[\text{Re}_3^{1;2;3}\text{Ru}^4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]$		3.147	2.678	2.601	3.118	5.149	2.656
$\text{Re}_{2}^{2;4}\text{Ru}_{2}^{1;3}\text{O}_{6}(\text{OMe})_{10}$	12.1196	2.580	3.163	3.186	3.646	4.987	2.909
$[\text{Re}_2^{2;4}\text{Ru}_2^{1;3}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]^{-2}$		2.644	3.197	3.173	2.596	5.079	2.750
$Re_2^{1;3}Ru_2^{2;4}O_6(OMe)_{10}$	12.0996	2.806	3.166	3.177	2.694	5.249	2.679
$[\text{Re}_2^{1;3}\text{Ru}_2^{2;4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]^{-2}$		2.711	2.731	2.684	2.688	4.722	2.633
$Re_{2}^{2;3}Ru_{2}^{1;4}O_{6}(OMe)_{10}$	<u>12.1394</u>	<u>2.736</u>	<u>3.238</u>	<u>3.210</u>	<u>2.680</u>	<u>5.250</u>	<u>2.718</u>
$[\text{Re}_2^{2;3}\text{Ru}_2^{1;4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]^{-2}$		2.681	2.680	3.157	3.049	4.832	2.775
$Re^{1}Ru_{3}^{2;3;4}O_{6}(OMe)_{10}$	12.0273	3.132	3.134	3.152	3.162	5.392	3.237
$Re^{2}Ru_{3}^{1;3;4}O_{6}(OMe)_{10}$	12.0346	3.134	3.155	3.185	3.213	5.434	3.264
$[\text{Re}^2 \text{Ru}_3^{1;3;4} \text{O}_6(\text{OMe})_{10}]^{-1}$		3.096	3.198	3.168	2.677	5.379	2.769
$Ru_4O_6(OMe)_{10}$	12.4810	3.160	3.142	3.093	3.114	5.345	3.247
$Ru_4O_6(OMe)_{10}^{(*)}$	10.6472	3.232	3.213	3.138	3.179	5.433	3.344
$[Ru_4O_6(OMe)_{10}]^{-2}$		2.585	3.156	2.682	3.151	4.869	3.170

^{*)} Расчет по программе Гауссиан, в базисе lanl2dz методом b3lyp.

**) Энергия образования из атомов в атомных единицах (а.е.=27.2 эВ)

Жирным шрифтом выделены кластеры, которые являются термодинамически более стабильными в каждой группе изомеров, жирным и подчеркнутым - изомер, существование которого наиболее вероятно.

2.3. Синтез алкоксопроизводных рения, рения – никеля (MR, IR, MRN, IRN) (табл. 2)

Металлические бруски рения и пластинки никеля с массовой долью элемента 99,9% растворяли в предварительно обезвоженном метаноле или изопропаноле в электрохимической ячейке по методикам, описанных в работах [2-4]. В таблице 2 суммированы условия получения алкоксопроизводных рения, рения – никеля с указанием проведенных методов характеризации. Для метилатов напряжение поддерживали 10–30 V, ток 10–30 мА, для изопропилатов - напряжение 130–210 V, ток 30–80 мА. В качестве электропроводящей добавки использовали обезвоженный хлорид лития или бромистый тетра бутиламмоний (все синтезы, проведенные с данной электропроводящей добавкой, имеют индекс В).

J	F = = + + + = =				
		Объем, мл	Время	Macca	
Образец	Формула		процесса,	растворенного	Методы характеризации
			Ч	металла, г	
MR-1	$Re_4O_6(OMe)_{12\pm x}$	120	58	5.7569	ИК, элементный анализ, СЭМ, XRPD
MR-2	$Re_4O_6(OMe)_{12\pm x}$	100	62	3.4697	-
MR-3	$Re_4O_6(OMe)_{12\pm x}$	100	54	3.9784	ИК
MR-4	$Re_4O_6(OMe)_{12\pm x}$	120	47	4.2369	-
MR-5	$Re_4O_6(OMe)_{12\pm x}$	80	39	2.9256	ИК
MR _B -1	$Re_4O_6(OMe)_{12\pm x}$	200	28	4.0952	РФА, XRPD
IR-1	$Re_4O_6(OPr^i)_{10}$	150	78	2.4856	ИК, элементный анализ, СЭМ, XRPD
IR-2	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	100	80	3.4286	ИК
IR-3	$Re_4O_6(OPr^i)_{10}$	200	92	2.7387	ИК
IR _B -1	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	200	28	3.1062	ИК, РФА, XRPD
MRN-1	Re _{4-x} Ni _x O ₆ (OMe) ₁₂	90	122	0.4804	ИК
MRN _B -1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$	100	5	0.8521	ИК, РФА, XRPD
IRN-1	$Re_{4-x}Ni_xO_6(OPr^i)_{10}$	120	147	0.2351	ИК
IRN _B -1	$Re_{4-x}Ni_xO_6(OPr^i)_{10}$	100	18	0.4017	ИК, РФА, XRPD

Таблица 2. Сводная таблица синтезированных алкоксопроизводных рения, рения – никеля, с указанием проведенных методов характеризации

Все исследования с помощью ИК-спектроскопии проводили для растворов. У всех исследованных образцов в ИК – спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем исследованном диапазоне: 3350–3310 см⁻¹ - v(O-H), 2970–2928 см⁻¹ - $v_{str}(C-H)$ (as), 2885–2830 см⁻¹ - $v_{str}(C-H)$ (s), 1466–1456см⁻¹ - $v_{as}(C-C)$, 1376–1306 см⁻¹ - v(C-C), 1161–1128 см⁻¹ - v(C-O), 950–906 см⁻¹ - v(Re=O), 817–815см⁻¹ - v(Re-O(R)-Re) (мостик),

678–602 см⁻¹ - v(Re–O(R)), 486–463см⁻¹ – v(Re–O–(R)), 427–414 см⁻¹ - v_a(ReO), 356 – 318 см⁻¹ - v_s(ReO), 287–201 см⁻¹ - v(Re – Re), 213–166 см⁻¹ - δ (O – Re–O) + δ (ORe), 137–104 см⁻¹ - δ (OReO), 92 см⁻¹ - t(Re – Re). Для образцов, в которых присутствует никель, так же наблюдаются спектры 587 – 511см⁻¹ - v(Ni–O) и 389–370см⁻¹ - v(Ni–C–O) + v(Ni–O→Ni).

С помощью элементного анализа получено, что в образцах присутствует, незначительное количество примеси меди, это обусловлено тем, что медную проволоку использовали для закрепления штабика рения при проведении электрохимического синтеза, и могло произойти незначительное электрохимическое растворение меди, которая после отгонки спирта осталась в полученном образце в виде примеси. В изопропилатных образцах присутствие алюминия обусловлено тем, что для обезвоживания изопропилового спирта использовался Li[AlH₄] и не прореагировавший алюминий остался в растворе.

Анализ результатов анодного растворения рения и никеля в присутствии двух различных электропроводящих добавок, позволил установить, что бромистый тетра бутиламмоний является лучшей добавкой по сравнению с хлоридом лития, поскольку не влияет на фазовый состав получаемых веществ, а так же сокращает время синтезов практически в 2 раза при получении метилатов и в 3 раза при получении изопропилатов.

Полученные соединения метилата рения ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$), изопропилата рения ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$), метилата рения – никеля ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$) и изопропилата рения – никеля

(Re_{4-x}Ni_xO₆(OPrⁱ)₁₀) пригодны для достижения главной цели - использования в качестве предшественников Re–Ru и триметаллических Re–Ni–Ru алкоксидов.

2.4. Получение ацетилацетоната рутения (Ru(AcAc)₃)

Методика получения, основана на работе [6], процесс описывается уравнением:

Ru(OH)C₁₃ + C₂H₅OH + 3HAcAc + 3NaHCO₃→ Ru(AcAc)₃ + CH₃COH +3NaCl + 3CO₂ + 4H₂O (1) Выход продукта составил 60%. РФА анализ (рис.7) показал, что продукт является однофазным Ru(AcAc)₃, что подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) (табл.3).



Рисунок 7. Результаты рентгенофазового анализа ацетилацетоната рутения Таблица 3. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Параметрь	і ячейки, Å	Janua PDF 1+ Organic No rantoury 02 066 6016
РФА	XRPD	Данныс ГDГ 4+ Огданс, № карточки 02-000-0910 моноклининая структура, пр. гр. D21/с. параметри
a=14.040; b=7.552;	a=14.024; b=7.530;	моноклинная структура, пр. гр. г 21/с, параметры $g_{\mu\nu}$
c=16.364; β=98.93°	c=16.376; β=98.90°	яченки. а–14.023, 0–7.555, с–10.509, р–99

Для полученного образца проведен анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы. В образце массой 2.992 мг содержание углерода составило 51.36%, водорода– 6.42%, это содержание соответствует теоретическому для Ru(AcAc)₃. Азота и серы не обнаружили.

Полученный ацетилацетоната рутения Ru(AcAc)₃ пригоден для достижения главной цели – получения биметаллических Re–Ru и триметаллических Re–Ni–Ru алкоксидов.

<u>2.5. Синтез гетерометаллических комплексов рения</u> (MRR, IRR, MRNR, IRNR) (табл.4)</u>

Суммируя результаты квантово- химических расчетов можно полагать, что наиболее вероятное отношение рения – рутения в комплексе будет 1÷1. При синтезе би- и три металлических комплексов необходимая масса ацетилацетоната рутения рассчитывалась из, того чтобы атомное соотношение металлов рения к рутению в получаемых комплексах составляла 1:1.

Из-за высокой чувствительностью алкоксопроизводных к следам влаги и парам воды в атмосфере все операции по синтезу и обработке алкоксидов проводились в «сухих» боксах. Все взаимодействия ацетилацетоната рутения с алкоксидами рения, рения – никеля, полученных с бромистым тетрабутиламмонием в качестве электропроводящей добавки, имеют индекс В.

 $\operatorname{Re}_{4}O_{6}(OMe)_{12} + \operatorname{Ru}(AcAc)_{3} \rightarrow \operatorname{Re}_{4-y}\operatorname{Ru}_{y}O_{6}(OMe)_{12} (2)$

 $\operatorname{Re}_{4}O_{6}(\operatorname{OPr}^{1}) + \operatorname{Ru}(\operatorname{AcAc})_{3} \rightarrow \operatorname{Re}_{4-y}\operatorname{Ru}_{y}O_{6}(\operatorname{OPr}^{1})_{10} \quad (3)$

 $Re_{4-x}Ni_{x}O_{6}(OMe)_{12} + Ru(AcAc)_{3} \rightarrow Re_{4-(x+y)}Ni_{x}Ru_{y}O_{6}(OMe)_{12} (4)$

 $Re_{4-x}Ni_{x}O_{6}(OPr^{1})_{10} + Ru(AcAc)_{3} \rightarrow Re_{4-(x+y)}Ni_{x}Ru_{y}O_{6}(OPr^{1})_{10} \quad (5) \ (x=1-4, \ y=1-4)$

Таблица 4.Сводная таблица синтезированных алкоксопроизводных рения–рутения, рения – никеля– рутения, с указанием проведенных методов характеризации

Образец	Формула	Методы характеризации				
MRR-1	$Re_{4-y}Ru_yO_6(OMe)_{12}$	ИК, РФА, элементный анализ, СЭМ, XRPD				
MRR _B -1	$Re_{4-y}Ru_yO_6(OMe)_{12}$	ИК, РФА, XRPD				
IRR-1	$Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$	ИК, РФА, элементный анализ, СЭМ, XRPD				
IRR _B -1	$Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$	ИК, РФА, XRPD				
MRNR-1	$\operatorname{Re}_{4-x}\operatorname{Ni}_{x}O_{6}(OMe)_{12}$	ИК				
MRNR _B -1	$\operatorname{Re}_{4-x}\operatorname{Ni}_{x}O_{6}(OMe)_{12}$	ИК, РФА, XRPD				
IRNR-1	$Re_{4-x}Ni_xO_6(OPr^i)_{10}$	ИК				
IRNR _B -1	$Re_{4-x}Ni_xO_6(OPr^i)_{10}$	ИК, РФА, XRPD				





Рисунок 8. Схема синтезов целевых продуктов

Для биметаллических и триметаллических алкоксопроизводных рения MRR-1, IRR-1, MRR_B-1, IRR_B-1, MRNR-1, IRNR-1, MRNR_B-1, и IRNR_B-1сняты ИК – спектры в диапазоне 4000 – 500см⁻¹ и в диапазоне 700 – 50см⁻¹, поскольку первый спектр не дает полного представления о наличии связей Re-Re, Re-Ru, Ru-Ru, Ni-O и других. Все исследования с помощью ИК-спектроскопии проводили для растворов. У всех исследованных образцов в ИК спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем исследованном диапазоне: 3350–3310 см⁻¹ - v(O–H), 2970–2928 см⁻¹ - v_{str} (C–H) (as), 2885–2830 см⁻¹ - v_{str} (C–H) (s), 1466-1456 cm⁻¹ - v_{as}(C-C), 1376-1306 cm⁻¹ - v(C-C), 1120-1114 cm⁻¹ - v(C-O), 949-910 cm⁻¹ v(Re=O), 817-816см⁻¹ - v(Re-O(R)-Re) (мостик), 678-612 см⁻¹ - v(Re-O(R)), 583-520 см⁻¹ для биметаллических и 587-558см⁻¹ для триметаллических - v(Ru-C), 493-453см⁻¹ - v(Re-O-(R)), биметаллических и 367-324см⁻¹ для 440-410см⁻¹ - v(C-Ru-C), 385-344см⁻¹ для триметаллических - v(Ru-C-O), в биметаллических соединениях наблюдаются 325- 301см⁻¹ $v(\text{Re-O}), 286-229 \text{cm}^{-1} - v(\text{Re-Re}), 212-162 \text{cm}^{-1} - \delta(\text{O}-\text{Re-O}) + \delta(\text{ORe}), 159-144 \text{cm}^{-1} - v(\text{Ru-Ru}),$ 140-111 см⁻¹ - v(Ru-Re), для биметаллических комплексов наблюдаются 107-88см⁻¹ - v((CO)-Ru-(CO)), 92 см⁻¹ - t(Re – Re) и 89-80см⁻¹ - v(C-Ru-C), для триметаллических 115-110см⁻¹ $v((CO)-Ru-(CO)), 76-59 \text{ cm}^{-1}-v_{dis}(RuCO_3).$

Для образцов, в которых присутствует никель, так же наблюдаются спектры 541-501 см⁻¹ - v(Ni–O) и 389-372 см⁻¹ - v(Ni–C–O) + v(Ni–O→Ni).

В области спектра 950-59см⁻¹ присутствуют полосы поглощения Re – Ru, Re – Re и Ru – Ru, что подтверждает наличие связей установленных с помощью квантово-химических расчетов и экспериментально доказывает возможность замещения атомов рения на рутений в метилатном комплексе рения – рутения и изопропилатном комплексе рения – рутения

Для предварительно упаренных образцов MRR-1и MRR_B-1 (рис. 9а), IRR-1 и IRR_B-1 (рис. 9б) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. Поскольку образцы получены впервые в базах данных нет информации об этих веществах.



Изменение электропроводящей добавки приводит, к тому, что изменяется конечный состав продуктов реакции. Так в случае, метилата и изопропилата рения – рутения, полученного из предшественника, в котором присутствует хлорид лития, помимо полученной впервые фазы обнаружили фазу перрената лития.

Для триметаллических образцов MRNRB-1 (рис. 10а) и IRNRB-1, (рис. 10б), проведен РФА. Поскольку образцы получены впервые в базах данных нет информации об этих веществах. Если сравнить данные, полученные с помощью РФА для метилата и изопропилата рения – никеля – рутения из предшественников, полученных в присутствии второй электропроводящей добавки, можно наблюдать отражения находящиеся на близких по значению углах 20°.



Рисунок 10. Результаты РФА а) для образца MRNR_B-1, б) для образца IRNR_B-1 Для предварительно упаренных образцов MRR-1 и IRR-1 проведено исследование элементного состава. На рисунке 11 представлены изображения электронной микроскопии метилата рения – рутения, на которых выделены области, и точки для которых сделан элементный анализ (табл.5).



Рисунок 11. Электронная микроскопия $Re_nRu_{n-x}O_6(OCH_3)_{12}$ Таблица 5. Элементный анализ $Re_nRu_{n-x}O_6(OCH_3)_{12}$

Название спектра	C	0	Al	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Ru	Re	Сумма ат.%
Спектр 28	44.91	45.04		0.68	1.76	0.05				7.56	100
Спектр 29	37.73	48.91		0.52	2.15	0.09				10.60	100
Спектр 30	41.74	45.80	1.16	3.69	0.67	0.11	0.09		1.25	5.51	100
Спектр 31	47.59	33.05		0.60	3.21					15.54	100
Спектр 32	55.69	33.47	0.61	5.05	0.34	0.05	0.05	0.24	1.96	2.53	100
Спектр 33	39.51	47.36		0.61	1.97	0.10				10.46	100
Спектр 34	52.80	40.16		0.67	1.10	0.06				5.21	100
Спектр 35	37.62	44.20	0.81	0.59	1.31	0.09				15.38	100
Спектр 36	58.05	29.40	0.59	7.35	0.06	0.04	0.09		2.83	1.60	100

На рисунке 12 представлены изображения электронной микроскопии изопропилата рениярутения, на которых выделены области, и точки для которых сделан элементный анализ (таб. 6).



Рисунок 12. Электронная микроскопия $\text{Re}_n \text{Ru}_{n-x} O_6(\text{OPr}^i)_{10}$ Таблица 6. Элементный анализ $\text{Re}_n \text{Ru}_{n-x} O_6(\text{OPr}^i)_{10}$

Название спектра	0	Al	Cu	Ru	Re	Сумма ат. %
Спектр 47	48.33	2.40		2.00	47.28	100
Спектр 48	66.67	2.37		2.80	28.16	100
Спектр 49	78.93		0.42	2.05	18.60	100
Спектр 50	83.48		0.17	2.94	13.40	100
Спектр 51	81.67	2.39		3.07	12.87	100
Спектр 52	83.38				16.62	100

В образцах присутствует незначительное количество примесей меди, это обусловлено тем, что медную проволоку использовали для закрепления штабика рения при проведении электрохимического синтеза. Примесь хлора в образце может являться следствием использования хлорида лития как электропроводящей добавки при электрохимическом синтезе. Использование гидрохлорида рутения (III) для синтеза ацетилацетоната рутения, как предшественника при получении MRR-1 и IRR-1, так же может быть причиной наличия в целевом продукте такой примеси как хлор. Примеси Zn, Fe, Ca, Al попали в конечный состав продукта вероятнее всего из гидрохлорида рутения (III). Примесь Na присутствует в образце, вероятнее всего из реакции получения ацетилацетоната рутения, в которой одним из исходных реактивов был NaHCO₃.

На рисунке 13 представлен элементный состав поверхности для образцов MRR-1 (a), IRR-1 (б). Из контраста по составу видно, что рутений и рений в ряде случаев распределены неравномерно.



Рисунок 13. Элементный состав поверхности а) образца MRR-1, б) образца IRR-1

2.6. Нанесение биметаллических комплексов на матрицу у-Al₂O₃

Для приготовления катализаторов, в качестве носителя использовали промышленный

 γ –Al₂O₃ (гранулы шаровидной формы с размером сфер 2.0 – 3.0 мм, удельная поверхность не менее 190 м²/г, объем пор 0.65 см³, массовые доли примесей: железа не более 0.14 мас.%, натрия не более 0.1 мас.%; сорбционная ёмкость по гексафториду серы не более 0.01 мас.%, по фтористому водороду (дейтерию) не менее 0.007 мас.%).

Металлы наносили на оксид алюминия методом пропитки по влагоёмкости из растворов соответствующих предшественников. Метилат рения – рутения наносили из метилатного раствора, изопропилат рения – рутения наносили из изопропилатного раствора. Влагоемкость оксида алюминия по метанолу составила 0.952 г/см³, по изопропанолу 0.945 г/см³.

Для нанесения прекурсора навеску $\gamma - Al_2O_3$ помещали в заданный объем раствора алкоксокомплекса, выдерживали в течение 2 – 4 часов в герметично закрытом бюксе при постоянном перемешивании до полного поглощения раствора носителем.

<u>Определение каталитической активности синтезированных систем в реакции</u> самоконденсации этанола в линейные *а*-спирты

Каталитические тесты проводили на мультиреакторной установке автоклавного типа Parr 5000 Series, объем реактора 45 мл.

В качестве тестовой реакции использовали реакцию самоконденсации этанола в линейные первичные спирты, которую можно представить схемой:



На первой стадии происходит дегидрирование этанола с образованием ацетальдегида, который вступает в реакцию альдольной конденсации с последующим гидрированием кротонового альдегида до 1-бутанола.

На рисунке 14 показана конверсия этанола и селективность образования бутанола-1 и гексанола-1 в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата (14а), в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из изопропилата (14б) при сверхкритическом состоянии этанола и трех рабочих температур (245, 275 и 295°C).





Наибольшая селективность образования бутанола-1 и гексанола-1достигается при 275°С. В тоже время, наибольшая конверсия этанола достигается при 295°С, но при этом значительно падает селективность образования как бутанола-1, так и гексанола-1.

Для установления влияния давления на конверсию и селективность образования проводили исследование при парциальных давлениях этанола обеспечивающих его сверхкритическое (100 атм) и газообразное (60 атм) состояние при температуре в 275°С (рис. 15).



а

Рисунок 15. Конверсия этанола и селективность образования бутанола–1 и гексанола–1 в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата (а) и изопропилата (б) при температуре 275°C и парциальных давлениях этанола, обеспечивающих его сверхкритическое (100 атм) и газообразное (60 атм) состояние

При парциальном давлении этанола, обеспечивающем его сверхкритическое состояние достигается наилучшая конверсия, а так же селективность образования бутанола–1 и гексанола–1, чем при его газообразном состоянии.

Если сравнить катализатор Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата и катализатор Re – Ru/Al₂O₃, полученного из изопропилата, то конверсия и селективность по бутанолу–1 и гексанолу–1 немного выше в том, случае, когда использовался катализатор, в котором Re – Ru комплекс наносился на Al₂O₃ из изопропилата (рис 16).



Рисунок 16. Конверсия и селективность при оптимальных условиях (275, 100 атм) в присутствии катализаторов Re – Ru/Al₂O₃, полученных из изопропилата и метилата. **Определение каталитической активности синтезированных систем в конверсии**

<u>этанола и его смесей с глицерином в алифатические углеводороды</u>

Конверсия (конденсация) этанола в олефины описывается схемой:

EtOH \rightarrow C_nH_{2n} + H₂O , где n>2 (8)

Процесс конденсации углеводородного остова этанола может протекать по различным маршрутам в зависимости от природы каталитической системы. Включение этилена является одним из основных маршрутов роста углеродного остова в присутствии металлических катализаторов. В присутствии металл-оксидных систем основным маршрутом роста углеродного остова является альдольная конденсация.

Кросс-конденсация этанола с глицерином протекает по схеме (9), приводя к образованию, главным образом, алифатических углеводородов с нечетным числом атомов углерода:

EtOH + Gly
$$\xrightarrow[5]{\text{Re-Ru}/Al_2O_3}_{350^\circ \text{ C},} C_5 \xrightarrow[+G/y]{\text{ c}} C_7 \longrightarrow C_9$$

$$c_8$$
(9)

Изучена каталитическая активность системы Re – Ru полученного из метилата нанесенного на γ – Al₂O₃ и системы Re – Ru полученного из изопропилата нанесенного на γ – Al₂O₃в реакциях превращения этанола и его смеси с глицерином в алифатические углеводороды C₃–C₁₁, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив или исходных веществ для широкого ряда нефтехимических процессов.

При температуре 350°С, объёмной скорости подачи сырья (VSHV) 0.6 ч⁻¹ и давлении 5 ат (Ar) этанол превращается в метан, этан – этиленовую фракцию, углеводороды С₃–С₉,

оксигенаты и воду (рис. 17а). Выход целевой фракции углеводородов C₃–C₉ составляет 45.22 мас.% в расчете на пропущенный углерод для метилатной системы.

В ходе синтеза этанол превращается в метан, этан – этиленовую фракцию, углеводороды C_3-C_{10} , оксигенаты и воду (рис. 17б). Выход целевой фракции углеводородов C_3-C_9 составляет 47.42 мас.% в расчете на пропущенный углерод для изопропилатной системы, что выше на 2.2% чем при использовании катализатора полученного из метилата.



Рисунок 17. Продукты превращения этанола в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃: a) полученного из метилата, б) полученного из изопропилата

Основными продуктами являются углеводороды с четным числом атомов углерода в своем скелете. Образование небольшого количества углеводородов с нечетным числом атомов водорода, вероятно, свидетельствует о протекании процессов крекинга и метатезиса, образующихся углеводородов.

В результате совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата достигнут выход целевой фракции углеводородов C₄-C₁₀ 61.76 мас.% (рис. 18а). Видно, что добавка глицерина увеличивает выход целевой фракции углеводородов на 17 мас.%. В тоже время снижается выход оксигенатов на 13 мас.%, что обусловлено протеканием реакции кросс – конденсации. Состав оксигенатов, получаемых в ходе конверсии смеси этанола с глицерином – ацетальдегид, диэтиловый эфир, этилбутиловый эфир, этилацетат, этилгексиловый эфир и другие производные. Полученные соединения могут быть использованы без разделения в качестве компонентов дизельного топлива либо, после разделения, как растворители или промежуточные продукты нефтехимии.

В результате совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из изопропилата достигнут выход целевой фракции углеводородов C₄–C₁₀ 62.55 мас.% (рис. 18б), что на 0.8% выше, чем у катализатора полученного ранее. Из представленных данных видно, что добавка глицерина увеличивает выход целевой фракции углеводородов на 15 мас.%. Выход оксигенатов снижается на 15 мас.%, что обусловлено протеканием реакции кросс – конденсации.



Рисунок 18. Продукты превращения смеси 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃: а) полученного из метилата, б) полученного из изопропилата

Проведено превращение продуктов АБЭ ферментации (ацетон – бутанол – этанольная ферментация) в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата, выход целевой фракции углеводородов C₃–C₁₀ составил 83.2 мас.%, оксигенатов 15.9 мас.% (рис. 19а), и в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из изопропилата (рис. 19б), выход целевой фракции углеводородов C₃–C₁₀ составил 83.1 мас.%, оксигенатов 14.31 мас.%.



Рисунок 19. Продукты превращения АБЭ ферментации (60 об.% бутанола – 1, 30 об.% ацетона, 10 об.% этанола) в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃: а) полученного из метилата, б) полученного из изопропилата

На рисунке 20 представлен суммарный выход алифатических углеводородов C_{3+} в ходе превращения этанола и выход алифатических углеводородов C_{4+} в ходе превращения смеси 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в присутствии катализаторов Re – Ru/Al₂O₃, полученных из изопропилата и метилата. Видно, что выход основных продуктов слабо зависит от того с какого раствора были нанесены активные компоненты катализатора на матрицу.



Рисунок 20. Выход углеводородов C₃₊ (для конверсии этанола) и C₄₊ (для совместного превращения этанола и глицерина) в присутствии биметаллических Re–содержащих катализаторов.

Установлено, что катализаторы Re – Ru/Al₂O₃, полученных из изопропилата и метилата дают выход углеводородов на 11.21 мас.% больше по сравнению с Ta – Re/Al₂O₃ и на 13.17 мас.% больше по сравнению с Re – W/Al₂O₃ катализаторами.

2.7. Получение сплавов и (или) лигатур

Сплавы/лигатуры получали восстановлением гетерометаллических метилатов или изопропилатов рения в токе водорода в проточном реакторе и в автоклаве. В первых опытах температурный режим был установлен в пределах 400–450 °C, в последующих - скорректирован до 600–650°C. Расход водорода- 4 л/час., давление – 1 атм.

Предложен второй способ получения сплавов/лигагур в автоклавной установке. Данным способом получали образцы из предшественников, не содержащих хлорид лития. Примеры процесса восстановления и изменение массы образцов и представлены в таблице 7.

Таблица 7. Параметры и результаты синтеза сплавов и/или лигатур рений – рутений, рений – никель – рутений

Номер синтеза	T, [°] C	m, г	m,г	Δm,r	Δm,%	η, %
SMRR-1	400-450	0.0884	0.0616	0.0268	30.32	69.68
SMRR-2	600-650	0.2162	0.134	0.0822	38.02	61.98
SMRR _B -1	650	0.2731	0.1647	0.1084	39.61	60.31
SIRR-1	400-450	0.0644	0.0393	0.0251	38.98	61.02
SIRR-2	600-650	0.2522	0.1526	0.0996	39.49	60.51
SIRR _B -1	650	0.4998	0.246	0.2038	45.31	54.69
SMRNR-1	600-650	0.197	0.1263	0.0707	35.89	64.11
SMRNR _B -1	650	0.6726	0.4731	0.1995	29.66	70.34
SIRNR-1	600-650	0.0992	0.0363	0.0629	63.41	36.59
SIRNR _B -1	650	0.5494	0.1554	0.394	71.71	28.29

Полученные в процессе восстановления водородом продукты охарактеризованы методом РФА. Образцы сплава/лигатуры из метилата и изопропилата рения – рутения полученный при 400 – 450°С, являются рентгеноаморфными. Полученные рентгенограммы содержат гало в области основных пиков, что является свидетельством начала образования металлической фазы.

Рентгенограммы образцов сплава/лигатуры из метилата и изопропилата рения – рутения, полученные при скорректированных параметрах синтеза (T = 600–650°C) (рис. 21 и рис. 22), показывают наличие фаз ReRu. В результате процесса восстановления получить однофазные образцы не удалось. Полученный образец из метилата рения – рутения – двухфазный: первая фаза – Re_{0.9}Ru_{0.1}. Полученный образец из изопропилата рения – рутения – двухфазный: первая фаза – LiReO₄ · H₂O, вторая фаза – Re_{0.9}Ru_{0.1}.





Рисунок 22. Рентгенограмма сплава SIRR-2

Рисунок 21. Рентгенограмма сплава SMRR-2

Рентгенограммы образцов сплава/лигатуры из метилата и изопропилата рения – рутения, полученных вторым способом (рис. 23 и рис. 24). Полученный образец из метилата рения – рутения – однофазный Re_{0.9}Ru_{0.1}. Полученный образец из изопропилата рения – рутения – однофазный Re_{0.9}Ru_{0.1}.



Рисунок 23. Рентгенограмма сплава SMRR_B-1 Рисунок 24. Рентгенограмма сплава SIRR_B-1 На основании результатов РФА и фазовой диаграммы рений – рутении сделан вывод, что полученные образцы являются сплавами рения – рутения, поскольку известно, что металлы образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения.

Для образцов SMRR-2 и SMRR_B-1 (рис. 25а), SIRR-2 и SIRR_B-1 (рис. 25б) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. Из результатов для SMRR-2 и SMRR_B-1 и SIRR-2 и SIRR_B-1 видно, что в обоих случаях основанная фаза - $Re_{0.9}Ru_{0.1}$.



Рисунок 25. Синхротронная рентгенограмма для сплавов полученных с различными электропроводящими добавками из: а) метилатов рения – рутения, б) изопропилатов рения – рутения

Результаты, полученные методом XRPD, хорошо согласуются с ранее представленными данными РФА и подтверждают вывод, о том, что полученные образцы являются сплавами рения – рутения.

Рентгенограммы образцов сплава/лигатуры из метилата и изопропилата рения – никелярутения, полученных при T = 600–650°C (рис. 26 и рис. 27). В результате процесса восстановления получить однофазные образцы не удалось. Полученный образец из метилата рения – никеля – рутения – трехфазный: первая фаза – LiReO₄ · H₂O, вторая фаза – Re_{0.54}Ru_{0.46}, третья фаза - NiO₂. Наличие фазы NiO₂ установлена по данным базы PDF 2 номер карточки № 89-8397. Эти данные вызывают настороженность: степень окисления 4⁺ не характерна для никеля.

Полученный образец из изопропилата рения – никеля – рутения – трехфазный: первая фаза – LiReO₄ · H₂O, вторая фаза – Re_{0.54}Ru_{0.46}, третья фаза - Ni.





Рисунок 26. Рентгенограмма сплава/лигатуры SMRNR-1



Рентгенограммы образцов сплава/лигатуры из метилата и изопропилата рения – никеля– рутения, полученных вторым способом (рис. 28 и рис. 29). Образец, полученный из метилата рения – никеля – рутения при 650°С в автоклаве – двухфазный: первая фаза Re_{0.9}Ru_{0.1}, вторая фаза – Ni. Полученный образец из изопропилата рения – никеля – рутения при 650°С в автоклаве – двухфазный: первая фаза Re_{0.9}Ru_{0.1}, и вторая фаза – Ni.





Рисунок 28. Рентгенограмма сплава/лигатуры SMRNR_B-1

Рисунок 29. Рентгенограмма сплава/лигатуры SIRNR_B-1

Сведений о фазовых равновесиях в тройной системе Re – Ni – Ru найти не удалось. Сведения о фазовых равновесиях в двойных боковых системах не позволяют с необходимой степенью достоверности описать фазовые равновесия в тройной системе и, следовательно, установить фазовый состав. С учетом указанных соображений можно полагать, что получены лигатуры. Эти соображения справедливы для образцов SMRNR-1, SMRNR_B-1, SIRNR-1 и SIRNR_B-1.

Для образцов SMRNR-1 и SMRNR_B-1 (рис. 30а), SIRNR-1 и SIRNR_B-1 (рис. 30б) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. Из результатов видно, что образцы SMRNR-1 и SMRNR_B-1 неоднофазные. Образец SMRNR-1: первая фаза – $Re_{0.9}Ru_{0.1}$, вторая фаза – Ni. SMRNR_B-1: первая фаза – $Re_{0.9}Ru_{0.1}$, вторая фаза – Ni. SMRNR_B-1: первая фаза – Re_0.9Ru_{0.1}, вторая фаза – Re_0.54Ru_{0.46}, вторая фаза – Ni. SIRNR_B-1: первая фаза – Re_0.54Ru_{0.46}, вторая фаза – Ni. SIRNR_B-1: первая фаза – Ni.



Рисунок 30. Синхротронная рентгенограмма для сплавов полученных с различными электропроводящими добавками из: а) метилатов рения – никеля – рутения, б) изопрпилатов рения – никеля – рутения

Во всех случаях, когда в исходном соединении присутствовал хлорид лития, помимо металлической фазы обнаружили перренат лития.

С учетом ранее указанных соображений и результатов порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения можно полагать, что получены лигатуры. Эти соображения справедливы для образцов SMRNR-1, SMRNR_B-1, SIRNR-1 и SIRNR_B-1. В таблице 8 суммированы данные о рассчитанных параметрах по данным РФА и XRPD. Все рассчитанные параметры согласуются с параметрами из баз данных.

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		Базы данных Å
			Гексагональная (Р6 ₃ /mmc) -
Crearing			$\operatorname{Re}_{0.9}\operatorname{Ru}_{0.1}$, Re, Ni,
Синтез	Параметры ГФА,А	Параметры АГКД, А	$Re_{0.54}Ru_{0.46.}$
			Моноклинная
			(C2/m) - NiO ₂
SMRR-2	$\operatorname{Re}_{0.9}\operatorname{Ru}_{0.1}$ a =2.755, c =4.424	$\operatorname{Re}_{0.9}\operatorname{Ru}_{0.1}$ a =2.767, c =4.438	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.753, c = 4.432$
SMRR _B -1	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.745, c = 4.428$	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.755, c = 4.439$	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.753, c = 4.432$
SIRR-2	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.771, c = 4.424$	$\operatorname{Re}_{0.9}\operatorname{Ru}_{0.1}$ a =2.779, c =4.439	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.753, c = 4.432$
SIRR _B -1	$\operatorname{Re}_{0.9}\operatorname{Ru}_{0.1}$ a =2.757, c =4.430	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.754, c = 4.424$	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.753, c = 4.432$
			$Re_{0.54}Ru_{0.46}a=2.737, c=4.361$
	$\begin{array}{l} \text{Re}_{0,54}\text{Ru}_{0,46} \text{ a}{=}2.735,\text{c}{=}4.384\\ \text{NiO}_2 \text{ a}{=}4.891, \text{ b}{=}2.813,\\ \text{c}{=}5.575, \beta{=}125.99 \end{array}$	Re _{0.9} Ru _{0.1} a =2.742, c =4.400 Ni a =2.629, c =4.396	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.753, c = 4.432$
SMRNR-1			NiO ₂ a =4.875, b=2.814,
			c=5.582, β=125.83
			Ni a =2.622, c =4.343
SMDND- 1	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.773, c = 4.664$	$\operatorname{Re}_{0.9}\operatorname{Ru}_{0.1}$ a =2.765, c =4.593	$Re_{0.9}Ru_{0.1} a = 2.753, c = 4.432$
SIMIKINKB-1	Ni a=2.886 c =4.193	Ni a =2.642, c =4.337	Ni a =2.651, c =4.343
	$\mathbf{R}_{\mathbf{P}_{0}} = \mathbf{R}_{\mathbf{P}_{0}} + \mathbf{R}_{\mathbf{P}_{0}} = -2.727 c = -4.365$	$\mathbf{R}_{0} = \mathbf{R}_{0} + \mathbf{R}_{0} + \mathbf{R}_{0} = -2.736 c = 4.316$	$Re_{0.54}Ru_{0.46}a=2.737, c=4.361$
SIRNR-1	Ni $a=2.672 c = 4.360$	Ni $_{2}$ -2 6/6 c -4 377	Ni a =2.651, c =4.343
	111 a=2.072 c =4.500	141 a = 2:0+0; C = 4:377	Ni a =2.662, c =4.321
SIRNR _B -1	$\mathbf{R}_{0,0}\mathbf{R}_{0,0} = -2.775$ c -4.404	$\mathbf{R}_{\mathbf{P}_{0}} = \mathbf{R}_{\mathbf{P}_{0}} + \mathbf{R}_{\mathbf{P}_{0}} = 2.746 \text{ c} = 4.362$	$\operatorname{Re}_{0.9}\operatorname{Ru}_{0.1}$ a =2.753, c =4.432
	Ni $a=2.606 c = 4.322$	Ni $a - 2620 c - 4342$	$Re_{0.54}Ru_{0.46}a=2.737, c=4.361$
	111 u=2.000 C =7.322	111 u -2.020, C -7.372	Ni a =2.662, c =4.321

Таблица 8. Сравнительная таблица параметров решеток для всех исследованных образцов

выводы

1. Проведены квантово-химические расчеты строения и относительной термодинамической устойчивости моно- и гетероядерных кластеров $M_{4-y}N_yO_6(OMe)_{10}$ (M, N = Re, Ru; y = 0-4), включая геометрические гетероатомные изомеры. Показана принципиальная возможность замещения атомов рения в тетраядерных кластерах при сохранении циклического строения. Установлено, что с увеличением числа атомов рутения в гетерометаллических кластерах их относительная термодинамическая стабильность уменьшается. В тетраядерном нейтральном комплексе рутения сохранение замкнутой циклической структуры достигается за счет мостиковых атомов кислорода. Составлен общий ряд относительной термодинамической устойчивости: $Re_4O_6(OMe)_{10} > Re_3^{1;2;3}Ru^4O_6(OMe)_{10} > Re_3^{1;2;4}Ru^3O_6(OMe)_{10} > Re_2^{2;3}Ru_2^{1;4}O_6(OMe)_{10}$

>Re₂^{2;4}Ru₂^{1;3}O₆(OMe)₁₀ >Re₂^{1;3}Ru₂^{2;4}O₆(OMe)₁₀ >Re²Ru₃^{1;3;4}O₆(OMe)₁₀ >Re¹Ru₃^{2;3;4}O₆(OMe)₁₀ >Ru₄O₆(OMe)₁₀. Прогноз подтвержден экспериментально;

2. Впервые синтезированы биметаллические комплексы рения – рутения $(Re_{4-x}Ru_xO_6(OCH_3)_{12} \ u \ Re_{4-x}Ru_xO_6(OPr^i)_{10})$ и триметаллические комплексы рения – никеля – рутения $(Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OMe)_{12} \ u \ Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OPr^i)_{10})$. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью ИК, РФА, элементного анализа;

3. Впервые получены катализаторы Re – Ru/Al₂O₃ из изопропилата и метилата и проведены реакции превращения этанола в бутанол – 1 и гексанол – 1, реакции превращения этанола и совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в углеводороды. Показано, что катализатор Re – Ru/Al₂O₃ позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды C₃–C₁₁ с выходом, достигающим 62.55 мас.%. и 61.76 мас.%, соответственно. Выявлено, что катализатор Re – Ru/Al₂O₃, полученный из изопропилата превосходит катализатор Re – Ru/Al₂O₃, полученный из метилата. Установлено, что катализаторы Re – Ru/Al₂O₃, полученный из метилата, дают выход углеводородов на 11.21 мас.% больше по сравнению с Ta – Re/Al₂O₃ и на 13.17 мас.% больше по сравнению с Re – W/Al₂O₃ катализаторами;

4. Впервые низкотемпературным восстановлением в атмосфере водорода получены сплавы Re – Ru с использованием биметаллических алкоксосоединений в качестве прекурсоров. Продукты термического восстановления охарактеризованы с помощью РФА. Показано, что продуктами восстановления являются сплавы Re – Ru. Показано, что восстановление биметаллических Re – Ni алкоксидов в водороде при 650°C позволяет получать сплав никеля с рением. Восстановление триметаллических производных при 650°C и скорости подачи водорода 4 л/час ведет к получению материалов, содержащих оксидные фазы, помимо металлических. Необходим избыток водорода, подаваемого в систему для получения металлических фаз. Это открывает путь к получению материалов с востребованным комплексом потребительских свойств. Проведено восстановление би- и триметаллических алкоксопроизводных в атмосфере водорода в автоклаве при 650°C и 5 атм водорода. Получены сплавы рения – рутения, рения – никеля и фазы, содержащие ReRu и Ni;

5. Установлено влияние электропроводящей добавки на состав получаемого сплава/лигатуры. Показано, что бромистый тетрабутиламмоний является лучшей добавкой по сравнению с LiCl, поскольку не влияет на фазовый состав получаемых веществ, а так же сокращает время синтезов практически в 2 раза при получении метилатов и в 3 раза при получении изопропилатов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант, А.А. Технология рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. – Л.: ООО «Галлея-Принт», 2015. – 329 с.

2. Shcheglov, P.A. The electrochemical synthesis and X-ray single crystal of $Re_4O_6(O^1Pr)_{10}$ – a new Rhenium (V,VI) cluster with an unprecendented arrangement of metal – metal bonds / P.A. Shcheglov, D.V. Drobot, G.A Seisenbaeva, V.G. Kessler // Inorganic Chemistry Communications. – 2001. –V. 4. – No 5. – P.227 - 229.

3. Nikonova, O.A. Electrochemical Synthesis, Structural Characterization, and Decomposition of Rhenium Oxoethoxide, $Re_4O_4(OEt)_{12}$. Ligand Influence on the Structure and Bonding in the High-Valent Tetranuclear Planar Rhenium Alkoxide Clusters / O.A. Nikonova, K. Jansson, V.G. Kessler, M. Sundberg, A.I. Baranov, A.V. Shevelkov, D.V. Drobot, G. A. Seisenbaeva // Inorg. Chem. – 2008. – 47 (4). – P. 1295 - 1300.

4. Turova, N.Ya. The Chemistry of Metal Alkoxides / N.Ya. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler. – «Springer». – 2014. – 584 p.

5. Моисеев, И.И. Энергетика России. Проблемы и перспективы / И.И. Моисеев, Н.А. Платэ, С.Д. Варфоломеев. – М.: «РАН», – 2006. – С. 48 - 60.

6. Малютин А.В. Наноструктуры взаимодействия металл - носитель в нанесенных катализаторах $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (где Me = Pt, Pd, Ru): дисс. ...канд. хим. наук.: 05.16.08 / Малютин, Александр Владимирович – M., 2014. – 198 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. <u>Куликова, Е.С.</u>, Получение активных компонентов (Та, Re) биметаллических катализаторов на матрицах γ-Al₂O₃ и TiO₂ / Е.С. Куликова, Д.В. Дробот, А.В. Чистяков, М.В. Цодиков // Тонкие химические технологии. – 2016. – Т.11. – №5. – С. 42 - 50.

2. Дробот, Д.В. Новые технологии редких металлов и материалов на их основе / Д.В. Дробот, К.А. Смирнова, Е.С. Куликова, В.Ю. Мусатова // Цветные металлы. – 2016. – № 11. – С. 59 - 65.

3. Овчинникова, Н.А. Внедрение диоксида углерода в сочетании с RNCS, где R-Et, Ph или N,N¹-дигексилкарбодиимидом по связям Re-O(R) / H.A. Овчинникова, Д.В. Дробот, И.Л. Еременко, В.А. Мулюкина, А.С. Паршаков, Н.А. Минаева, Г.Г. Александров, Г.А. Киракосян, И.А. Якушев, Ю.Н. Михайлов, М.Д. Суражская, О.Г. Эллерт, В.В. Минин, Н.Н. Ефимов, <u>Е.С. Куликова</u> // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63. – No. 2. – С.180 – 185.

4. <u>Куликова, Е.С.</u> Строение и термодинамическая стабильность оксоалкоксопроизводных рения и рутения MxN4-xO6(OMe)10 (M,N = Re, Ru; X= 4 - 0) / Е.С. Куликова, Д.В. Дробот, В.Г. Яржемский, Е.Г. Ильин // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63. – № 11. – С. 1425 - 1431.

5. <u>Куликова Е.С.</u>, Дробот Д.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В. Получение активных компонентов (Та, Re) биметаллических катализаторов на матрицах γ-Al₂O₃ и TiO₂, сборник аннотации / XII-я Курчатовская молодёжная научная школа. - М.: НИЦ «Курчатовский Институт», 2015. – С. 243.

6. <u>Куликова Е.С.</u>, Дробот Д.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В. Получение активных компонентов (Ta, Re) биметаллических катализаторов на матрицах γ-Al₂O₃ и TiO₂, полученном методом SAS, тезисы докладов / VI Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2015». – М.: Издательство МИТХТ, 2015. – С. 96

7. <u>Куликова E.C.</u>, Дробот Д.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В. Получение активных компонентов (Ta, Re) биметаллических катализаторов на матрицах γ-Al₂O₃ и TiO₂ для реакций кросс конденсации и восстановительной дегидратации спиртов, сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 3 т. / V Международная конференция-школа по химической технологии XT'16.– Волгоград: ВолгГТУ, 2016. – T.2.– C. 37 - 38.

8. <u>Kulikova E.S.</u>, Drobot D.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V. Obtaining the active components (Ta, Re) bimetal catalysts on the matrix γ -Al₂O₃ and TiO₂ for the reaction cross-condensation / XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Five-volumes book. Vol. 2a: abstracts. – Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016. – P 349.

9. <u>Куликова Е.С.</u> Дробот Д.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В. Получение активных компонентов (Та, Re) биметаллических катализаторов на матрицаху-Al₂O₃и TiO₂ для реакции кросс-конденсации / XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т.Т. 2а: тез.докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г. – С. 398.

10. <u>Kulikova E.S.</u> Drobot D.V., Ilyin E.G., Yarzhemsky V.G., Kriyzhovets O.S. Quantum and chemical assessment of the possibility of replacement of rhenium with ruthenium in rhenium alkoxoderivants / High-Tech in Chemical Engineering – 2016: Abstracts of XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists. – M.: Moscow Technological University, 2016. – P. 175.

11. <u>Куликова Е.С.</u>, Дробот Д.В., Ильин Е.Г., Яржемский В.Г. Оценка возможности замещения рения на рутений в алкоксопроизводных: квантово-химический подход, сборник аннотации / XIII-я Курчатовская молодёжная научная школа. - М.: НИЦ «Курчатовский Институт», 2016. – С.140.

12. <u>Куликова Е.С.</u> Дробот Д.В., Ильин Е.Г., Яржемский В.Г. Квантово-химическая оценка возможности замещения рения на рутений в алкоксопроизводных рения., тезисы докладов / XX Всероссийская конференция молодых ученых химиков – Нижний Новгород: Изво ННГУ Н.И. Лобачевского, 2017. – С. 376.

13. <u>Куликова Е.С.</u>, Дробот Д.В., Мажед Ж.Х. Разнолигандные комплексы рения и рутения сборник аннотации / Национальная молодежная научная школа для молодых ученых, аспирантов и студентов старших курсов по современным методам исследований наносистем и материалов «Синхротронные и нейтронные исследования», 2017. – С. 55.

14. <u>Куликова Е.С.</u>, Дробот Д.В. Синтез и строение биметаллических алкоголятов рения и рутения, сборник аннотации / Юбилейная XV Курчатовская молодёжная научная школа. - М.: НИЦ «Курчатовский Институт», 2017. – С.140.

15. И.А.Михеев, Е.С.Куликова, Д.В. Дробот Физико-химические основы технологии получения биметаллических алкоксидов на основе рения-рутения сборник трудов Пятой Всероссийской конференции с международным участием Топливные элементы и энергоустановки на их основе / Суздаль, 2018. – С. 165.

16. <u>Kulikova E.S.</u>, Drobot D.V., Efremova E I. Bi- and three-metallic alkoxides Re-Ru, Re-Ni-Ru the first example alkoxides containing rhenium and ruthenium participants' abstracts RACIRI Summer School 2018, From Basic Science and Applications to Technologies inspired by Nature / Rügen island, Germany, 2018. – P. 40.

17. <u>Kulikova E.S.</u>, MajedZh.K., Drobot D.V., Efremova E.I. Highly selective catalysts based on bimetallic rhenium-ruthenium complexes obtained by alkoxytechnology. Book of proceedings and selected lectures 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization / Moscow, 2018. – P. 51 - 60.

18. <u>Kulikova E.S.</u>, Drobot D.V., Efremova E I. Bi- and three-metallic alkoxides Re-Ru, Re-Ni-Ru the first example alkoxides containing rhenium and ruthenium. Book of proceedings and selected lectures 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization/ Moscow, 2018. – P. 61.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-6540.2018.3 и в рамках проекта РФФИ № 18-03-00671.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю Дроботу Дмитрию Васильевичу за помощь в выполнении работы и поддержку на всех этапах научного исследования. Автор искренне благодарит Фомичева В.В., Чернышову О.В., Цыганкову М.В., Носикову Л.А. за ценные советы и помощь в обучении новым методам исследования.

Отдельную благодарность автор выражает Ильину Е.Г. (ИОНХ РАН) и Яржемскому В.Г. (ИОНХ РАН) за помощь в выполнении квантово-химических расчетов, Чистякову А.В. (ИНХС РАН) за помощь проведения опытов в области катализа, Светогорову Р.Д. (НИЦ «Курчатовский институт») и Лазаренко В.А. (НИЦ «Курчатовский институт») за помощь в проведении исследований на станции «Рентгеноструктурного анализа» Курчатовского источника синхротронного излучения, Исхаковой Л.Д. (ИОФ РАН) за помощь в изучении структуры объектов методом сканирующей электронной микроскопии.

Автор выражает признательность сотрудникам Центра коллективного пользования, а также всему коллективу кафедры ХТРРЭ и НКМ Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА - Российский технологический университет за содействие при подготовке работы.