

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор
ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский
технологический университет»



Н.И. Прокопов

21 декабря 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» по диссертации Куликовой Елизаветы Сергеевны на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» (химические науки).

Диссертация Куликовой Елизаветы Сергеевны на тему **«Би- (Re – Ru) и триметаллические (Re – Ni – Ru) алкоксопроизводные: синтез, структура, свойства»** 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».

В период подготовки диссертации Куликова Елизавета Сергеевна являлась очным аспирантом в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» 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.

В 2014 году Куликова Е.С. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова» по специальности 240603 «Химическая технология редких элементов и материалов на их основе».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2018 году ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет».

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Дробот Дмитрий Васильевич, кафедра «Химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова» ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет».

Диссертационная работа Куликовой Е.С. была рассмотрена на заседании кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова (выписка из протокола № 5 заседания кафедры химии и

технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова от 18.12.2018 г.).

ПРИСУТСТВОВАЛИ: заведующий кафедрой, доктор химических наук, член - корреспондент РАН, Иванов В.К.; доктор химических наук, профессор Буслаева Т.М.; доктор химических наук, профессор Дробот Д.В.; доктор химических наук, профессор Семенов С.А.; кандидат химических наук, доцент Волчкова Е.В.; кандидат химических наук, доцент Лысакова Е.И.; кандидат химических наук, доцент Никишина Е.Е.; кандидат химических наук, доцент Чернышова О.В.; кандидат химических наук, доцент Носикова Л.А.; кандидат химических наук, старший преподаватель Цыганкова М.В., кандидат химических наук, инженер Боднар Н.М., кандидат химических наук, инженер Лебедева Е.Н.

ПОВЕСТКА ДНЯ: доклад Куликовой Елизаветы Сергеевны по диссертационной работе на тему: «Би- (Re – Ru) и триметаллические (Re – Ni – Ru) алкоксопроизводные: синтез, структура, свойства» специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия» (химические науки).

Слушали: доклад Куликовой Елизаветы Сергеевны по диссертационной работе на тему: «Би- (Re – Ru) и триметаллические (Re – Ni – Ru) алкоксопроизводные: синтез, структура, свойства». В своем докладе она изложила основные результаты работы, подчеркнула актуальность исследуемых проблем и их значимость в современных условиях.

В процессе дискуссии были заданы следующие вопросы:

д.х.н., член-корр. Иванов Владимир Константинович

1. Введение рутения позволяет повысить жаропрочность сплавов, за счет чего это происходит?

Ответ: Это происходит, из-за того что рутений стабилизирует фазовый состав и снижает вероятность образования типологически плотноупакованных (ТПУ) фаз и практически в процессе кристаллизации отсутствует ликвация.

2. Как получали безводный ацетилацетонат рутения? Есть ли комплексы содержащие воду?

Ответ: Синтез вели в 3 стадии: 1-стадия- непосредственное взаимодействие всех исходных реактивов в течении 4-х часов при кипячении, 2- стадия фильтрация и промывка ацетилацетном, 3-стадия – перекристаллизация. Наличие в воды в комплексах дополнительно не устанавливали. Как видно (слайд 11) совпадение параметров решетки ацетилацетоната рутения, полученного нами, с данными для безводного ацетилацетоната рутения позволяют полагать, что получено безводное соединение.

3. Анализировали ли вы остаточный кислород в ваших сплавах?

Ответ: Не анализировали, поскольку задачей было именно получение сплавов предложенными способами. Изучение элементного состава это отдельная область исследований.

4. Как был получен катализатор? В каком виде металлы?

Ответ: Для приготовления катализаторов, в качестве носителя использовали промышленный γ – Al_2O_3 . Металлы наносили на оксид алюминия методом пропитки по влагеёмкости из растворов метилата и изопропилата рения – рутения. После сушки и термообработки пропитанного γ – Al_2O_3 металлы были в виде оксидов.

к.х. н., доц. Носикова Любовь Анатольевна

1. Какие выводы можно сделать из линий ИК-спектров? Нужно ли дополнительные доказательства?

Ответ: С помощью ИК спектроскопии установили наличие связей Re-Re, Re-Ru, Ru-Ru, которые подтверждают результаты квантово-химических расчетов. Для точного установления структуры комплексов необходимы и другие методы характеристики. Например, РФА, элементный анализ, которые были сделаны в ходе выполнения работы.

к.х. н., доц. Волчкова Елена Владимировна

1. У вас один комплекс или комплекс с варьирующимся составом?

Ответ: Все полученные комплексы имеют переменный состав.

д.х.н., проф. Буслаева Татьяна Максимовна

1. Механизм реакции катализа известен?

1. Ответ: Механизм реакции не изучали, это не входило задачи исследования. Но в более ранних работах (1. Kustov, A.L. Supported Re and Mo oxides prepared using binuclear precursors: synthesis and characterization / A.L. Kustov, V.G. Kessler, B.V. Romanovsky, G.A. Seisenbaeva, D.V. Drobot, P.A. Shcheglov // J. Mol. Catal. A. – 2004. – V. 216. – P. 101 - 106. 2. Kessler, V.G. Rhenium Nanochemistry for Catalyst Preparation / V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva // Minerals. – 2012. – V 2. – № 3. – P. 244 - 257.), механизм для других катализаторов был установлен. И можно предположить, что он существенно не изменится.

2. Есть часть, связанная с синтезом, а есть прикладная часть, получение сплавов вы к какой части относите?

Ответ: Получение сплавов относится к обеим частям, поскольку предложено 2 новых способа получения данных сплавов. У этих сплавов существуют вполне определенные области применения.

Научный руководитель соискателя д.х.н., проф. Дробот Д.В. в своем сообщении дал положительную характеристику Куликовой Е.С.

При обсуждении с оценкой представленной работы выступили:

д.х.н., проф. В.В. Фомичев, д.х.н., член-корр. В.К. Иванов, д.х.н., проф.

Т.М. Буслаева

Выступающие дали положительную оценку представленной диссертационной работе.

По итогам обсуждения диссертации «Би- (Re – Ru) и триметаллические (Re – Ni – Ru) алкоксопроизводные: синтез, структура, свойства» принято следующее заключение:

Диссертация Куликовой Елизаветы Сергеевны является законченной самостоятельной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача разработки фундаментальных основ, 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.

Актуальность работы

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. 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 $\text{ReO}_x(\text{OR})_y$ ($R = \text{Me, Et, Pri}$), 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.

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 энергозатраты. Использование би- и триметаллических алкоксипроизводных 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. 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 нанокompозитные ренийсодержащие каталитические материалы.

Научная новизна работы состоит в следующем:

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 $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$, 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 $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OPr^i)_{10}$, 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 $\gamma-Al_2O_3$. Показано, что катализатор $Re - Ru/Al_2O_3$, полученный из изопропилата и метилата позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды C_3-C_{11} 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°C и 1 атмосфере водорода и в автоклаве при 650°C и 5 атмосферах водорода, которые охарактеризованы совокупностью методов и подтверждают наличие металлических фаз.

Практическая значимость исследования

Разработаны методы воспроизводимого синтеза оксоалкоксо соединений, 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 C₃–C₁₀, 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».

Соответствие диссертации требованиям, установленным п. 14

Положения о присуждении ученых степеней

Диссертация и автореферат прошли проверку на наличие неправомерных заимствований в системе «Рукопечать».

Оценка оригинальности:

Диссертация – 85%

Автореферат – 93%

Личное участие соискателя

Автор участвовала в постановке цели и задач исследования, на основании проведенного обзора отечественных и зарубежных научных публикаций. Автор самостоятельно провела электрохимический синтез индивидуальных метилатов рения, изопропилатов рения, синтез ацетилацетоната рутения, синтез биметаллических метилатов рения – рутения, рения – никеля, изопропилатов рения – рутения, рения – никеля, триметаллических метилатов рения – никеля – рутения, изопропилатов рения – никеля – рутения, получении сплавов и (или) лигатурах Re – Ru и Re – Ni – Ru, обработку и анализ большинства экспериментальных данных. Автор самостоятельно сформулировала и обобщила основные выводы исследований.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность полученных данных обеспечена использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов анализа. Достоверность представленных результатов о полученных алкоксопроизводных 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.

Полнота изложения материалов диссертации

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.

Научная специальность

Диссертационная работа Куликовой Е.С. соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в соответствии с формуляром специальности в области исследований по 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».

Оценка диссертационной работы

Показана принципиальная возможность замещения атомов рения в тетраэдерных кластерах при сохранении циклического строения. Предложено получение биметаллических комплексов рения – рутения (Re_{4-x}Ru_xO₆(OCH₃)₁₂ и Re_{4-x}Ru_xO₆(OPrⁱ)₁₀) и триметаллических комплексов рения – никеля – рутения (Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO₆(OMe)₁₂ и Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO₆(OPrⁱ)₁₀). Предложено получение катализаторов Re–Ru/Al₂O₃, нанесенных из изопропилата и метилата и проведение реакций превращения этанола в бутанол – 1 и гексанол– 1, этанола и совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в углеводороды с использованием катализаторов Re–Ru/Al₂O₃, полученных из изопропилата и метилата. Показана возможность получения сплавов Re – Ru и лигатур Re–Ni–Ru низкотемпературным восстановлением в атмосфере водорода. Установлено влияние электропроводящей добавки на состав получаемого сплава/лигатуры.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ в редакции «Постановление Правительства РФ» от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор Куликова Е.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки).

Постановили:

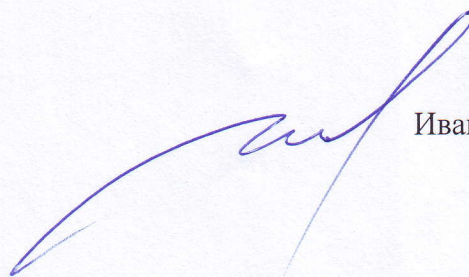
Диссертация «Би- (Re – Ru) и триметаллические (Re – Ni – Ru) алкоксопроизводные: синтез, структура, свойства» Куликовой Е.С. рекомендуется к

защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова МИРЭА – Российского технологического университета.

Присутствовало на заседании 12 чел. Результаты голосования: «за» - 12 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 5 от «18» декабря 2018 г.

Заведующий кафедрой химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, доктор химических наук, Член - корреспондент РАН



Иванов В.К.