

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

На правах рукописи



Куликова Елизавета Сергеевна

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

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Дробот Д.В.

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И ТЕРМИНЫ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Алкоксотехнология, в процессах получения функциональных материалов ...	14
1.2. Сплавы на основе рения	26
1.3. Катализаторы, содержащие рений.....	29
1.4. Выводы из литературного обзора.....	34
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1. Исходные вещества, методы исследования и аналитический контроль	36
2.2. Квантово – химические расчеты	39
2.2.1. Обсуждение результатов	48
2.3. Синтез алкоксопроизводных рения, рения – никеля.....	49
2.3.1. ИК–спектроскопическое исследование алкоксопроизводных рения, рения – никеля.....	55
2.3.2. Элементный анализ.....	61
2.3.3. Обсуждение результатов	63
2.4. Получение ацетилацетоната рутения (Ru(АсАс) ₃)	64
2.4.1. Обсуждение результатов	66
2.5. Синтез гетерометаллических комплексов рения	67
2.5.1. ИК–спектроскопическое исследование гетерометаллических комплексов рения.....	73
2.5.2. Рентгенофазовый анализ гетерометаллических комплексов рения	82
2.5.3. Элементный анализ.....	89
2.5.4. Обсуждение результатов	92
2.6. Нанесение биметаллических комплексов на матрицу γ -Al ₂ O ₃	93
2.6.1 Определение каталитической активности синтезированных систем в реакции самоконденсации этанола в линейные α -спирты.....	94
2.6.2. Определение каталитической активности синтезированных систем в конверсии этанола и его смесей с глицерином в алифатические углеводороды .	100

2.6.3. Обсуждение результатов	109
2.7. Получение сплавов и (или) лигатур	110
2.7.1. Рентгенофазовый анализ сплавов и (или) лигатур	112
2.7.2. Обсуждение результатов	131
ВЫВОДЫ	132
ЛИТЕРАТУРА	135
ПРИЛОЖЕНИЯ	150

СОКРАЩЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И ТЕРМИНЫ

R	– органический радикал
Me	– метил
Et	– этил
Pr ⁱ	– изопропил
But	– бутил
M	– металл
a, b, c	– линейные параметры элементарной ячейки, нм, Å
ЖНС	– жаропрочные никелевые сплавы
ТПУ фазы	– топологически плотноупакованные фазы
Оцк решетка	– Объемноцентрированная кристаллическая решетка
АБЭ ферментация	– Ацетон – бутанол – этанольная ферментация
ПТМСП мембрана	– половолоконная мембрана на основе поли [1-(триметилсилил)-1-пропин]а
d	– межплоскостное расстояние, нм, Å
h, k, l	– индексы Миллера
I	– интенсивность рефлекса (высота пика), % (по отношению к наиболее интенсивной линии), число импульсов
I	– сила тока, А
m	– масса, мг, г
T	– температура, °С, К ($T[°C]=T[K] - 273.15$)
U	– напряжение, В
λ	– длина волны, нм, Å
τ	– время, продолжительность процесса, ч, мин, с
Θ	– угол скольжения рентгеновских лучей, °(градусы)
ICDD – JCPDS	– International Center for Diffraction Data – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
COD	– Crystallography Open Database

ИК	– инфракрасная спектроскопия
РФА	– рентгенофазовый анализ
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
XRPD	– метод порошковой дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения
Gly	– глицерин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. 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 [1–4]. 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 гидrolитическом 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 $\text{ReO}_x(\text{OR})_y$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$), 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 [5-12].

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 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 [13]. 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.

Цель работы 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 выявления возможности замещения атомов рения на атомы рутения в изопропилатном $(\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10})$ комплексе рения. Экспериментальное подтверждение расчетов;

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

Научная новизна.

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 $Ru(AsAc)_3$ 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 $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$ и изопрропилатного комплекса рения – никеля – рутения $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, ($x = 1-4$, $y = 1-4$), включающий взаимодействие $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$ и метилата или изопрропилата 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 изопрропилат Re – Ru на матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что катализатор Re – Ru/ Al_2O_3 , полученный из изопрропилата и метилата позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды $\text{C}_3\text{--C}_{11}$ с выходом достигающим 62.55 мас.% и 61.76 мас.% соответственно, что на 11.21 мас.% больше по сравнению с Ta – Re/ Al_2O_3 и на 13.17 мас.% больше по сравнению с Re – W/ Al_2O_3 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.

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

С использованием катализаторов Re – Ru/ Al_2O_3 , полученных из изопрропилата 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 $\text{C}_3\text{--C}_{11}$ с выходом, достигающим 62.55 мас.% и 61.76 мас.%, соответственно, реакции превращения продуктов АБЭ

ферментации с выходом целевой фракции углеводов 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 изопротилатном ($Re_4O_6(OPr^i)_{10}$) комплексе рения. Экспериментальные подтверждения прогноза;

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

3. Результаты получения активных компонентов катализаторов Re – Ru/ Al_2O_3 , полученных из метилата и изопротилата 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°C) в водороде алкоксипроизводных Re – Ru и Re – Ni – Ru для получения сплавов и (или) лигатур Re – Ru и Re – Ni – Ru.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечена использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов анализа. Достоверность представленных результатов о полученных алкоксипроизводных 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 - Al_2O_3 подтверждена многократными воспроизводимыми экспериментами, согласованностью экспериментальных данных, полученных с помощью различных физико-химических методов.

Личный вклад автора. 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 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, 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 ХТ'16 (г. Волгоград 16–20 мая 2016 г.), XX 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.), 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization (г. Москва, 3–6 октября 2018 г.).

Публикации. 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.

Объекты исследования. Оксометилат рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, изопропилат рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, ацетилацетонат рутения $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$, оксометилат рения – рутения $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$, изопропилат рения – рутения $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, оксометилат рения – никеля $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, изопропилат рения – никеля $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, оксометилатный комплекс рения – никеля – рутения $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$, изопропилатный комплекс рения – никеля – рутения $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, сплавы и (или) лигатуры Re – Ru и Re – Ni – Ru.

Структура и объем работы. 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

Соответствие паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

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».

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Алкоксотехнология, в процессах получения функциональных материалов

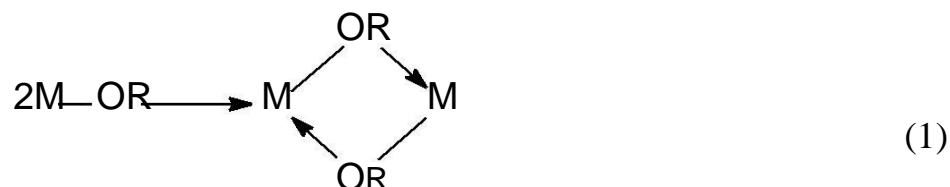
В настоящее время изучение химии алкоксидов d-металлов представляет большой интерес, который вызван широким применением этих соединений в качестве прекурсоров для получения востребованных материалов: катализаторов нового поколения, сегнетоэлектриков и диэлектриков, жаростойких материалов, материалов прецизионного машиностроения, высокотемпературных сверхпроводников, и т.д. [14–17].

К основным методам алкоксотехнологии в процессах получения функциональных материалов относятся: золь – гель метод (основан на растворимости алкоксипроизводных металлов в органических растворителях и способности к гидролизу [18]), метод термолиза (основан на низкой термической устойчивости алкоксипроизводных металлов [19]), а так же внедрение в инертные матрицы.

Алкоксипроизводные металлов очень чувствительны к влаге и к кислороду воздуха, поэтому их синтезируют в условиях изоляции от внешней атмосферы. Для синтезов используют обезвоженные растворители и реагенты [18].

Алкоксиды металлов химически активны благодаря наличию сильно электроотрицательных OR-групп (сильных π -доноров) которые стабилизируют металл, и тем самым, делают его более чувствительным к нуклеофильному взаимодействию. Низкая электроотрицательность переходных металлов приводит к тому, что они становятся более электрофильными и поэтому менее стабильны при гидролизе, конденсации и других нуклеофильных реакциях [18, 20].

Растворенные в неполярном растворителе, алкоксиды переходных металлов часто образуют олигомеры через формирование алкоксид-мостиков, т.к. центральный атом стремится увеличить свое КЧ и дополнить свое окружение до термодинамически более выгодного [19, 21].



В полярных растворителях (например, таких как спирты) может протекать как образование олигомеров, так и образование сольватов – стабильных мономеров [18, 20].

Важно также отметить, что возможно формирование гетерометаллических алкоксипроизводных (би-, три-), что особенно интересно для практического применения [18, 22, 23].

Существует несколько способов получить алкоксипроизводные того или иного металла [18, 24–27]:

- Алкоголиз. Взаимодействие амидных соединений металлов MX_n со спиртами;
- Метатезис. Обмен лигандами между галогенидными и оксогалогенидными соединениями (иногда галогенсодержащими комплексами сложного состава) с алкоксосоединениями (алкоголяты щелочных металлов, алкоксипроизводные кремния);
- Взаимодействие галогенидных и оксогалогенидных соединений со спиртами в присутствии аммиака или других аммониевых оснований;
- Взаимодействие оксидов металлов со спиртами или эфирами;
- Переэтерификация. Конверсия и модификация алкоксосоединений — замена алкоксо-лигандов;
- Окислительно-восстановительные реакции с участием алкоксипроизводных металлов;
- Реакции ассоциации алкоксосоединений за счёт образования и перераспределения связей металл – металл, а также образования мостиковых оксо- и алкоксо-лигандов.
- Электрохимический метод — анодное растворение металлов в спиртах в присутствии электропроводящей добавки.

Недостатки вышеизложенных методов состоят в большом числе стадий, трудоёмкости, сложности аппаратного оформления и автоматизации. Получение исходных соединений в процессах часто представляет отдельную и самостоятельную задачу. Поэтому получение многих алкоксипроизводных этими способами возможно только в лабораторных условиях [18].

1.1 Алкоксипроизводные рения: Способы получения, свойства и структура

Общим методом получения алкоксипроизводных рения является реакция замещения лигандов, которая заключается во взаимодействии соединений рения (галогенидов, оксогалогенидов) с алкоксиллирующими агентами (спирты). Таким способом синтезированы индивидуальные алкоксипроизводные рения: $\text{Re}(\text{OEt})_3$, $\text{Re}_3(\text{OPr}^i)_9$, $\text{Re}_2(\text{OMe})_{10}$, $\text{Re}(\text{OMe})_5$, $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$, $\text{ReO}(\text{OBut})_4$, $\text{ReO}_3(\text{OMe})$ и другие [28, 29, 30]. Метод зачастую осложнен образованием устойчивых промежуточных продуктов – комплексов, содержащих несколько типов лигандов (в том числе, галогенид–лигандов). Кроме того, метод ограничен возможностью получения только гомометаллических алкоксипроизводных рения. К недостаткам метода можно также отнести многостадийность процессов, необходимость использования сложного оборудования, трудности в автоматизации процесса.

Другой способ получения алкоксипроизводных рения заключается во взаимодействии Re_2O_7 со спиртами или алкоксипроизводными металлов. Показано, что метод эффективен для синтеза гетерометаллических алкоксикомплексов. Таким способом синтезированы биметаллический ($\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$ и $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$) и триметаллические ($\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ и $\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_2(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$) алкоксипроизводные рения [19, 31-33].

Еще одним подходом к получению алкоксикомплексов относится электрохимический синтез, который основан на анодном растворении металлов в спиртах [18, 28, 34-37]. Он применён для синтеза алкоксипроизводных большинства переходных металлов, таких как: лантаниды, актиниды, Ti, Ge, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni и др. Анодное растворение металлов чаще всего проводят в водоохлаждаемой ячейке, в качестве фоновых электролитов

используют галогениды щелочных металлов, хлорид лития, четвертичные соли аммония, хлориды или фториды аммония. С технологической точки зрения этот метод наиболее удобен для реализации – простое аппаратное оформление, доступность исходных реагентов. Процесс электрохимического синтеза может быть легко автоматизирован. Варьируя условия синтеза, можно получить соединения с заранее заданным составом. В тоже время электрохимический метод имеет ряд существенных недостатков: низкий выход по току из-за протекания побочных процессов, высокое подаваемое напряжение из-за низкой проводимости спиртовой среды.

Электрохимическим методом алкоколяты рения впервые получены в 1995 году [35, 38]. Метод позволяет получать как гомометаллические, так и гетерометаллические производные рения. Получены следующие производные: $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_4\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$, $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$, $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$, $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$ и другие [6, 19, 31, 32, 34, 35, 39, 40]. Гетерометаллические алкоксопроизводные получают последовательным анодным растворением металлов или растворением рения в спиртовом растворе с алкоксопроизводным другого металла [31].

В алкооксидах рений может находиться в разных степенях окисления. На состав и свойства продуктов, полученных электрохимическим методом, влияют процессы катодного восстановления производных рения (VI) до рения (V). Этот процесс идёт одновременно с анодным растворением и характерен для ячеек с неразделённым катодным и анодным пространствами. В зависимости от отношения форм образовавшихся производных в электролите образуются кристаллические продукты с разным составом. На свойства алкоксопроизводных влияют процессы конденсации и ассоциации за счёт образования мостиковых оксо- и алкокополигандов. В таблице 1 приведены известные моно-, би- и триметаллические алкокопроизводные рения.

Таблица 1. Моно-, би- и триметаллические алкоспроизводные рения

Формула	Метод синтеза	Литература
$\text{Re}(\text{OMe})_6$	Получен взаимодействием между ReF_6 и $\text{Si}(\text{OMe})_4$.	41
$\text{Re}_2(\text{OMe})_{10}$	Получен реакцией ReF_6 с $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с образованием $\text{ReF}_{6-x}(\text{OMe})_x$, с последующим взаимодействием алкоксфторидов с $\text{Mg}(\text{OMe})_2 \cdot 2(\text{MeOH})$.	42
$\text{ReO}_3(\text{OMe})$.	Синтезирован из ReO_3Cl или $\text{ReO}_3(\text{OSiMe}_3)$ путём взаимодействия с $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OMe})$.	43
$\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$	Синтезирован: 1) при взаимодействии между ReOCl_4 и MeOH в присутствии NEt_3 , 2) выделен из электролита, образующегося при анодном растворении металлического рения в MeOH .	40, 44
$\text{Re}_4\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$	Синтезирован: 1) электрохимическим методом, 2) взаимодействием Re_2O_7 с MeOH .	34, 35
$\text{Re}(\text{OEt})_3$.	Получен из раствора Re_3Cl_9 в эфире со спиртовым раствором NaOEt .	45
$\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$	Получен при анодном растворении металлического рения в обезвоженном этаноле.	9
$\text{Re}_3(\text{OPr}^i)_9$	Получен взаимодействием между $\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6(\text{THF})_3$ и NaOPr^i .	29, 30
$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	Получен при анодном растворении металлического рения в <i>изо</i> -пропаноле.	5, 19

Таблица 1. Продолжение

Формула	Метод синтеза	Литература
$\text{ReO}(\text{OBu}^t)_4$.	Синтезирован обменной реакцией между ReOCl_4 и LiOBu^t .	44
$\text{ReO}_3(\text{OBu}^t)$.	Синтезирован: 1) из ReO_3Cl или $\text{ReO}_3(\text{OSiMe}_3)$ путём взаимодействия с $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OBu}^t)$, 2) при взаимодействии Re_2O_7 с Bu^tOH или $(\text{Bu}^t)_2\text{O}$.	24, 43
$\text{ReMoO}_2(\text{OMe})_7$	Выделен из электролита состава $\text{Re}:\text{Mo} = 1:1$, полученного анодным растворением металлического рения в MeOH в присутствии $[\text{MoO}(\text{OMe})_4]_2$.	38, 47
$\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$	Синтезирован: 1) анодным растворением металлического рения в MeOH в присутствии $[\text{MoO}(\text{OMe})_4]_2$. 2) при взаимодействии Re_2O_7 с раствором $[\text{MoO}(\text{OMe})_4]_2$ в толуоле при кипячении.	34, 39, 47
$\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$	Синтезирован: 1) анодным растворением металлического рения в MeOH в присутствии $[\text{WO}(\text{OMe})_4]_2$, 2) при взаимодействии Re_2O_7 с раствором $[\text{WO}(\text{OMe})_4]_2$ в толуоле при кипячении.	34, 39, 47
$\text{Nb}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$	Получен взаимодействием порошка Re_2O_7 с $[\text{Nb}(\text{OMe})_5]_2$ в виде раствора в толуоле при кипячении.	19, 34

Таблица 1. Продолжение

Формула	Метод синтеза	Литература
$Ta_4O_2(OMe)_{14}(ReO_4)_2$	Получены взаимодействием порошка Re_2O_7 с $[Ta(OMe)_5]_2$ в виде раствора в толуоле при кипячении.	19, 34
$(Nb_xTa_{x-1})_4O_2(OMe)_{14}(ReO_4)_2$	Синтезирован взаимодействием порошка Re_2O_7 со смесью $[Nb(OMe)_5]_2$ и $[Ta(OMe)_5]_2$ в виде раствора в толуоле.	33

Особенности структуры алкоксипроизводных рения

1. Характерной особенностью алкокси- и оксо-лигандов является способность образовывать связи с двумя и более атомами металлов, выступая в качестве мостиков [48].

2. Центральный атом стремится увеличить своё координационное число и достроить окружение до октаэдрического, поэтому большинство рассматриваемых соединений - продукты ассоциации и конденсации за счёт образования оксо- и (или) алкокси-мостиков (многоядерные производные) [48].

3. Большинство рассматриваемых соединений содержат оксолиганды. Это связано с высокой чувствительностью алкоксидов к влаге и кислороду. За счёт процессов гидролиза следами влаги, отщепления эфиров или окисления кислородом воздуха происходит образование оксо-групп (например, образующихся в процессе катодного восстановления продуктов, выделяющихся при анодном растворении металлов в ходе электрохимического синтеза).

4. При увеличении размеров углеводородного радикала у алкоксилиганда происходит уменьшение степени ассоциации частиц вследствие энтропийного фактора вплоть до образования мономерных частиц. По этой же причине в алкоксосоединениях, содержащих два типа OR–групп, более компактные OR-лиганды выступают в роли мостиков.

5. При ассоциации или конденсации комплексов, содержащих металлы в низших степенях окисления, возможно образование связи металл – металл. Критерием образования таких связей служит расстояние между металлами в

комплексе. Если оно меньше или приблизительно такое же, как расстояние между атомами в самом металле (или соизмеримо с удвоенным эффективным металлическим радиусом, который для Re составляет 2.76 \AA), то можно говорить об образовании таких связей. По расстоянию между металлами можно судить о кратности и прочности связи [49, 50].

На рисунке 2 приведены структуры некоторых оксоалкоксопроизводных рения. Рассмотрим строение описанных комплексов на примере $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ и $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$, кристаллографические данные для которых представлены в табл. 2 [6, 9].

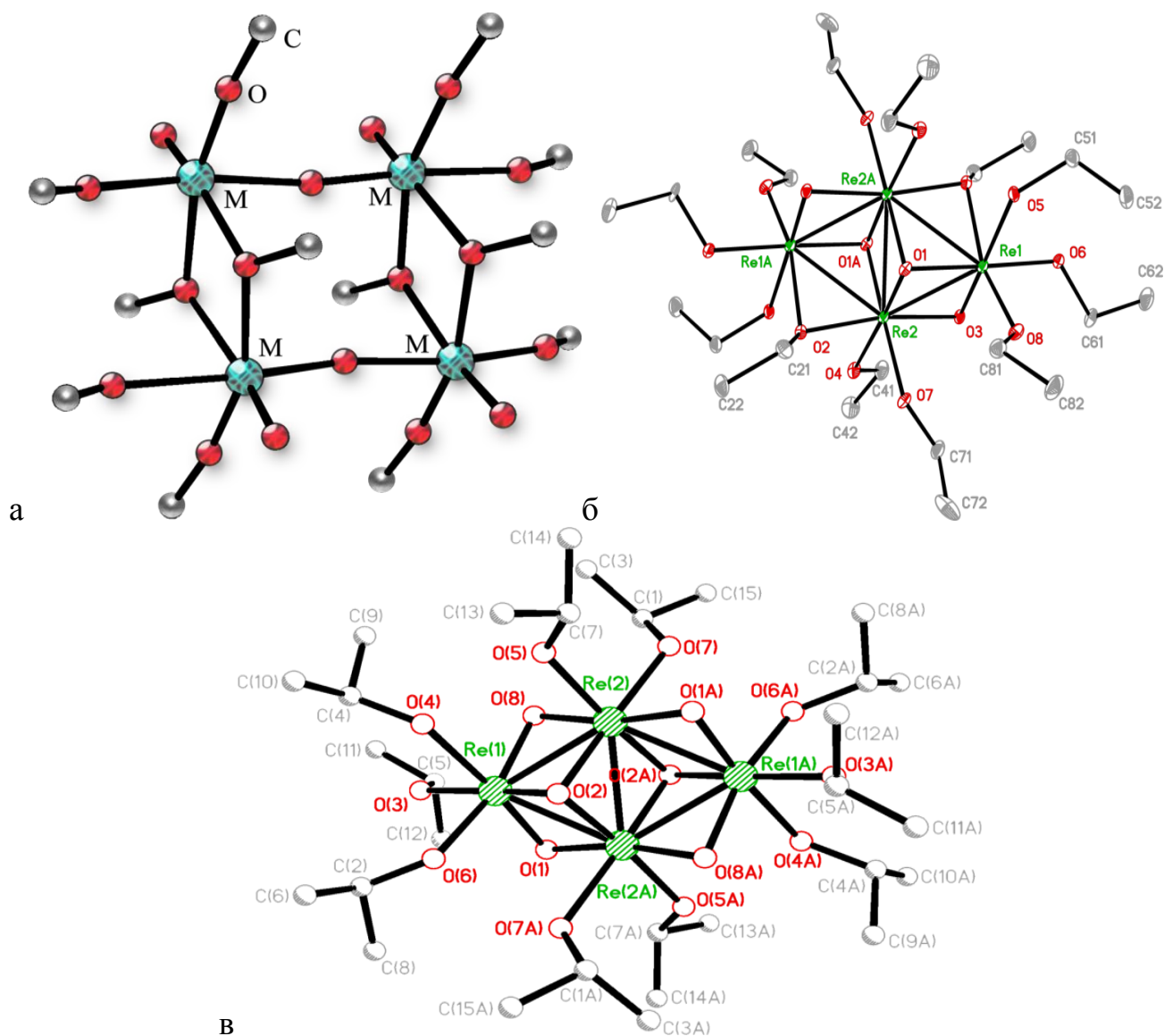


Рисунок 2. Структуры алкоксосоединений: а – $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$; б – $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$;
в – $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ [6, 9, 34]

В этоксокомплексе рения $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$ металл находится в степени окисления (+5), имеет centrosymmetricкую структуру, представляющую собой четыре искаженных октаэдра (ReO_6), соединенных общими ребрами подобно структуре $\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}$ [51]; в роли мостиковых лигандов выступают 4 оксо-лиганда, а также 2 этоксо-группы. Этоксокомплекс $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$ - соединение кластерного типа. Для образования связи М – М в этоксокомплексе доступно 8 кластерных электронов. В комплексе имеются две короткие симметрично-эквивалентные связи (2.54 Å Re (1) – Re (2)) и две более длинные (2.65 Å Re (1) – Re (2A)). Малая диагональ ромба Re_4 также составляет 2.65 Å. В схожем изопророксокомплексе $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, структура которого также содержит кластер Re_4 , для связывания М – М доступно 6 электронов, длины всех связей М – М почти равны, и составляют 2.52 – 2.55 Å.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики алкоксокомплексов рения.

	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$	$\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$
Простр. Группа	$P1^-$	$P1^-$	$P2_1/n$
a, Å	7.8993(8)	8.3591(7)	13.9090(13)
b, Å	15.994(2)	10.4825(10)	11.7238(11)
c, Å	17.501(1)	11.8092(19)	14.2217(14)
α	113.434(2)°	72.742(11)°	
β	93.048(2)°	72.282(11)°	101.222(2)°
γ	92.736(2)°	80.431(7)°	
V, Å ³	2020.1(6)	938	2274.7(4)
Z	3	1	2

Отличие рассмотренных структур состоит в том, что в этилатном комплексе рения имеются не только кислородные мостики, но и алкоксо-мостики, а в структуре изопроропилатного комплекса рения присутствуют только оксо-мостики. Это связано с тем, что при увеличении размера лиганда происходит перераспределение электронной плотности, увеличение числа кислородных мостиков, и уменьшение числа алкоксидных мостиковых групп на атом металла при переходе от метилата к изопроропилату (т.е., чем меньше в объёме лиганд, тем большее количество мостиковых лигандов может войти в структуру комплекса). При рассмотрении длин связей между рением и атомами кислорода, связанных с

алкоксидным лигандом, можно наблюдать увеличение расстояний: в метилате $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ длина связи $\text{Re} - \text{O}(\text{R})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$) составляет $1.893(6) - 1.903(1) \text{ \AA}$, в этилате $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12} - 1.941(14) - 2.13(2) \text{ \AA}$, а в изопропилате $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10} - 1.950(5) - 2.148(6) \text{ \AA}$ [6, 9, 34]. Это связано с увеличением «стерического напряжения» при увеличении размера лиганда. Общность структурных мотивов индивидуальных оксоэтилата и оксоизопропилата рения, представляющих собой кластерные соединения, позволяет сделать вывод, что возможно осуществить частичную замену этильных лигандов на изопропильные (и, наоборот) с целью получения разнолигандного кластера Re_4 .

При уменьшении числа электронов, принимающих участие в образовании связей металл – металл, происходит искажение структуры молекулы. Оно выражается в значительном удлинении двух симметрично–эквивалентных сторон ромба [52].

Оксо- и алкокси-лиганды являются хорошими π -донорами, что приводит к увеличению кратности концевых связей $\text{M} = \text{O}$ и $\text{M} - \text{O}(\text{R})$. Длину одинарной σ -связи можно оценить по сумме ковалентных радиусов составляющих её элементов. Чем сильнее длина связи отличается от этого значения (то есть чем меньше она), тем больше её кратность. Длина связи для мостиковых $\text{OR} -$ групп значительно больше, чем для концевых [51,54].

Длина связи $\text{M} - \text{O}$ для концевого оксо-лиганда значительно меньше, чем для концевой алкокси-группы. Например, в $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ (рисунок 1.1 а) длина связи $\text{M} - \text{O}$ равна $1.665(8) - 1.682(7) \text{ \AA}$, а длина связи $\text{M} - \text{O}(\text{R})$ равна $1.883(7) - 1.936(7) \text{ \AA}$.

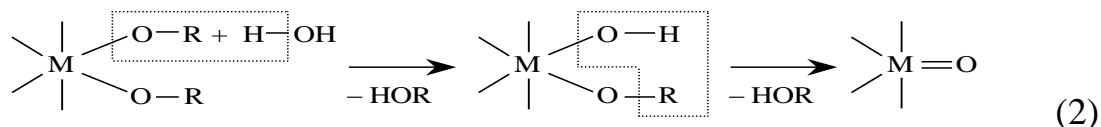
В октаэдрических комплексах (структуры которых содержат октаэдры (ReO_6)) наблюдается выраженное транс–влияние, которое сильнее проявляется в комплексах переходных элементов при наличии кратных связей металл – лиганд [55–57]. Оно заключается в том, что укорочение связи $\text{M} - \text{O}$ приводит к удлинению соответствующей связи в транс–положении. Это приводит к следующей особенности в строении. Если в транс–положении к концевому

оксо-лиганду находится мостиковый OR-лиганд, то в этом положении находится более длинная связь $M - (\mu - OR)$ ассиметричного мостика. Сумма расстояний $M - O$ для групп, находящихся в транс-положении относительно друг друга, остаётся практически неизменной в пределах данного комплекса. Для химически эквивалентных пар лигандов в отсутствие существенных геометрических искажений отклонения от такого постоянства весьма незначительны. При изоморфном замещении близких по свойствам атомов образуются кристаллические комплексы переменного состава, в которых соотношение металлов можно варьировать в достаточно широком диапазоне.

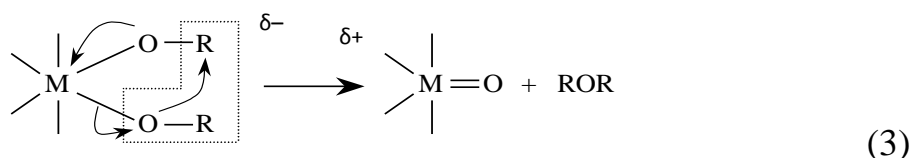
Свойства алкоксипроизводных рения

Важными для технологии свойствами оксоалкоксосоединений рения являются способность к гидролизу и низкая термическая устойчивость.

В процессе гидролиза алкоксосоединений следами влаги образуются концевые или мостиковые оксо-лиганды по реакции (2) [18].

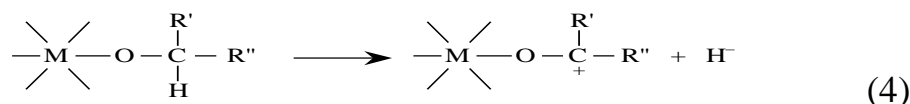


Отщепление эфира состоит в образовании оксо-лиганда из двух алкоксос-групп.



Аналогично при участии в процессе алкоксос-групп, принадлежащих разным молекулам, образуются мостиковые оксо-лиганды. Отщепление эфира, в отличие от гидридного переноса, не приводит к изменению степени окисления металла.

Гидридный перенос заключается в отщеплении от алкоксос-группы гидрид-иона (4). Дальнейшие превращения образовавшегося активного заряженного фрагмента приводят к выделению в итоге свободного альдегида или кетона.



Окисление алкокси-групп до соответствующих карбоновых соединений по механизму гидридного переноса известно также для комплексов рения сложного состава, содержащих оксо- и алкокси-лиганды, а также для комплексов Cu, Ir, Pt, Cr и др. [58-60].

Алкоксипроизводные подвергаются термическому разложению при относительно низких температурах (150–900°C). В зависимости от условий разложения может образовываться либо металлическая, либо оксидная фаза (рисунок 3) [7, 19].

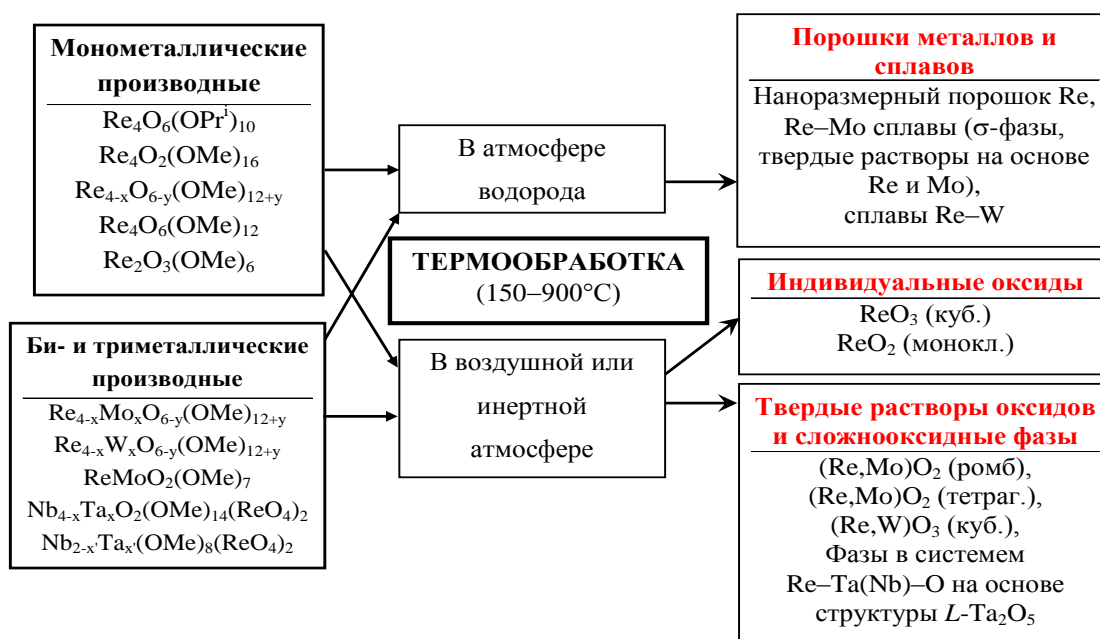


Рисунок 3. Схема термического разложения алкоксипроизводных рения [7, 19, 39]

При термическом разложении индивидуальных алкоксикомплексов рения в воздушной или инертной атмосфере образуются высокодисперсные порошки оксидов ReO_2 , ReO_3 . При разложении биметаллических комплексов в аналогичных условиях образуются однофазные образцы твердых растворов оксидов металлов. Например, при разложении $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$ и $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$ образуются $(\text{Re},\text{Mo})\text{O}_2$ и $(\text{Re},\text{W})\text{O}_3$ [63, 64].

Разложение алкоксипроизводных в атмосфере водорода позволяет получать наноразмерные порошки металлического рения (в случае его индивидуальных производных) или соответствующих сплавов (в случае биметаллических комплексов $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$ и $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$) [63, 64].

Варьируя температуру процесса, атмосферу термического разложения и природу исходного алкоксипроизводного, можно получать самые разнообразные ультрадисперсные и наноразмерные продукты разложения (металлы, сплавы, оксиды).

1.2. Сплавы на основе рения

Современное авиакосмическое строение требует нового класса материалов с повышенным ресурсом и расширенным температурным интервалом применения. Такими материалами являются жаропрочные сплавы для деталей горячего тракта двигателя (рабочих и сопловых лопаток и дисков турбины, деталей камеры сгорания и др.), определяющего его основные тактико–технические характеристики [65, 66].

Среди сплавов тугоплавких металлов особое место занимают сплавы рения, обладающие износостойкостью, высокими прочностными характеристиками, устойчивостью к действию агрессивных сред и высоких температур.

Сплавы рения с молибденом, вольфрамом используют для создания деталей ракетной техники и авиации. Основная область применения сплава рения с никелем создание камер сгорания, лопаток турбин и сопел ракетных двигателей [1-4].

Характерной особенностью взаимодействия рения с металлами IV–VIB групп является образование δ и χ – фаз (структурный тип α -Mn), в системах с металлами IV образуются так же фазы Лавеса (структурный тип $MgZn_2$). Другой особенностью гексагонального рения является его высокая растворимость в металлах VB и VIB групп с оцк–решеткой [67-62]. С благородными металлами рений взаимодействует с образованием непрерывного ряда твердых растворов или ограниченных твердых растворов. Промежуточных фаз в этих системах не образуется. В системах рения с изоморфным рутением (рис. 4) и осмием наблюдается непрерывный ряд твердых растворов замещения; с родием, иридием, палладием и платиной на диаграмме состояния существует область твердых растворов этих металлов друг в друге (перитектика) [1].

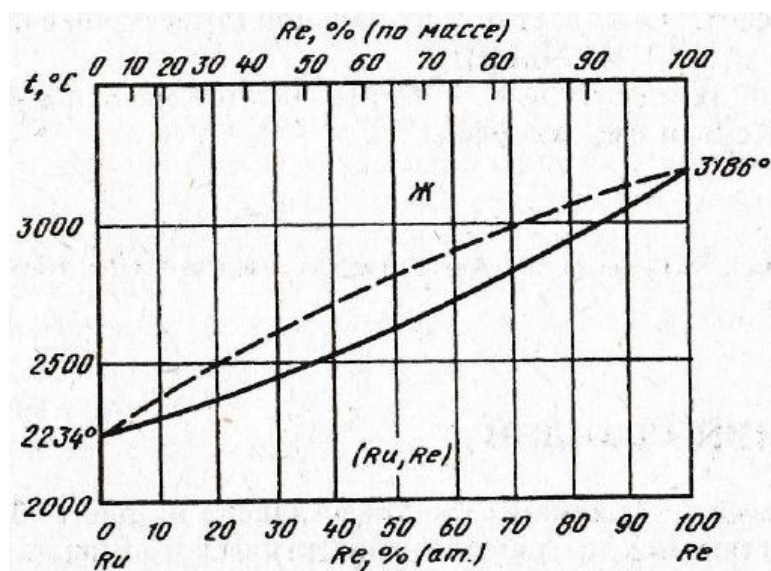


Рисунок 4. Фазовая диаграмма состояния системы рений – рутений [1, 72]

Существующие технологии получения сплавов, содержащих рений, такие как порошковая металлургия, электроннолучевая, индукционная и электродуговая плавка, обладают рядом недостатков. Ими являются: высокие температуры процесса (свыше 2500°C), невозможность управления микроструктурой и образцов, однородного введения легирующих компонентов, колоссальные энергозатраты [1-4]. Новые технологии получения жаропрочных сплавов появились не так давно, и основаны на новых процессах, в том числе - вакуумной выплавке, направленной кристаллизации и термической обработке [65, 66].

Фазовая диаграмма системы рений – никель показана на рисунке 5. Равновесие оценивалось по результатам термического, металлографического, рентгеноструктурного анализов образцов, приготовленных из высокочистого Re и Ni. Растворимость рения в никеле резко уменьшается с понижением температуры, в то время как растворимость никеля в рении в зависимости от температуры меняется меньше [74].

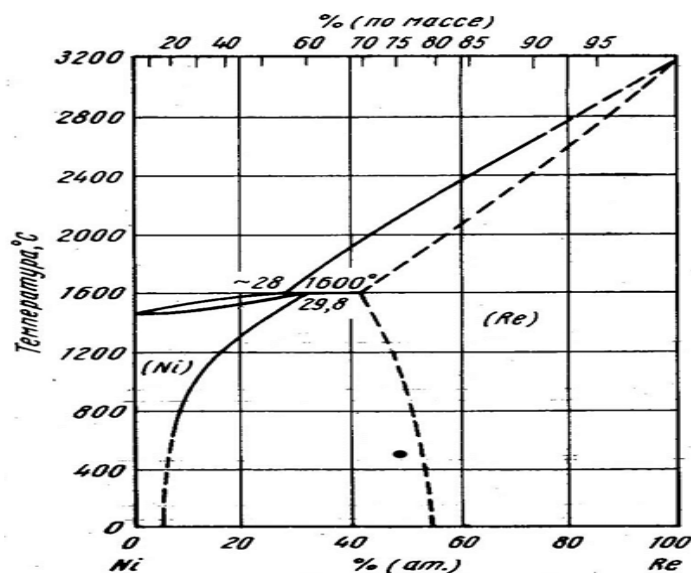


Рисунок 5. Фазовая диаграмма состояния системы рений – никель [75, 76]

Легирование никеля рением повышает его удельное сопротивление при всех температурах с одновременным понижением температурного коэффициента сопротивления почти на порядок. Влияние температуры отжига на эти характеристики незначительно, что является важным фактором при использовании сплавов. Они обладают высокой прочностью и формоустойчивостью при повышенных температурах [77].

Рениевые жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) обладают высокими характеристиками длительной прочности, но при этом возрастает их стоимость, плотность и увеличивается вероятность выделения вредных топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз при длительной эксплуатации. Для стабилизации фазового состава, а так же снижения вероятности выделения ТПУ фаз высокорениевые ЖНС предложено легировать рутением. Рутений обладает рядом преимуществ по сравнению с рением: он практически не ликвирует в процессе кристаллизации, имеет почти в два раза меньшую плотность и менее склонен к образованию ТПУ фаз. Главным недостатком рутения является его более высокая стоимость по сравнению с рением [78].

Диаграмма никель – рутений имеет аналогичный вид, как и диаграмма, рений – никель (рис. 6) и относится к простым диаграммам с перитектикой и ограниченной растворимостью Ru в твердом состоянии. Предельная растворимость рутения в никеле при перитектической температуре составляет

34.5 против 17.4% (атомн.) для рения. Оба элемента повышают температуры ликвидуса и солидуса бинарных никелевых сплавов, при этом Re оказывает более сильное влияние [49].

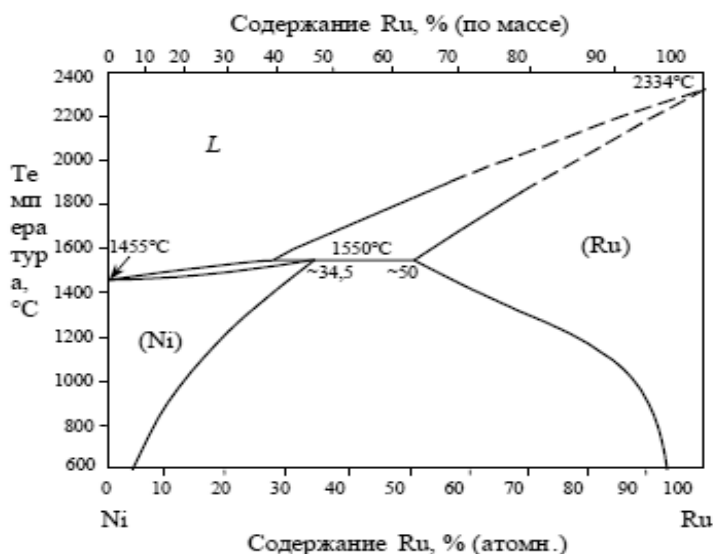


Рисунок 6. Фазовая диаграмма состояния системы никель – рутений [78]

Существуют также тройные сплавы на основе системы рений – никель. Их получают с помощью легирования, например элементами IIIВ группы (скандий, иттрий, лантан) и IVВ группы (цирконий, гафний). Также используют такие металлы как: кобальт, молибден, вольфрам [77, 78].

Сведений о фазовых равновесиях в системе рений – никель – рутений найти в литературе не удалось.

1.3. Катализаторы, содержащие рений

Первая публикация о каталитических свойствах рения появилась в 1930 г, в которой говорилось, что рений может быть катализатором реакции гидрирования (гидрогенизации) этилена. С начала 70-х годов рении использовали как катализатор, который способствовал получению ароматических углеводородов. На рениевых катализаторах могут идти превращения не только углеводородов, но и молекул, содержащих азот или серу. Процессы присоединения и отщепления водорода - это первая из трех главных групп реакций с участием рениевого катализатора. Вторая - получение с его помощью труднодоступных органических соединений разного строения и состава. Третья - облагораживание бензиновых фракций в процессах риформинга [1, 79, 80].

Различные виды топлива главным образом производятся из ископаемых ресурсов, таких как уголь, нефть и природный газ, потребление указанных углеводородов ограничено и приводит к загрязнению окружающей среды, это определяет необходимость поиска альтернативных источников топлива, в особенности в транспортной индустрии [81-83].

К альтернативным видам топлива относят вещества, которые могут применяться в двигателях внутреннего сгорания или энергетических установках, например, биоэтанол, биометанол, биодизельное топливо и синтетический бензин [81, 82, 84]. Альтернативные топлива должны отвечать требованиям экологической чистоты и обладать высоким октановым числом.

Перспективным возобновляемым источником моторных топлив является биомасса — это сырье, получаемое из биологических высокотехнологичных продуктов из сельскохозяйственных культур или отходов переработки растительного и животного сырья. Суммарное количество биомассы, покрывающей землю - 800 м-рд т., в том числе, возобновляемая биомасса - 200 м-рд т. [11, 82, 85]. Одним из наиболее распространенных первичным продуктом биомассы является биоэтанол. Из-за своих свойств: более низкой плотности энергии, чем традиционные виды моторных топлив, высокой гигроскопичностью, что может приводить к увеличению коррозионной активности, к расслоению бензино-этанольных смесей и как следствие выводу двигателей из строя. Кроме того, этанол агрессивен по отношению к резинотехническим изделиям, применяемым в качестве уплотнителей и трубопроводов. Он не может быть использован напрямую, поэтому для получения необходимых топливных углеводородов либо нефтехимических субстратов из биоэтанола применяют нанокompозитные каталитические материалы [81, 84, 86, 87, 88].

Алкоксиды переходных металлов могут быть использованы в качестве прекурсоров для нанокompозитных каталитических материалов, в которых размер наночастиц продуктов разложения алкоксосоединений ограничен размерами пор цеолита, а состав задан свойствами исходных соединений. Такой подход

позволяет в полной мере использовать положительный синергетный эффект от одновременного введения в систему нескольких металлов [89].

Для решения проблем, связанных с низкой селективностью и слабой устойчивостью катализаторов предложены системы на основе сложных оксидов переходных металлов VB – VIII групп (Re – Ta, Re – W, Re – Mo, Pt – Re), нанесенных на γ -Al₂O₃ [90-93]. Особый интерес представляют наноструктурированные катализаторы, которые обладают особыми свойствами, отличающими наночастицы от объемных материалов. Наночастицы имеют гораздо большую площадь поверхности по сравнению с объемными материалами, при одинаковом качественном составе и равной массе. Избыточная поверхностная энергия наночастиц, обусловленная нескомпенсированными связями элементов на поверхности частицы, велика и сравнима с энергией наиболее прочных химических связей, что позволяет наночастицам эффективно взаимодействовать с любыми химическими веществами, включая инертные газы. Производство нанокатализаторов из дорогостоящих металлов позволит сократить расход ценного компонента при одновременном увеличении активной площади поверхности катализатора, что в конечном итоге должно увеличить производительность процесса катализа и снизить себестоимость конечных продуктов.

Одной из наиболее важных проблем, связанных с производством наноразмерных катализаторов, является подбор метода синтеза с воспроизводимыми результатами для данного типа частиц. Твердофазные методы дороги, трудно управляемы и дают большой разброс по размеру частиц. Более воспроизводимые результаты получены химическими методами синтеза. Наиболее эффективным методом синтеза наночастиц оксидов переходных металлов и их смесей является алкоксотехнология, что делает их алкоксопроизводные перспективными прекурсорами для катализаторов реакций кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов с целью получения моторных топлив или присадок к ним [14, 19, 90, 91, 94, 95].

1.3.1 Реакции кросс – конденсации и восстановительной дегидратации спиртов

Восстановление спирта, приводящее к алкану с той же длиной и геометрией углеводородного скелета, что и в алкильной группе исходного спирта, широко используется в органическом синтезе:



Кросс – конденсация между спиртами также является перспективным направлением получения предшественников качественных добавок к моторному топливу [84, 94, 96].

Реакции сочетания – конденсация органических радикалов посредством разложения интермедиатов каталитического цикла, основным атомом в котором служит атом металла. Металлы d–элементов катализируют многие органические реакции, т.к. они энергетически способны образовывать связи М – С. Кроме того, комплексы таких металлов, да и сами металлы легко взаимодействуют и с молекулярным водородом, активируя его для реакций гидрирования/дегидрирования. Именно поэтому эти металлы используются как катализаторы реакций гидрирования/дегидрирования

Реакции сочетания подразделяются на две большие группы реакций – гомосочетание, т.е. конденсация одинаковых фрагментов из одного и того же субстрата и кросс – сочетание (или перекрестное сочетание), т.е. конденсация двух различных органических фрагментов (чаще всего получающихся из двух исходных соединений). Последние являются более интересными для исследования и применения в синтетическом плане, поскольку в этом случае получается больший спектр соединений путем введения в реакцию различных фрагментов. При изучении реакций кросс – сочетания гомосочетание зачастую является побочной, нежелательной реакцией. Поэтому для увеличения селективности необходимо строго соблюдать условия синтеза - концентрацию катализатора, соотношение реагентов, температуру, тип растворителя [85, 87, 94, 96].

Известно, что добавка глицерина значительно снижает газообразование и увеличивает выход целевой алкан–олефиновой фракции, содержащей до 50 мас.% разветвленных углеводородов, т.е. увеличивает выход продуктов кросс-сочетания.

Найдено, что в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора основным маршрутом формирования линейных алканов из этанола является включение этилена в растущую цепь, а в присутствии катализатора $\text{Re} - \text{Ta} (\text{W}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ основным маршрутом образования разветвленных олефинов является альдольная конденсация с участием ацетальдегида, образующегося из этанола [91, 92, 94, 95].

1.3.2 Ацетон – бутанол – этанольная (АБЭ) ферментация

Другим перспективным направлением переработки биомассы является экстрактивная ферментация. В качестве сырья могут использоваться: сахара, крахмал, целлюлоза и др. При обычной ацетон – бутанол – этанольной (АБЭ) ферментации на первом этапе образуются масляная, пропионовая, молочная и уксусная кислоты, после снижения водородного показателя начинается стадия синтеза бутанола, ацетона, этанола и изопропанола. При этом выход составляет не более 25%. После улучшения технологии, на выходе получали масляную кислоту, бутанол, углекислый газ и водород [97]. По окончании процесса содержание бутанола, ацетона и этанола не превышало 20г/л [98].

При классическом варианте конечными продуктами являются ацетон, бутанол и этанол в соотношении 3:6:1. Весь процесс ферментации можно разделить на 2 этапа: первый - кислотообразование, после накопления достаточного количества уксусной кислоты (ацетата) и масляной кислоты (бутирата) начинает второй процесс – спиртообразование [97].

В АБЭ – ферментации серьезную проблему составляет ингибирующие воздействие конечного продукта, в связи с этим содержание бутанола в смеси должно быть менее двух массовых процентов. Для решения данной проблемы используют либо новые штаммы, либо мембранный способ разделения жидкостей. Использование первапорационных мембранных биореакторов –

перспективный путь к получению биоэтанола. Для таких систем необходимы органофильные мембраны с повышенным сродством к органическим веществам, синтезированные на катализаторах. Так, например, в работе [98] использовали сплошную ПТМСИ мембрану, синтезированную на катализаторе NbCl_5 , и в результате получены алкановая фракция $\text{C}_6\text{--C}_{10\text{--}12}$, изопарафины, кислородсодержащие газообразные и жидкие продукты реакции. В присутствии катализаторов (палладия и фосфата калия), сначала превращение идет до альдегидов, которые, в свою очередь, реагируют с ацетоном, присоединяя атомы углерода и выстраивая более длинные молекулы.

1.4. Выводы из литературного обзора

1. Задача получения новых сплавов на основе рения и других тугоплавких металлов является актуальной в настоящее время. Тугоплавкие сплавы $\text{Re} - \text{Ni}$ достигли температурного предела. Для перехода к более высоким температурам необходимо ввести Ru . Выбор рутения обусловлен тем, что он в периодической системе находится рядом с рением. Кроме того эти два элемента являются переходными и у них близкие значения атомных радиусов.

2. В связи с увеличившимся потреблением рения в качестве катализаторов необходимо развивать методы, которые бы позволили улучшить каталитическую активность за счет внедрения других металлов в матрицу. Алкоксотехнология может быть одним из перспективных путей решения проблемы, поскольку позволяет получать материалы с заданным набором свойств и качеств.

3. Запасы нефти и нефтепродуктов постепенно уменьшаются. Процесс ее добычи постепенно усложняется технически. Это служит побудительным мотивом поиска новых методов синтеза топлив или присадок к ним из экологически чистых и возобновляемых источников энергии.

Перспективным направлением получение моторных топлив является переработка растительного сырья в этиловый эфир. Само топливо обладает высоким октановым числом, и отвечает требованиям экологической чистоты. При переработке биомассы используются экологически чистые технологии, основанные на процессе конверсии ферментами биологического происхождения.

Отходы био-сырья могут быть подвергнуты дальнейшей конверсией, что делает технологию малоотходной.

Указанные соображения определили идею работы, ее цели и задачи, которые сформулированы ниже.

Цель работы состоит в разработке физико-химических основ и методов получения, биметаллических (Re – Ru) и триметаллических (Re – Ni – Ru) алкоксипроизводных 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 выявления возможности замещения атомов рения на атомы рутения в изопропилатном ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) комплексе рения;

2. Разработку методов направленного и воспроизводимого синтеза новых алкоксипроизводных Re – Ru и Re – Ni – Ru, исследование новых фаз совокупностью методов характеристики (рентгенофазовый анализ, ИК спектроскопия, рентгеновский флуоресцентный анализ, анализ распределения элементов, исследования методом порошковой дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения);

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

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

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества, методы исследования и аналитический контроль

2.1.1. Исходные материалы и реактивы

Номенклатура исходных соединений и их характеристики суммированы в таблице 3.

Таблица 3. Список использованных реактивов

Наименование вещества	Формула	Марка	Квалификация
Алюмогидрид лития	$\text{Li}[\text{AlH}_4]$	Чистота 99.9%	хч
Аммиак (водный раствор)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 24145–80	осч
Аргон	Ar	ТУ 6–21–12–94	вч
Ацетилацетон	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Чистота $\geq 99\%$	хч
Ацетон	CH_3COCH_3	ТУ 6–09–3513–86	осч
Вода	H_2O	ТУ 6–09–2502–77	осч
Водород	H_2	ГОСТ 3022 – 80	вч
Гидрокарбонат натрия	NaHCO_3	ГОСТ 4201–79	хч
Гидрохлорид рутения (III)	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Чистота 41.67%	
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	ТУ 2632–011–29483781–2009	осч
Ледяная уксусная кислота	CH_3COOH	ГОСТ 61–75	хч
Магний	Mg	МГ–95	хч
Метиловый спирт	CH_3OH	ТУ–2636–018–29483781–201	хч
Мурексид	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ТУ 6–09–13–945–94	чда
Натрий	Na	Чистота 99.9%	
Нитрон	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_9$	Chemapol Praha	чда
Никель	Ni	Чистота 99.9%	
Перекись водорода	H_2O_2	ГОСТ 177–88	осч

Таблица 3. Продолжение

Наименование вещества	Формула	Марка	Квалификация
Платина	Pt	Чистота 99.9%	хч
Рений металлический	Re	Чистота 99.9%	
Серная кислота	H ₂ SO ₄	ГОСТ 4204–77	хч
Тетрабутиламмоний бромистый	C ₁₆ H ₃₆ BrN	ТУ 6–09–1859–77	ч
Тиосульфат натрия	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	СТСЭВ 223–757–87	чда
Трилон	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ Na ₂ · 2H ₂ O	ГОСТ 10652–73	ч
Толуол	C ₆ H ₅ –CH ₃	ГОСТ 5789–78	чда
Хлорид аммония	NH ₄ Cl	ГОСТ 3773–72	хч
Хлорид лития	LiCl	Чистота ≥ 99%	ч
Хлорид натрия	NaCl	ГОСТ 4233–77	хч
Этанол	C ₂ H ₅ OH	чистота ≥ 99.5%	ч

Исходные растворители обезживали кипячением в присутствии следующих реагентов: MeOH – цеолитов и магниевой стружки [99]; изопропанол – натрия и Li[AlH₄] [100].

Хлорид лития обезживали в запаянной с одного конца трубке в роторном вакуум-насосе (P~1,3 Па) и нагревании при непрерывной откачке до 170 ± 1°С в течение 2–3 ч [101].

Определение рения в растворах проводили гравиметрическим методом [102, 103]. Никель определяли прямым способом с помощью мурексида [104, 105].

2.2.1. Методы исследования и аналитический контроль

Квантово-химические расчеты проводились по программе «Природа 06» с использованием функционала PBE, учитывающего релятивистские поправки.

Для электрохимических синтезов использовался лабораторный источник тока DC Power Supply NY 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 [18].

Анализ на содержание С, Н выполнен методом количественного органического микроанализа (ХА) [106] на элементном анализаторе EA 1112 производства фирмы «ТермоFinnigan». Погрешность анализа 0.2–0.3 % абс.

Термическую обработку образцов проводили в лабораторной печи ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н». Погрешность автоматического регулирования составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Дифрактограммы получены на дифрактометре D8 Advance Bruker, Germany (излучение $\text{CuK}\alpha$, вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг 0.02° , экспозиция 10с) режимы в интервале углов 2Θ 5– 100°) [107]. При идентификации фаз использовали картотеку ICDD PDF-2 и Crystallography Open Database.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре D2 PHASER Bruker Germany. Рентгенограммы снимались с шагом 0.02° , в интервале 8–75 градусов, 2Θ с вращением 15 об./мин и выдержкой 1 сек в точке. При идентификации фаз использовали картотеку PDF 4+ Organic и Crystallography Open Database. Обработка результатов и рентгенофазовый анализ образцов выполнялась с помощью программных комплексов DIFFRACplus (EVA и TOPAS 4.2.0.2).

ИК–спектры [108, 109] жидкостей в области $3600 - 50 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany. Разрешение прибора составляет 2 см^{-1} , точность определения волнового числа – 0.1 см^{-1} .

ИК спектры жидкостей в области $4000 - 450 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе VERTEX 70v Bruker Germany. Спектральное разрешение прибора составляет 0.16 см^{-1} , точность определения волнового числа – 0.1 см^{-1} .

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 «РСА» с использованием дифрактометра станции «Белок» [110] Курчатовского источника синхротронного излучения. Для измерения дифракционных картин использовалось монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0.802575 \text{ \AA}$ (энергия фотонов $E = 15448.3 \text{ эВ}$), сфокусированное на образце до размера 400 мкм. Съёмка дифракционных картин проводилась в геометрии Дебая – Шеррера (на пропускание) с помощью двумерного детектора MarCCD 165, располагавшегося перпендикулярно пучку СИ на расстоянии 80 мм. Образец помещался в криопетлю размером 300 мкм и в процессе измерения вращался вокруг горизонтальной оси, что позволило провести усреднение дифрактограмм по ориентациям образца. Время экспозиции составляло 3–5 мин. Получаемые на детекторе двумерные дифрактограммы в дальнейшем интегрировались – т.е. приводились к стандартному виду зависимости интенсивности от угла рассеяния $I(2\theta)$ в программах Fit2D [111] и Dionis. Калибровка угловой шкалы детектора и определение аппаратного уширения дифракционных рефлексов проводилась с помощью измерения дифрактограммы поликристаллического стандарта $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (NACNISTSRM). Определение качественного фазового состава проводилась с помощью программы «Match!» [112] с использованием порошковой базы данных PDF-4+ на основе метода корундовых чисел [113].

2.2. Квантово – химические расчеты

Перед проведением синтезов необходимо установить теоретическую вероятность получения гетерополиядерных оксоалкоксо соединений рения и рутения при сохранении кластерной структуры.

В качестве исходной модели выбран оксоизопропилат рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, синтез и строение которого подробно описаны [6]. Структура centrosymmetric молекул $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, подобна $\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}$ [51]. Октаэдры ReO_6 имеют общие рёбра, атомы металла находятся в одной плоскости и связаны двумя μ_3 - и четырьмя μ_2 -кислородными мостиками, все изопророксо – группы являются концевыми. В кластере $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ для связывания атомов металла

доступно 6 электронов и атомы Re образуют практически правильный ромб. Расчеты проводили по программе «Природа – Об» с использованием функционала PBE, учитывающего релятивистские поправки [114, 115]. Для уменьшения числа атомов концевые группы OPrⁱ были заменены на OMe, поскольку такая замена не оказывала существенного влияния на строение металлического остова. Исследовали влияние добавления электронов на межатомные расстояния. В случае суммарного нечетного числа электронов кластера добавляли один электрон, а в случае четного – два электрона. Для оценки относительной термодинамической стабильности кластеров были рассчитаны по этой же программе разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров ΔE.

Теоретическая структура Re₄O₆(OMe)₁₀ (1) представлена на рисунке 7, в котором в структуре пунктиром выделен кластер Re₄. Позиции атомов металлов и кислорода пронумерованы и их обозначения сохраняются для всех рассчитанных кластеров.

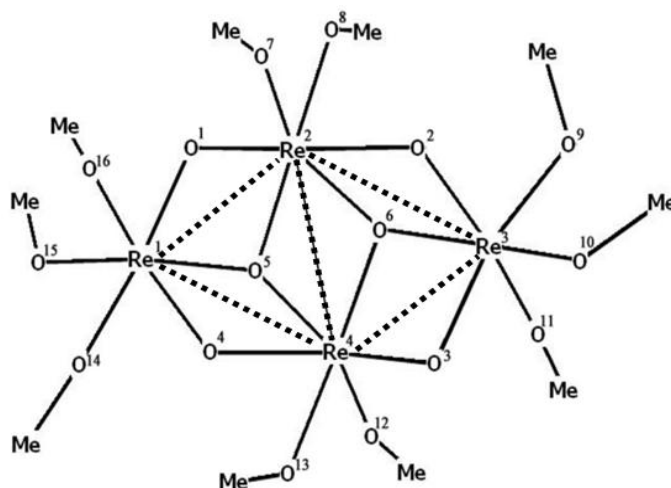


Рисунок 7. Структура Re₄O₆(OMe)₁₀ (1). Кластер Re₄ выделен пунктиром

В структуре Re₄O₆(OMe)₁₀ существуют три связи металл – металл (табл. 4). Между соседними атомами в положениях 1–2 и 3–4, и между расположенными по короткой диагонали ромба Re² – Re⁴, причем последняя несколько длиннее. Атомы Re¹ – Re⁴ и Re² – Re³ связаны только через мостиковые атомы кислорода.

Для гетерометаллического кластера Re₃Ru₃O₆(OMe)₁₀, в котором один из атомов Re замещен на Ru, проведены расчеты двух возможных геометрических

изомеров, различающихся позициями атомов рутения: $\text{Re}_3\text{Ru}^3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**2a**) и $\text{Re}_3\text{Ru}^4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**2б**) (рис. 8).

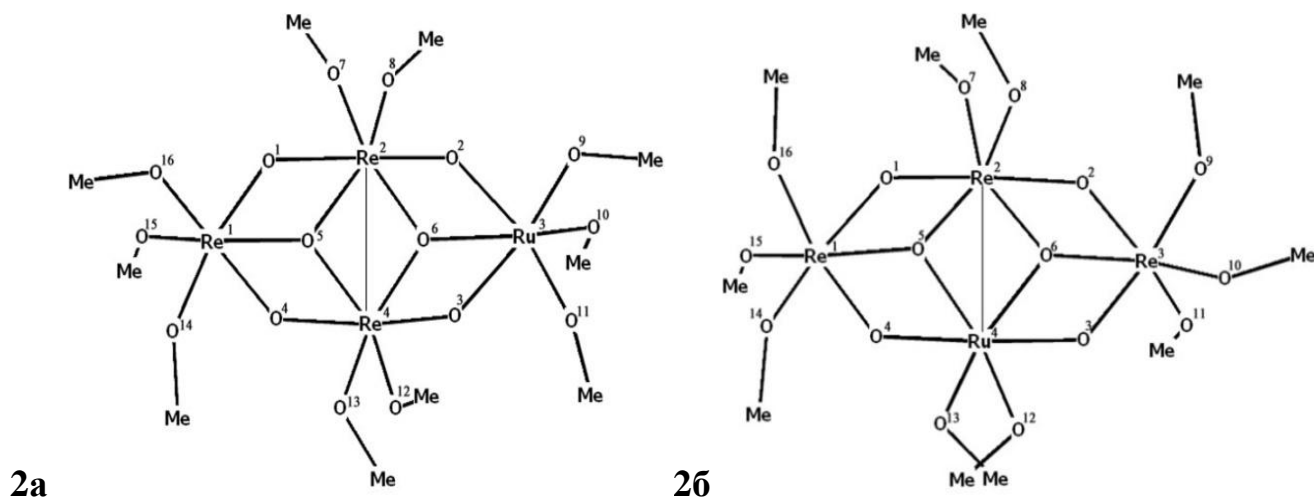


Рисунок 8. Структура $\text{Re}_3\text{Ru}^3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**2a**); структура $\text{Re}_3\text{Ru}^4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**2б**)

Из расстояний между атомами металла в изомерах гетерометаллического кластера $\text{Re}_3\text{RuO}_6(\text{OMe})_{10}$ **2a** и **2б** (табл. 4) следует, что при расчете по программе «Природа 06», в обоих изомерах связи металл – металл существуют только между атомами металла, находящимися в положениях $\text{M}^2 - \text{M}^4$ - расположенными по короткой диагонали ромба. Важно отметить, что в изомере **2б** длина связи между разноименными атомами $\text{Re}^2 - \text{Ru}^4$ несколько короче (2.634 \AA), чем связь между одноименными атомами $\text{Re}^2 - \text{Re}^4$ в изомере **2a** (2.703 \AA). При добавлении электрона к обоим изомерам кластера (**2a** и **2б**) наблюдаются три связи: две между соседними атомами - $\text{Re}^2 - \text{Ru}^3$, $\text{Re}^4 - \text{Ru}^3$ и одна по короткой диагонали $\text{Re}^2 - \text{Re}^4$ (табл. 4). Аналогичное уменьшение расстояний металл – металл в кластерах при добавлении электронов было показано ранее на примере нестехиометрических низших оксидов молибдена [34].

Длины связей атомов металла со связывающими их мостиковыми атомами кислорода $\mu_2\text{-O}$, при замене в **1** атома Re на Ru в позиции 3 (изомер **2a**) связи $\text{Re}^2 - \text{O}^2$ и $\text{Re}^4 - \text{O}^3$ укорачиваются, а связи $\text{Ru}^3 - \text{O}^2$ и $\text{Ru}^3 - \text{O}^3$ - удлиняются по сравнению с аналогичными в **1** (табл. 5). В изомере **2б** мостиковые связи меняются следующим образом: $\text{Re}^1 - \text{O}^4$ и $\text{Ru}^4 - \text{O}^3$ несколько длиннее, а $\text{Ru}^4 - \text{O}^4$ и $\text{Re}^3 - \text{O}^3$, напротив, несколько короче, чем соответствующие расстояния в **1**.

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

Для гетерометаллического кластера $\text{Re}_2\text{Ru}_2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, в котором два атома Re замещены на 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, – $\text{Re}_2\text{Ru}_2^{1,3}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**3а**) и $\text{Re}_2\text{Ru}_2^{2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**3б**) и один, в котором одноименные атомы металла занимают соседние неэквивалентные позиции, – $\text{Re}_2\text{Ru}_2^{1,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**3в**) (рис. 9).

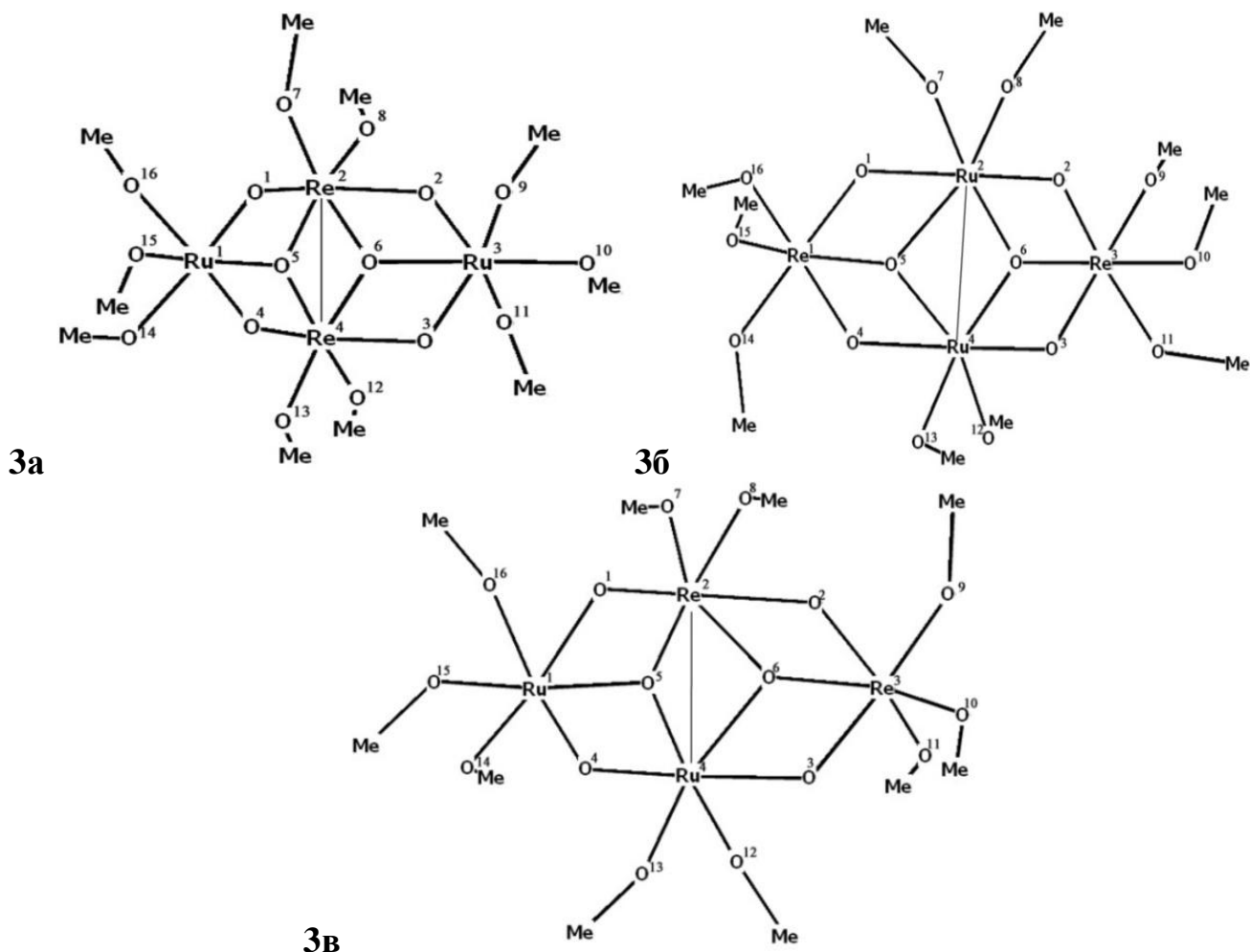


Рисунок 9. Структура $\text{Re}_2\text{Ru}_2^{1,3}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**3а**); структура $\text{Re}_2\text{Ru}_2^{2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**3б**); структура $\text{Re}_2\text{Ru}_2^{1,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**3в**)

Согласно результатам расчетов, в изомере **3а**, где атомы Ru^1 и Ru^3 расположены по длинной диагонали ромба, связь металл – металл наблюдается между соседними атомами $Ru^1 - Re^2$, а по короткой диагонали ромба между $Re^2 - Re^4$, тогда как при добавлении электронов в анионном кластере имеется и третья связь $Ru^1 - Re^4$ (табл. 4). В изомере **3б**, где атомы Ru^3 и Ru^4 располагаются по короткой диагонали имеются три связи металл – металл: две между соседними атомами $Re^1 - Ru^2$, $Ru^4 - Re^1$ и одна между атомами рутения $Ru^2 - Ru^4$ по короткой диагонали. Добавление электронов при переходе к аниону **3б**, также приводит к уменьшению межатомных расстояний и образованию связи металл – металл между всеми соседними атомами и по короткой диагонали (табл. 4). В соответствии с расчетом, в нейтральном кластере изомера **3в**, в котором атомы Ru расположены в соседних положениях 1 и 4, имеются три связи между атомами металла, находящимися в аналогичных позициях: $Ru^1 - Re^2$, $Ru^4 - Ru^1$ и $Re^2 - Ru^4$ (табл. 4), причем наиболее короткая также между атомами рутения, но занимающими соседние позиции. В анионе изомера **3в** также имеются три связи металл – металл, причем все три образует атом Re^2 : две наиболее короткие с соседними атомами $Re^2 - Ru^1$, $Re^2 - Ru^1$ и одна по короткой диагонали $Re^2 - Ru^4$.

Мостиковые атомы кислорода, связывающие два атома металла в изомере **3а** при замещении Re на Ru^1 приводит к удлинению связей $Ru^1 - O^1$ и $Ru^1 - O^4$ и к укорочению связей $Re^2 - O^1$ и $Re^4 - O^4$ по сравнению с $Re_4O_6(OMe)_{10}$ (табл. 5). При замене Re на Ru^3 обе связи $Ru^3 - O^2$ и $Ru^3 - O^3$ короче, чем соответствующие в **1**. Расстояния $Re - O$ меняются по-разному: связь $Re^4 - O^3$ становится короче, а $Re^2 - O^2$ – длиннее. В изомере **3б** замена Re на Ru^2 приводит к удлинению связей $Ru^2 - O^1$ и $Ru^4 - O^3$ и укорочению связей $Re^1 - O^1$ и $Re^3 - O^3$, по сравнению с аналогичными позициями в $Re_4O_6(OMe)_{10}$. В положении 4 связь $Ru^4 - O^3$ короче, а $Ru^4 - O^4$ длиннее, чем соответствующие в **1**, связь $Re^3 - O^3$ короче, а $Re^1 - O^4$ длиннее (табл. 5). В изомере **3в** замена Re на Ru в положении 1 приводит к удлинению связей $Ru^1 - O^1$ и $Ru^1 - O^4$ и укорочению связей $Re^2 - O^1$ и $Re^2 - O^1$ по сравнению с **1**. Замена Re на Ru в положении 4 приводит к удлинению связи $Ru^4 -$

O^3 и укорочению $Ru^4 - O^4$ (табл. 5). Длина связи $Re^3 - O^3$ уменьшается, а расстояние $Ru^1 - O^1$, напротив, возрастает по сравнению с аналогичными в позициях $Re_4O_6(OMe)_{10}$ (табл. 5).

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

Для кластера $ReRu_3O_6(OMe)_{10}$ были проведены расчеты двух возможных геометрических изомеров (**4а** и **4б**) (рис. 10), различающихся позициями атомов рения – в положениях 1 и 2 соответственно.

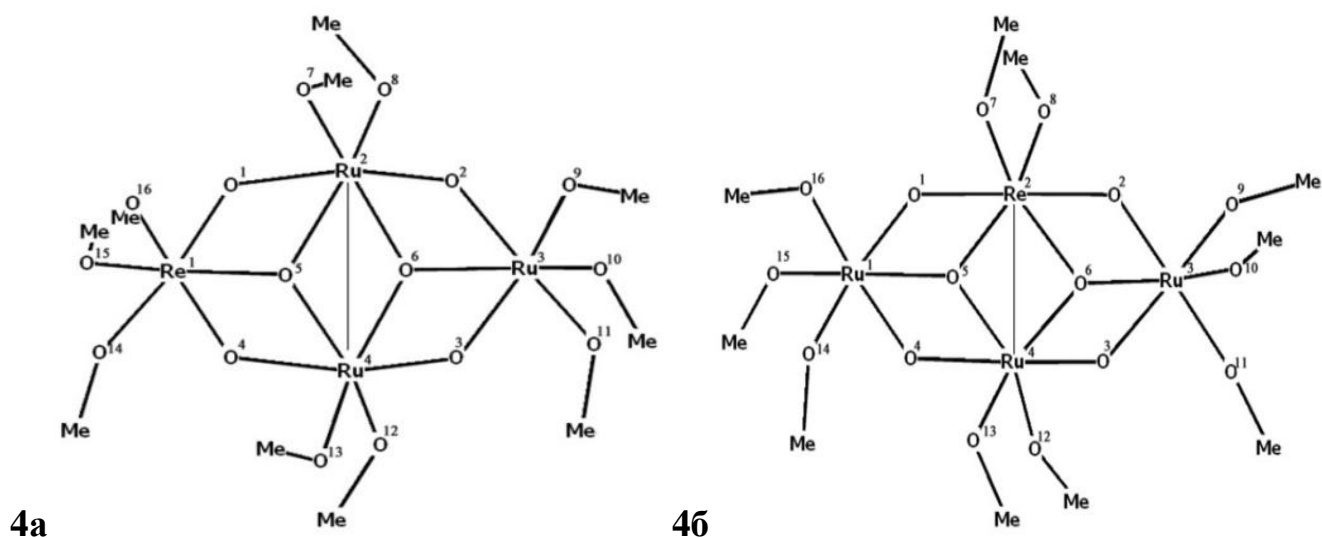


Рисунок 10. Структура $Re^1Ru_3O_6(OMe)_{10}$ (**4а**); структура $Re^2Ru_3O_6(OMe)_{10}$ (**4б**)

Как показали результаты расчета по программе «Природа - 06» (табл. 4), в обоих изомерах связи металл – металл отсутствуют, и сохранение тетраэдрного строения достигается только через мостиковые атомы кислорода. В анионе изомера **4б**, согласно расчету связи металл – металл образует атом Ru в положении 4: $Ru^4 - Ru^1$ и по короткой диагонали $Ru^4 - Re^2$.

Для изомера **4а** длина связи рутения в положении 2 $Ru^2 - O^1$ короче, а $Ru^2 - O^2$ длиннее, чем в $Re_4O_6(OMe)_{10}$, связь $Re^1 - O^1$ длиннее, а $Ru^3 - O^2$ - короче. Атом Ru^3 связан с атомами кислорода при этом и обе связи $Ru^3 - O^2$ и $Ru^3 - O^3$ короче, чем аналогичные в **1**.

Разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров изомеров **4a** и **4б** 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 $\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**5**) (рис. 11), в соответствии с результатами расчета по программам «Природа - 06» и «Гауссиан» (табл. 4). В этом комплексе атомы рутения соединены только через мостиковые атомы кислорода. Что касается результатов расчета анионного кластера **5**, то возможно образование двух связей металл – металл по противоположащим ребрам ромба $\text{Ru}^1 - \text{Ru}^2$ и $\text{Ru}^3 - \text{Ru}^4$ (табл. 4).

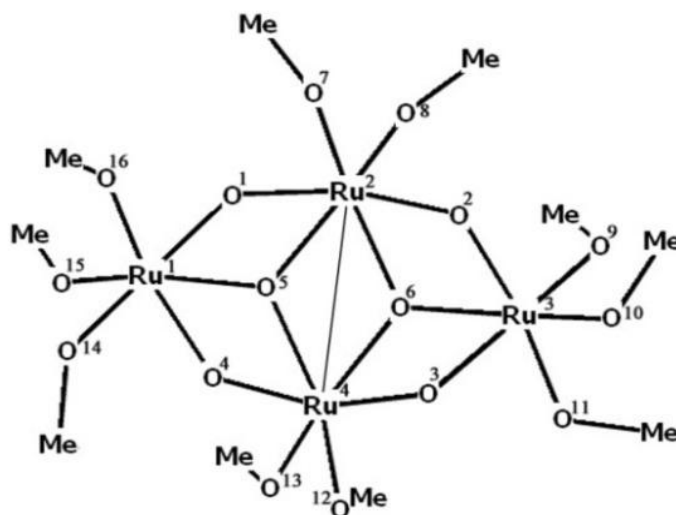


Рисунок 11. Структура $\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (**5**)

Интересно было сравнить относительные величины межатомных расстояний металл – кислород в рениевом **1** и рутениевом **5** кластерах (табл. 5). Следует отметить, что в тетраядерном кластере рения **1** расстояния от иона металла до связывающих с соседними атомами ионов кислорода $\mu_2\text{-O}$ существенно различаются (0.19–0.29Å), тогда как в случае кластера рутения они близки и различаются незначительно (0.03–0.08Å).

Из сравнения расстояний металл – кислород для атомов металла, находящихся в противоположных положениях M^1 , M^3 и M^2 , M^4 следует что, для позиции M^1 , в случае рения $(\text{M}^1 - \text{O}^1) > (\text{M}^1 - \text{O}^4)$, а для рутения $(\text{M}^1 - \text{O}^1) < (\text{M}^1 - \text{O}^4)$, для позиции M^3 , в случае рения $(\text{M}^3 - \text{O}^2) < (\text{M}^3 - \text{O}^3)$, а для рутения

$(M^3 - O^2) > (M^3 - O^3)$. Для позиции M^2 , в случае рения $(M^2 - O^1) < (M^2 - O^2)$, а в случае рутения $(M^2 - O^1) > (M^2 - O^2)$, для позиции M^4 , в случае рения $(M^4 - O^3) < (M^4 - O^2)$, а в случае рутения $(M^4 - O^3) > (M^4 - O^2)$.

Что касается связей металл – металл, то в изомерах кластера $Re_3RuO_6(OMe)_{10}$ (**2а** и **2б**) они 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 атомами $Ru^1 - Re^2$ и по короткой диагонали $Re^2 - Re^4$ (табл. 4), тогда как в изомерах **3б** и **3в**, где атомы рутения занимают позиции $M^2 - M^2$ или $M^1 - M^4$, появляется третья связь: между атомами $Ru^4 - Re^1$ или $Ru^4 - Ru^1$ соответственно. В обоих изомерах кластера $ReRu^3O_6(OMe)_{10}$ – (**4а** и **4б**), а также в $Ru_4O_6(OMe)_{10}$ (**5**) связи металл – металл отсутствуют.

Величины полных энергий кластеров дают возможность сравнивать относительную термодинамическую стабильность только изомерных форм. Для сравнения относительной термодинамической стабильности комплексов различного состава, нами были рассчитаны разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров ΔE (табл. 4). 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 4. Величины межатомных расстояний металл – металл (Å) и разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ ($y=4-0$) из атомов - ΔE^{**} (а.е.)

Комплекс	ΔE^{**}	$M^1 - M^2$	$M^2 - M^3$	$M^3 - M^4$	$M^4 - M^1$	$M^1 - M^3$	$M^2 - M^4$
$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	13.3398	2.642	3.101	2.646	3.140	5.087	2.751
$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}^{*)}$	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
$\text{Re}_3^{1;2;4}\text{Ru}^3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	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
$\text{Re}_3^{1;2;3}\text{Ru}^4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	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
$\text{Re}_2^{1;3}\text{Ru}_2^{2;4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	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
$\text{Re}_2^{2;3}\text{Ru}_2^{1;4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	12.1394	2.736	3.238	3.210	2.680	5.250	2.718
$[\text{Re}_2^{2;3}\text{Ru}_2^{1;4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]^{-2}$		2.681	2.680	3.157	3.049	4.832	2.775
$\text{Re}^1\text{Ru}_3^{2;3;4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	12.0273	3.132	3.134	3.152	3.162	5.392	3.237
$\text{Re}^2\text{Ru}_3^{1;3;4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	12.0346	3.134	3.155	3.185	3.213	5.434	3.264
$[\text{Re}^2\text{Ru}_3^{1;3;4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]^-$		3.096	3.198	3.168	2.677	5.379	2.769
$\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	12.4810	3.160	3.142	3.093	3.114	5.345	3.247
$\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}^{*)}$	10.6472	3.232	3.213	3.138	3.179	5.433	3.344
$[\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}]^{-2}$		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.

Таблица 5. Длины связей М – О (Å) в кластерах $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ ($y=4-0$)

Связи М – О	Длины связей М – О (Å) в $\text{Re}_x\text{Ru}_{4-x}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ ($x=4-0$)								
	1	2а	2б	3а	3б	3в	4а	4б	5
$\text{M}^1 - \text{O}^1$	1.993	1.854	2.019	2.052	1.870	2.184	2.184	1.845	1.935
$\text{M}^1 - \text{O}^4$	1.816	1.936	1.835	2.067	1.878	1.872	1.872	1.829	1.902
$\text{M}^1 - \text{O}^5$	2.154	2.114	2.075	2.120	2.024	2.151	2.151	1.998	2.034
$\text{M}^1 - \text{O}^{14}$	1.938	1.896	1.885	1.956	1.907	1.917	1.917	1.955	1.910
$\text{M}^1 - \text{O}^{15}$	2.000	1.889	1.889	1.963	1.930	1.949	1.949	1.896	1.891
$\text{M}^1 - \text{O}^{16}$	1.893	1.910	1.902	1.943	1.933	1.938	1.938	1.891	1.945
$\text{M}^2 - \text{O}^1$	1.882	2.023	1.867	1.847	1.975	1.785	1.785	2.041	1.877
$\text{M}^2 - \text{O}^2$	2.106	1.818	2.031	1.924	2.044	2.240	2.240	1.853	1.826
$\text{M}^2 - \text{O}^5$	2.147	2.049	2.012	2.089	2.091	2.018	2.018	2.155	2.098
$\text{M}^2 - \text{O}^6$	2.015	2.032	1.980	2.018	2.053	1.979	1.979	2.050	2.138
$\text{M}^2 - \text{O}^7$	1.889	1.921	1.920	1.888	1.921	1.886	1.886	1.927	1.928
$\text{M}^2 - \text{O}^8$	1.941	1.901	1.938	1.924	1.951	1.925	1.925	1.905	1.904
$\text{M}^3 - \text{O}^2$	1.821	1.919	1.857	1.968	1.837	1.798	1.798	1.945	1.970
$\text{M}^3 - \text{O}^3$	2.012	2.039	1.825	1.901	1.837	1.821	1.821	1.912	1.890
$\text{M}^3 - \text{O}^6$	2.155	2.178	2.145	2.133	2.019	2.112	2.112	2.098	2.010
$\text{M}^3 - \text{O}^9$	1.938	1.919	1.943	1.899	1.914	1.940	1.940	1.910	1.924
$\text{M}^3 - \text{O}^{10}$	1.904	1.910	1.877	1.907	1.882	1.874	1.874	1.894	1.917
$\text{M}^3 - \text{O}^{11}$	1.887	1.923	1.871	1.917	1.914	1.889	1.889	1.947	1.952
$\text{M}^4 - \text{O}^3$	1.866	1.838	1.970	1.983	2.032	2.071	2.071	1.943	1.900
$\text{M}^4 - \text{O}^4$	2.103	1.971	1.976	1.836	1.989	1.925	1.925	1.857	1.870
$\text{M}^4 - \text{O}^5$	2.000	2.108	2.137	2.049	2.105	2.069	2.069	2.035	2.108
$\text{M}^4 - \text{O}^6$	2.171	2.025	2.173	2.068	2.135	2.154	2.154	2.097	2.072
$\text{M}^4 - \text{O}^{12}$	1.891	1.901	1.957	1.936	1.932	1.934	1.934	2.042	1.924
$\text{M}^4 - \text{O}^{13}$	1.942	1.919	1.943	1.867	1.933	1.937	1.937	1.910	1.912

2.2.1. Обсуждение результатов

Проведены квантово – химические расчеты строения и относительной термодинамической устойчивости моно– и гетероядерных кластеров

$\text{M}_{4-y}\text{N}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ ($\text{M}, \text{N} = \text{Re}, \text{Ru}; y = 0-4$), включая геометрические гетероатомные изомеры. Показана принципиальная возможность замещения атомов рения в тетраядерных кластерах при сохранения циклического строения. Установлено, что с увеличением числа атомов Ru в гетерометаллическом кластере относительная термодинамическая стабильность кластеров уменьшается. В тетраядерном нейтральном комплексе рутения сохранение замкнутой циклической структуры достигается за счет мостиковых атомов кислорода.

2.3. Синтез алкоксипроизводных рения, рения – никеля

Алкоксипроизводные рения и биметаллические алкоксиды рения – никеля служат исходными веществами для получения целевых продуктов. Они промышленно не выпускаются. Это определило необходимость их получения по описанным методикам [6, 19, 28, 34, 36, 116–120]. Общая схема синтезов целевых продуктов представлена на рисунке 12.

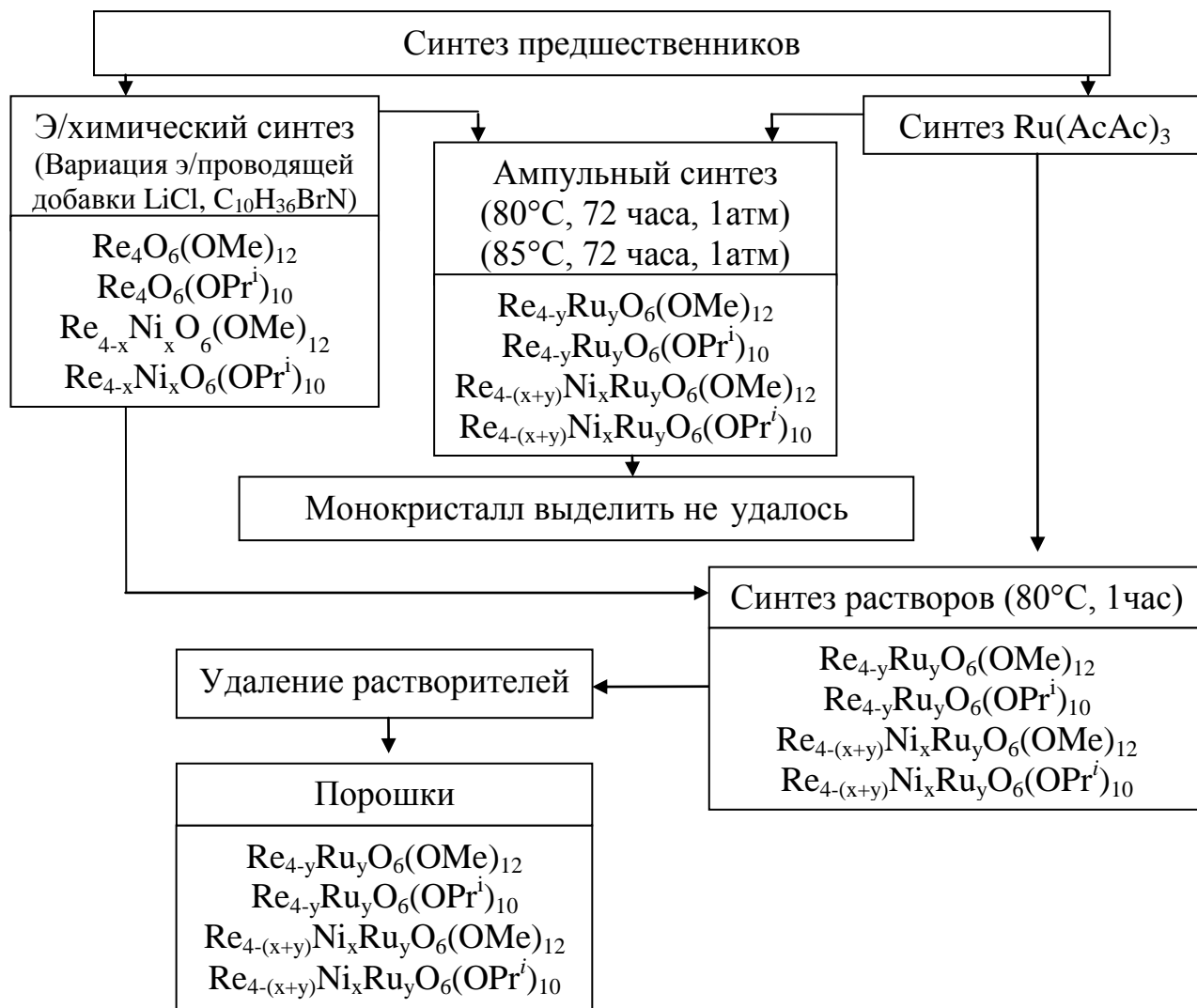


Рисунок 12. Схема синтезов целевых продуктов

В таблице 6 представлены все синтезированные алкоксипроизводные рения, рения – никеля, рения – рутения, рения – никеля – рутения с указанием методов характеристики.

Таблица 6. Сводная таблица синтезированных алкоксипроизводных рения, рения – никеля, рения – рутения, рения – никеля – рутения с указанием методов характеристики

Образец	Формула	Методы характеристики
MR-1	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$	ИК, элементный анализ, СЭМ, XRPD
MR-3	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$	ИК
MR-5	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$	ИК
MR _B -1	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$	РФА, XRPD
IR-1	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК, элементный анализ, СЭМ, XRPD
IR-2	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК
IR-3	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК
IR _B -1	$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК, РФА, XRPD
MRN-1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$	ИК
MRN _B -1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$	ИК, РФА, XRPD
IRN-1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК
IRN _B -1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК, РФА, XRPD
MRR-1	$\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$	ИК, РФА, элементный анализ, СЭМ, XRPD
MRR _B -1	$\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$	ИК, РФА, XRPD
IRR-1	$\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК, РФА, элементный анализ, СЭМ, XRPD
IRR _B -1	$\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК, РФА, XRPD
MRNR-1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$	ИК
MRNR _B -1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$	ИК, РФА, XRPD
IRNR-1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК
IRNR _B -1	$\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$	ИК, РФА, XRPD

Перед проведением электрохимического синтеза металлические пластины никеля и бруски рения были отданы на рентгеноспектральный анализ для определения элементного состава и выявления наличия примесей в них [17]. Массовая доля металлов в пластинах составляет 99.9 %.

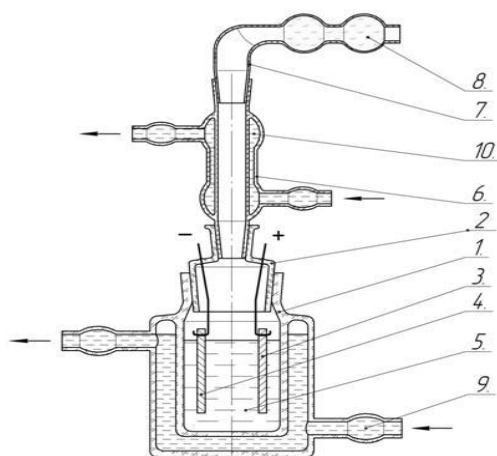
Из-за высокой чувствительностью алкоксипроизводных к следам влаги и парам воды в атмосфере все операции по синтезу и обработке алкоксидов проводились в «сухих» боксах.

Использована ячейка без разделения анодного и катодного пространств (рис. 13).

Перед началом работы открытую и тщательно обезвоженную электрохимическую ячейку помещали в продуваемый бокс. После продувки бокса

ячейку закрывали крышкой и герметизировали. Заполнение ячейки электролитом проводили в герметичном боксе.

В сухой бокс помещали колбу и заполняли обезвоженным спиртом. Затем вскрывали ампулу с обезвоженным хлоридом лития или бромистым тетрабутиламмонием (все синтезы, проведенные с данной электропроводящей добавкой, имеют индекс В) и перемешивали до полного растворения. Далее спирт с растворенной электропроводящей добавкой медленно переливали в электрохимическую ячейку.



- 1 - корпус электрохимической ячейки;
 2 - крышка электрохимической ячейки;
 3 - анод (Re, Ni), 4 - катод (Pt),
 5 - электролит; 6 - обратный
 холодильник; 7 - хлоркальциевая
 трубка; 8- хлорид кальция;
 9,10 - охлаждающая вода.

Рисунок 13. Электрохимическая ячейка

В качестве электродов использовали: (-) катод – платина, (+) анод – рений, никель. Электроды обрабатывали наждачной бумагой, промывали дистиллированной водой и соответствующим спиртом, а затем длительное время обезвоживали в сушильном шкафу. Рениевые электроды представляли собой брусочки толщиной 4 мм и длиной в среднем 1 см. Никелевые и платиновые электроды представляли собой пластинки толщиной 1 мм и размерами сторон в среднем 1 x 3 см.

После того как ячейка собрана, выводы электродов подключали к источнику постоянного тока (Mastech DS powder NY30001E), поддерживая определенное напряжение.

Синтез метилата рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$ [34, 35] (MR)

Анодное растворение металлического рения в метаноле проводили в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами в присутствии фонового электролита LiCl (0,1 моль/л) – синтезы MR или $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$ (2.5% от массы

спирта) – синтез MR_B. В качестве катода использована пластина из платины площадью 2 см², в качестве анода – штабик рения (23мм × 6мм × 5мм).

В процессе синтеза электролит меняет цвет с бесцветного на темно – зеленый. После окончания синтеза, электролит отфильтровывали от анодного шлама в сухом боксе и помещали в колбу, герметично закрывая ее, во избежание попадания воздуха. В таблице 7 суммированы условия получения метилатов рения Re₄O₆(OMe)_{12±x}.

Таблица 7. Условия синтеза Re₄O₆(OMe)_{12±x}. Напряжение 10–30 V, ток 10–30 мА.

Номер синтеза	Объем, мл	Время процесса, ч	Масса растворенного металла, г	Масса металла в 1 мл метилата, г (вычислено)
MR-1	120	58	5.7569	0.04085
MR-2	100	62	3.4697	0.02981
MR-3	100	54	3.9784	0.03446
MR-4	120	47	4.2369	0.02991
MR-5	80	39	2.9256	0.02495
MR _B -1	200	28	4.0952	–

Содержание растворенного рения в растворе метилатов, полученных в присутствии LiCl, определяли гравиметрическим методом [102, 103]. Форму нахождения метилата рения в растворе не определяли. Твердые метилаты рения получали отгонкой метанола при пониженном давлении (120–180 мм водяного столба) и исследовали методами РФА, XRPD, СЭМ и с помощью элементного анализа.

Синтез изопропилата рения Re₄O₆(OPrⁱ)₁₀ [6, 19] (IR)

Анодное растворение металлического рения в изопропанолу проводили в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами в присутствии фонового электролита LiCl (0.1 моль/л) – синтеза IR или C₁₆H₃₆BrN (2.5% от массы спирта) – синтез IR_B. В качестве катода использована пластина из платины площадью 2 см², в качестве анода – штабик рения (23мм × 6мм × 5мм).

В процессе синтеза электролит меняет цвет с бесцветного на темно – коричневый. После окончания синтеза, электролит отфильтровывали от анодного шлама в сухом боксе и помещали в колбу, герметично закрывая ее, во избежание

попадания воздуха. В таблице 8 суммированы условия получения изоропилатов рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$.

Таблица 8. Условия синтеза $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$. Напряжение 130–210 V, ток 30–80 мА.

Номер синтеза	Объем, мл	Время процесса, ч	Масса растворенного металла, г	Масса металла в 1 мл изопропилата, г (вычислено)
IR-1	150	78	2.4856	0.0166
IR-2	100	80	3.4286	0.0343
IR-3	200	92	2.7387	0.0115
IR _B -1	200	28	3.1062	–

Содержание растворенного рения в растворе изопропилатов, полученных в присутствии LiCl, определяли гравиметрическим методом [102, 103]. Форму нахождения изопропилата рения в растворе не определяли. Твердые изопропилаты рения получали отгонкой изопропанола при пониженном давлении (120–180 мм водяного столба) и исследовали методами РФА, XRPD, СЭМ и с помощью элементного анализа.

Синтез метилата рения – никеля $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ [18, 120] (MRN)

Анодное растворение металлического никеля в метилате рения проводили в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами в присутствии фонового электролита LiCl (0.1 моль/л) – синтез MRN или $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$ (2.5% от массы спирта) – синтез MRN_B. В качестве катода использована пластина из платины площадью 2 см², в качестве анода – пластины никеля.

В процессе синтеза электролит меняет цвет с темно – зеленого на салатный. После окончания синтеза, электролит отфильтровывали от анодного шлама в сухом боксе и помещали в колбу, герметично закрывая ее, во избежание попадания воздуха. В таблице 9 суммированы условия получения метилатов рения – никеля $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, (x=1–4).

Таблица 9. Условия синтеза $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$. Напряжение 10–30V, ток 10–30мА.

Номер синтеза	Объем, мл	Время процесса, ч	Масса растворенного металла, г	Масса металла в 1 мл метилата, г (вычислено)
MRN-1	90	122	0.4804	0.1338
MRN _B -1	100	5	0.8521	–

Содержание растворенного никеля в растворе метилата рения – никеля, полученного в присутствии LiCl, определяли методом комплексонометрического титрования с использованием мурексида в качестве индикатора [104, 105]. Форму нахождения метилата рения – никеля в растворе не определяли. Твердые метилаты рения – никеля получали отгонкой метанола при пониженном давлении (120–180 мм водяного столба) и исследовали методами РФА и XRPD.

Синтез изопропилата рения – никеля $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ [18, 120] (IRN)

Анодное растворение металлического никеля в изопропилате рения проводили в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами в присутствии фонового электролита LiCl (0.1 моль/л) – синтез IRN или $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$ (2.5% от массы спирта) – синтез IRN_B . В качестве катода использована пластина из платины площадью 2 см^2 , в качестве анода – пластины никеля.

В процессе синтеза электролит меняет цвет с темно – коричневого на темный хаки. После окончания синтеза, электролит отфильтровывали от анодного шлама в сухом боксе и помещали в колбу, герметично закрывая ее, во избежание попадания воздуха. В таблице 10 суммированы условия получения изоропилатов рения – никеля $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$, ($x=1-4$)

Таблица 10. Условия синтеза $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$. Напряжение 130–210 V, ток 30–80мА.

Номер синтеза	Объем, мл	Время процесса, ч	Масса растворенного металла, г	Масса металла в 1 мл изопропилата, г (вычислено)
IRN-1	120	147	0.2351	0.1046
IRN_B -1	100	18	0.4017	–

Содержание растворенного никеля в растворе изопропилата рения – никеля, полученного в присутствии LiCl, определяли методом комплексонометрического титрования с использованием мурексида в качестве индикатора [104, 105]. Форму нахождения изопропилата рения – никеля в растворе не определяли. Твердые изопропилаты рения – никеля получали отгонкой изопропанола при пониженном давлении (120–180 мм водяного столба) и исследовали методами РФА и XRPD.

2.3.1. ИК–спектроскопическое исследование алкоксипроизводных рения, рения – никеля

Растворы алкоксипроизводных Re, Re – Ni исследованы методом ИК – спектроскопии. Для метилатов рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ - MR-1, MR-3, MR-5 (рис. 14) и изопропилатов рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ - IR-1, IR-2, IR-3 (рис. 15) и IR_B-1 (рис. 16) сняты ИК – спектры в диапазоне от $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Отнесение полос поглощения приведено в таблицах 11 и 12 соответственно.

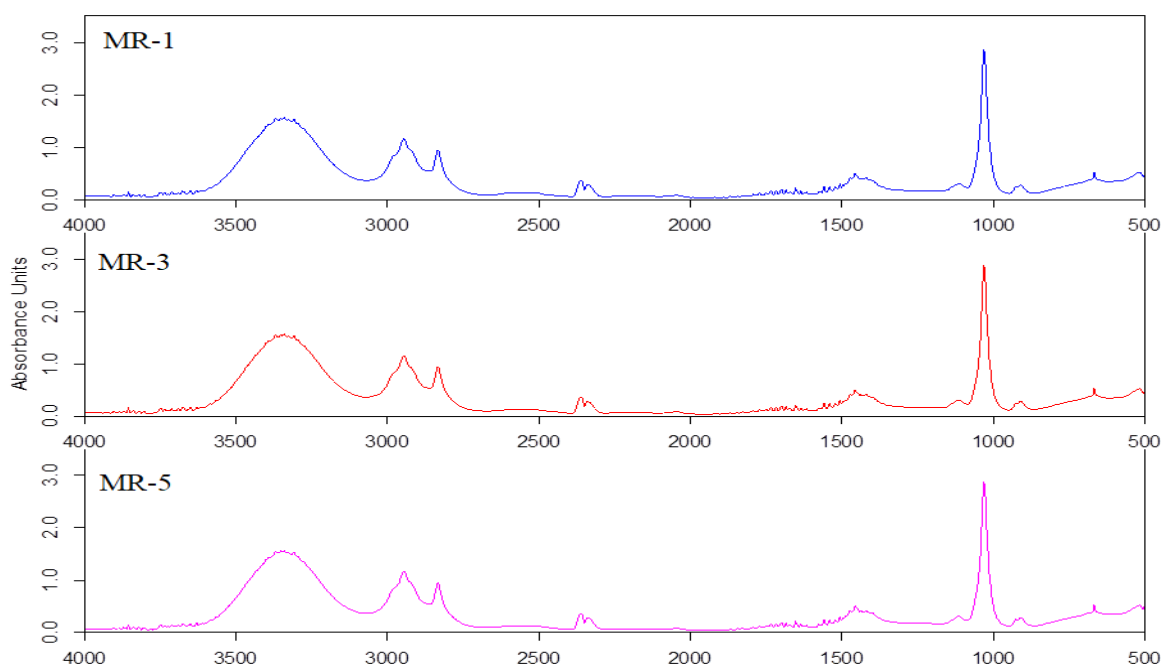


Рисунок 14. ИК – спектры метилата рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$ (MR-1 MR-3, MR-5)

Таблица 11. Отнесение полос поглощения ИК – спектров $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$

Волновое число см^{-1}			Отнесение полос	Литература
MR-1	MR-3	MR-5		
3340	3351	3349	Колебания O–H-групп, связанных водородной связью	121
2946	2944	2946	Структурные асимметричные колебания C–H	122
2834	2830	2836	Структурные симметричные колебания C–H	122
1456	1458	1457	Асимметричные колебания C–C	123
1114	1116	1114	Колебания C–O	124
1031	1032	1033	$\nu(\text{C–O}) + \delta(\text{C–H})$	33, 123
906	915	914	$\nu(\text{Re=O})$	44
670	672	668	$\nu(\text{Re–O(R)–Re})$ (мостик)	44
519	522	518	$\nu(\text{Re–O(R)})$	35

У всех исследованных образцов в ИК – спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем исследованном диапазоне. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения $\text{Re}=\text{O}$, $\text{Re}-\text{O}(\text{R})-\text{Re}$, $\text{Re}-\text{O}(\text{R})$, а также полосы поглощения отвечающие колебаниям спиртовой составляющей комплекса вне зависимости от выбранной электропроводящей добавки.

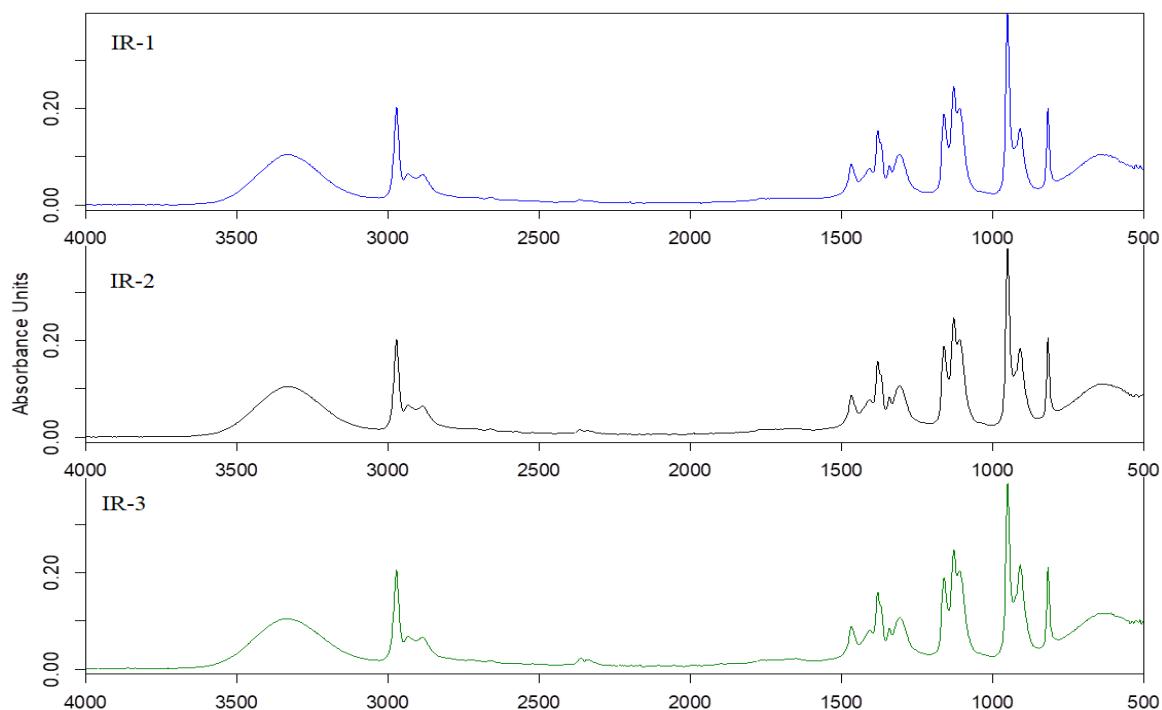


Рисунок 15. ИК – спектры изопрopilата рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ (IR-1, IR-2, IR-3)

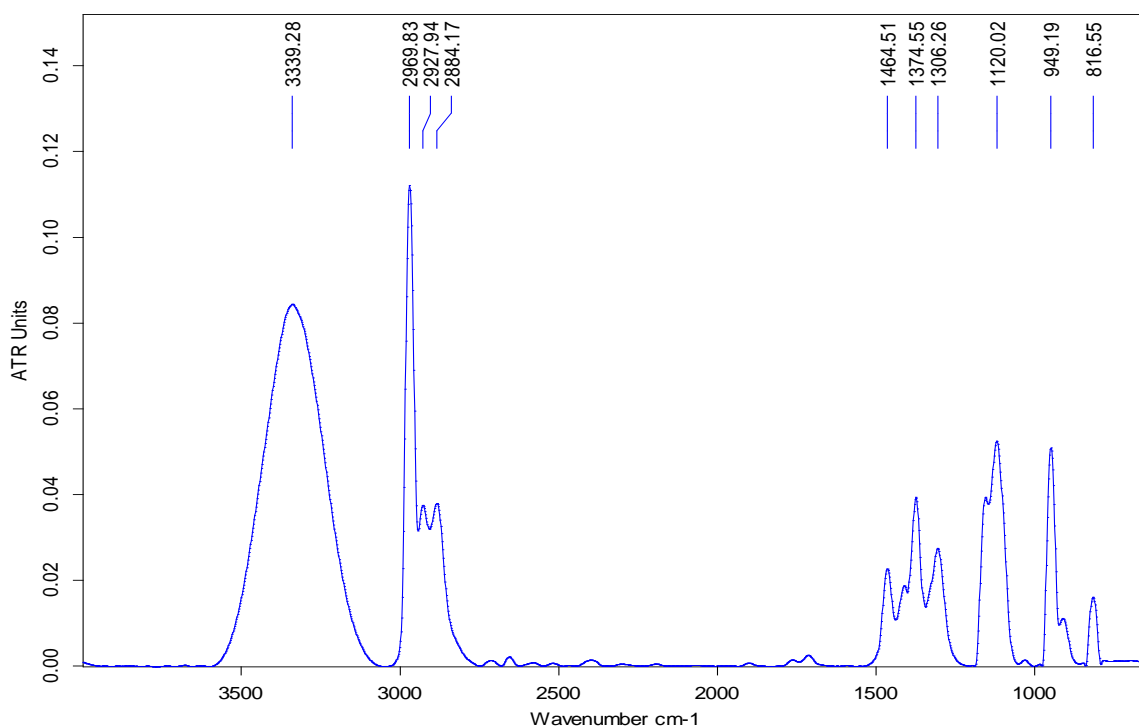


Рисунок 16. ИК – спектры изопрopilата рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ (IR_B-1)

Таблица 12. Интерпретация полос поглощения ИК – спектров $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr})_{10}$

Волновое число cm^{-1}				Отнесение полос	Литература
IR-1	IR-2	IR-3	IR _B -1		
3332	3331	3338	3340	Колебания O–H-групп, связанных водородной связью	121
2970–2931	2970–2932	2970–2932	2970–2928	Структурные асимметричные колебания C–H	122
2883	2884	2883	2884	Структурные симметричные колебания C–H	122
1465	1466	1466	1465	Асимметричные колебания C–C	123
1379	1379	1379	1375–1306	ν (C–C)	123
1161–1128	1159–1128	1159–1126	1120	Колебания C–O	124
950–906	948–906	949–908	949	ν (Re=O)	44
815	815	816	817	ν (Re–O(R)–Re) (мостик)	44
636	632	632	–	ν (Re–O(R))	35

У всех исследованных образцов в ИК – спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем исследованном диапазоне. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения Re=O, Re–O(R)–Re, Re–O(R), а также полосы поглощения отвечающие колебаниям спиртовой составляющей комплекса вне зависимости от выбранной электропроводящей добавки.

Для образцов, полученных в присутствии различных электропроводящих добавок, сняты ИК – спектры. Для MRN-1(рис. 17) и IRN-1 (рис. 18) ИК - спектры получены в диапазоне $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ и в диапазоне $700\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, а для MRN_B-1 (рис. 19) и IRN_B-1 (рис. 20) в диапазоне $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ и от 650 до 50 cm^{-1} . Поскольку на первом спектре не отсутствуют полосы, отвечающие за колебания Re – Re, Ni – O. Отнесение полос поглощения приведено в таблице 13.

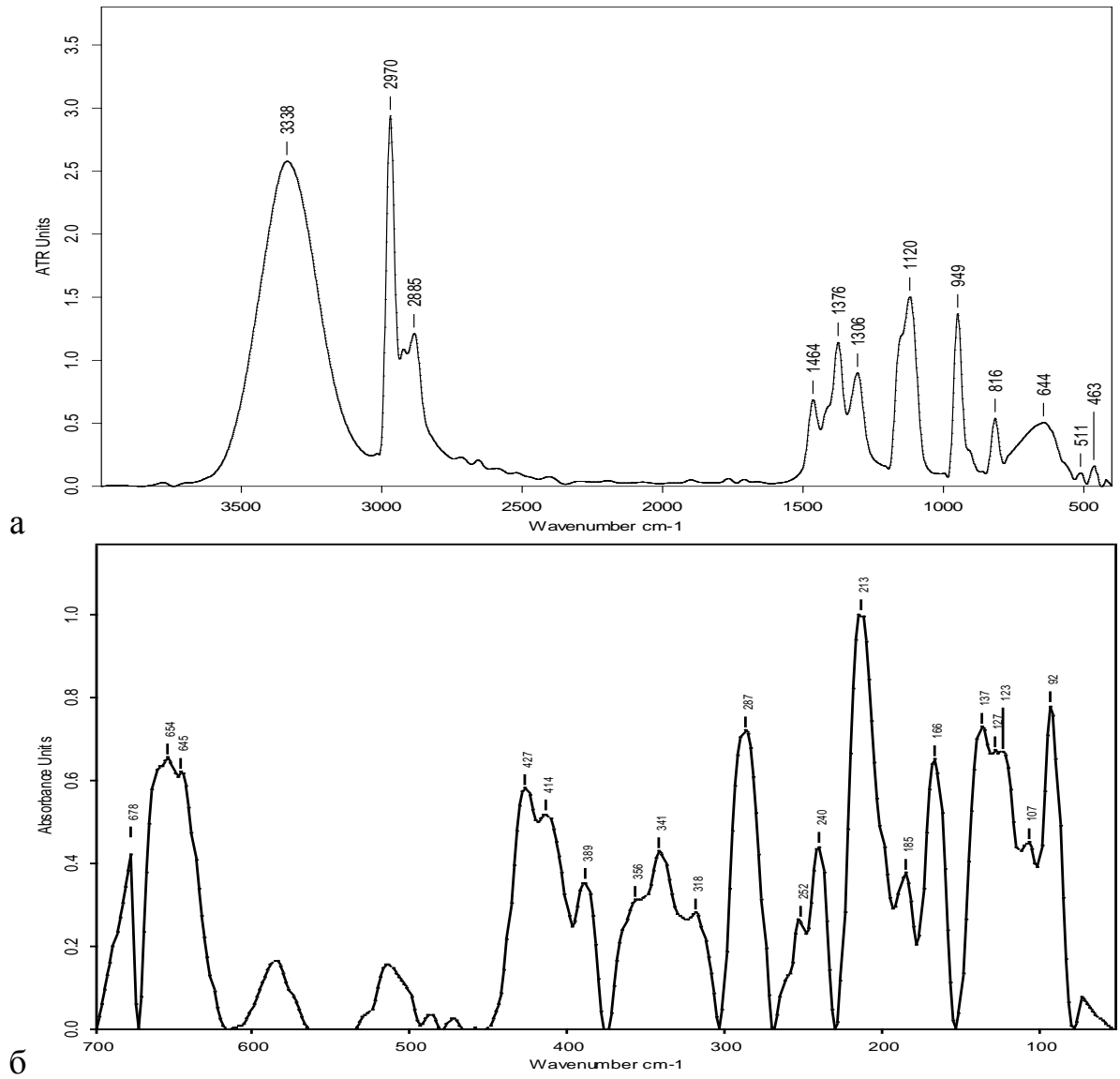


Рисунок 17. ИК-спектры образца MRN-1: а) 4000–500 cm^{-1} б) 700–50 cm^{-1}

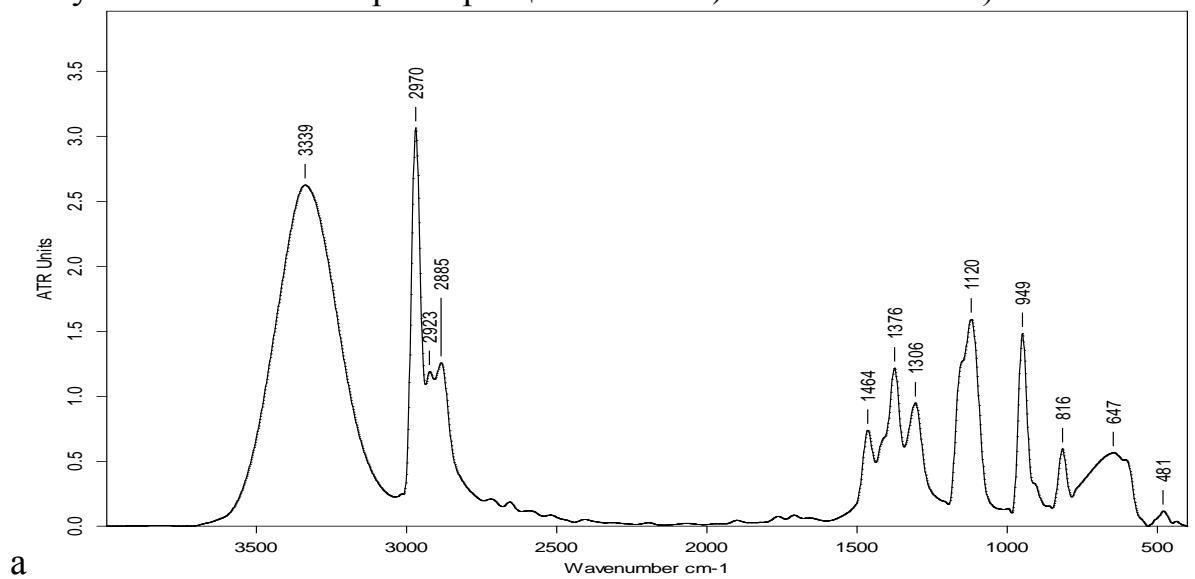


Рисунок 18а. ИК-спектр образца IRN-1 полученный в диапазоне 4000–500 cm^{-1}

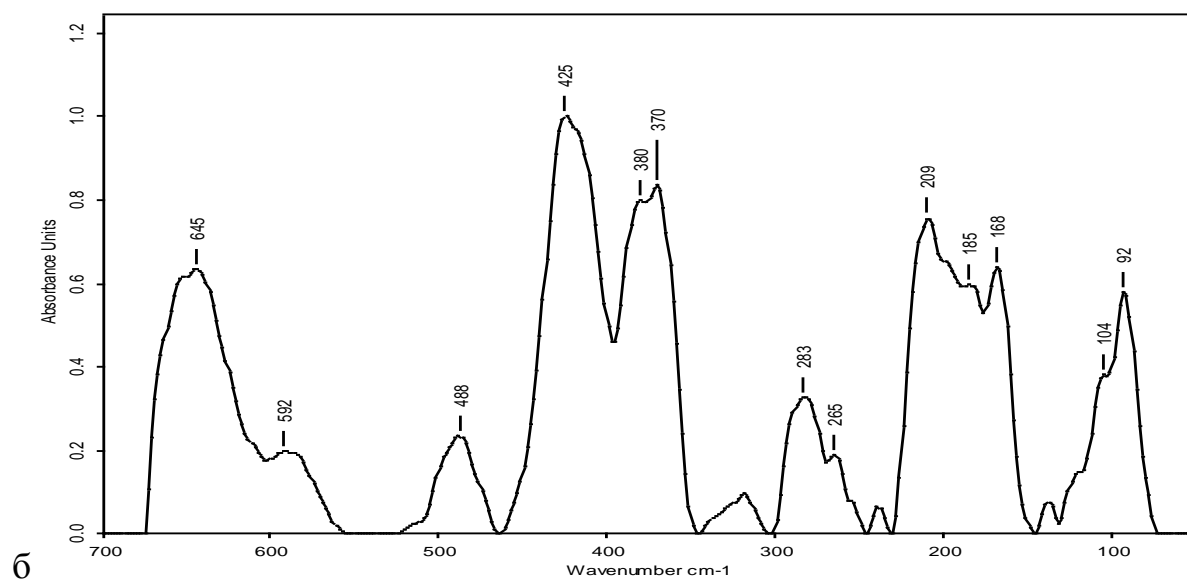


Рисунок 18б. ИК-спектр образца IRN-1 полученный в диапазоне 700–50 cm^{-1}

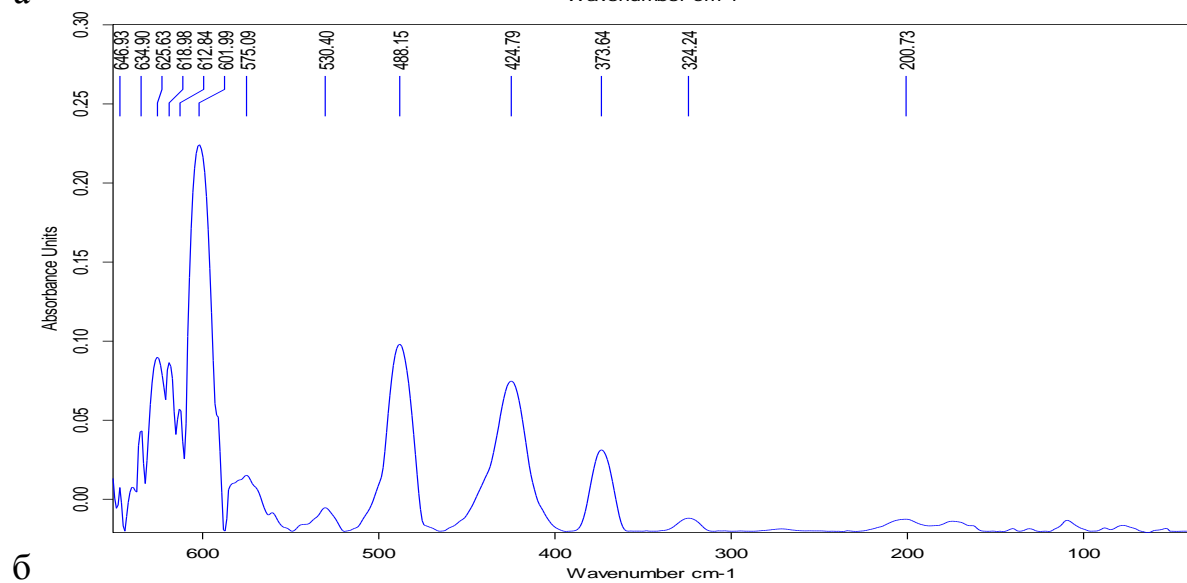
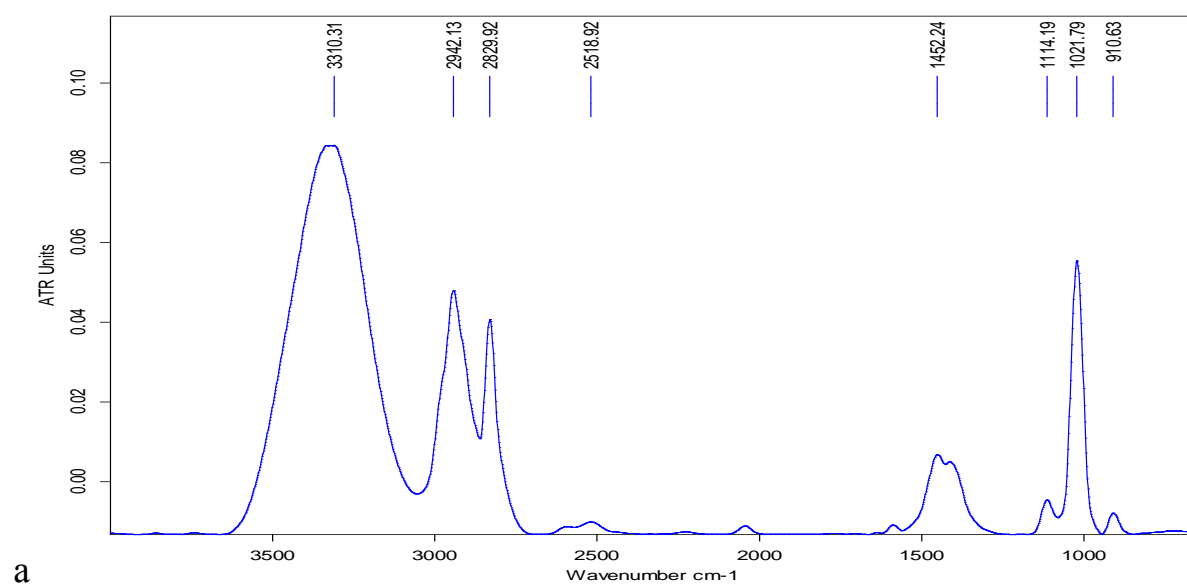


Рисунок 19. ИК-спектры образца MRN_B-1 : а) 4000–700 cm^{-1} б) 650–50 cm^{-1}

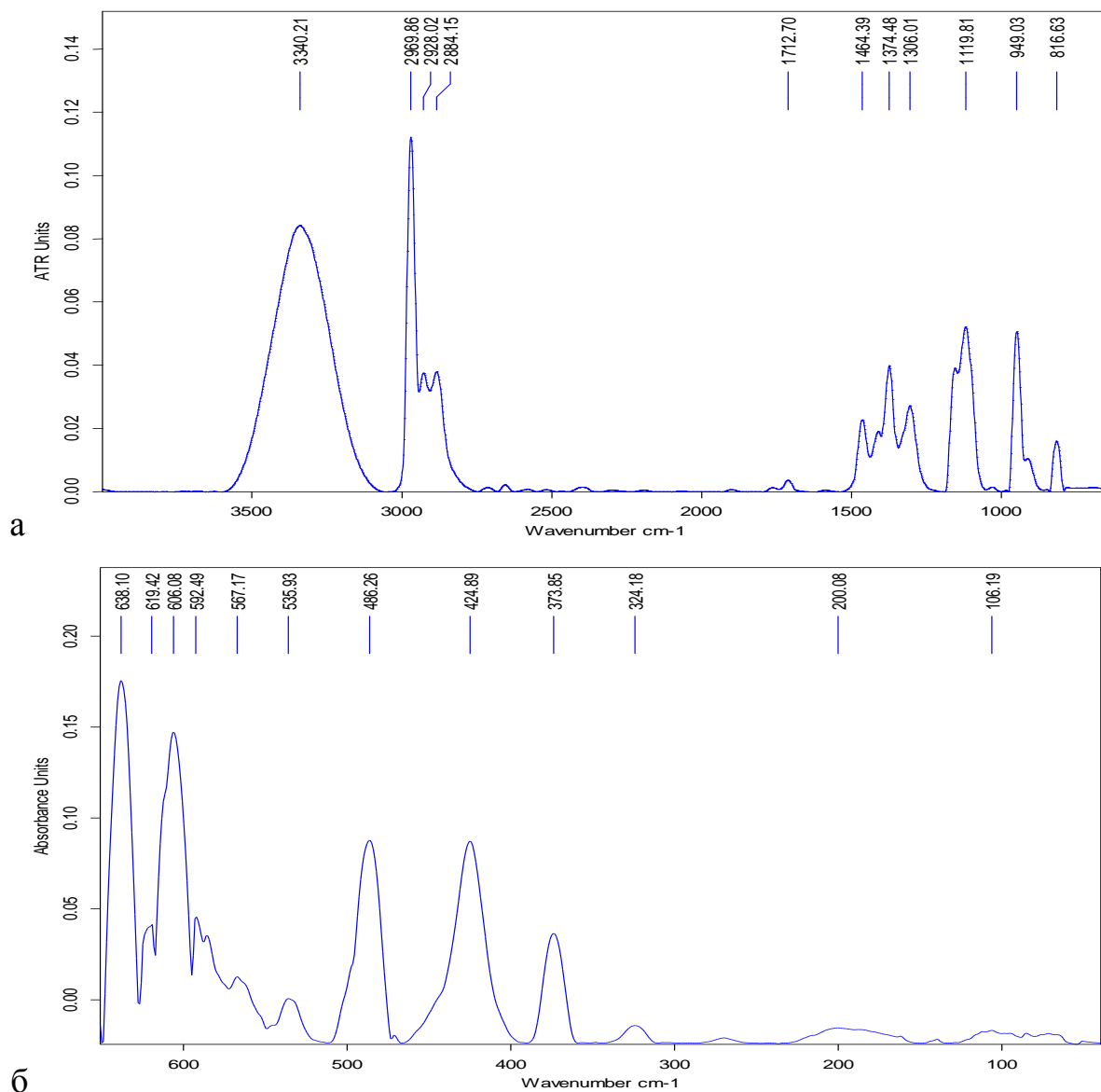


Рисунок 20. ИК–спектры образца IRN_B-1: а) 4000–700 см⁻¹ б) 650–50 см⁻¹

У всех исследованных образцов в ИК – спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем исследованном диапазоне. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения Re=O, Re–O(R)–Re, Re–O(R), Ni–O, а Ni–C–O, Re – Re, O – Re – O, так же полосы поглощения отвечающие колебаниям спиртовой составляющей комплекса вне зависимости от выбранной электропроводящей добавки.

Таблица 13. Интерпретация полос поглощения ИК – спектров метилата рения – никеля и изопропилата рения – никеля

Волновое число см ⁻¹				Отнесение полос	Литература
MRN-1	MRN _B -1	IRN-1	IRN _B -1		
3338	3310	3339	3340	Колебания O–H-групп, связанных водородной связью [121]	121
2970	2942	2970–2923	2970–2923	Структурные ассиметричные колебания C–H	122
2885	2830	2885	2884	Структурные симметричные колебания C–H	122
1464	1452	1464	1464	Ассиметричные колебания C–C	123
1376–1306	–	1376–1306	1374–1306	ν (C–C)	123
1120	1114	1120	1114	Колебания C–O	124
–	1021	–	1022	ν (C–O) + δ (C–H)	9, 122
949	911	949	911	ν (Re=O)	44
816	–	816	817	ν (Re–O(R)–Re) (мостик)	44
678–644	647–602	647–645	638–606	ν (Re–O(R))	35
587 – 511	575	592	587 – 511	ν (Ni–O)	128-128
463	488	488	486	ν (Re–O–(R)) [9, 122]	9, 122
427–414	425	425	425	ν_a (ReO) [122]	122
389	374	380–370	374	ν (Ni–C–O) + ν (Ni–O→Ni)	128-128
356 – 318	324	320	324	ν_s (ReO)	122
287–240	201	283–265	–	ν (Re – Re)	122
213–166	–	209 – 168	200	δ (O – Re – O) + δ (ORe)	122
137–107	–	104	106	δ (OReO)	122
92	–	92	–	t (Re – Re)	122

3.3.2. Элементный анализ

Для предварительно упаренных образцов MR-1 и IR-1 проведено исследование элементного состава. На рисунке 21 представлены изображения электронной микроскопии метилата рения MR-1, на которых выделены области, и точки для которых сделан элементный анализ (табл. 14).

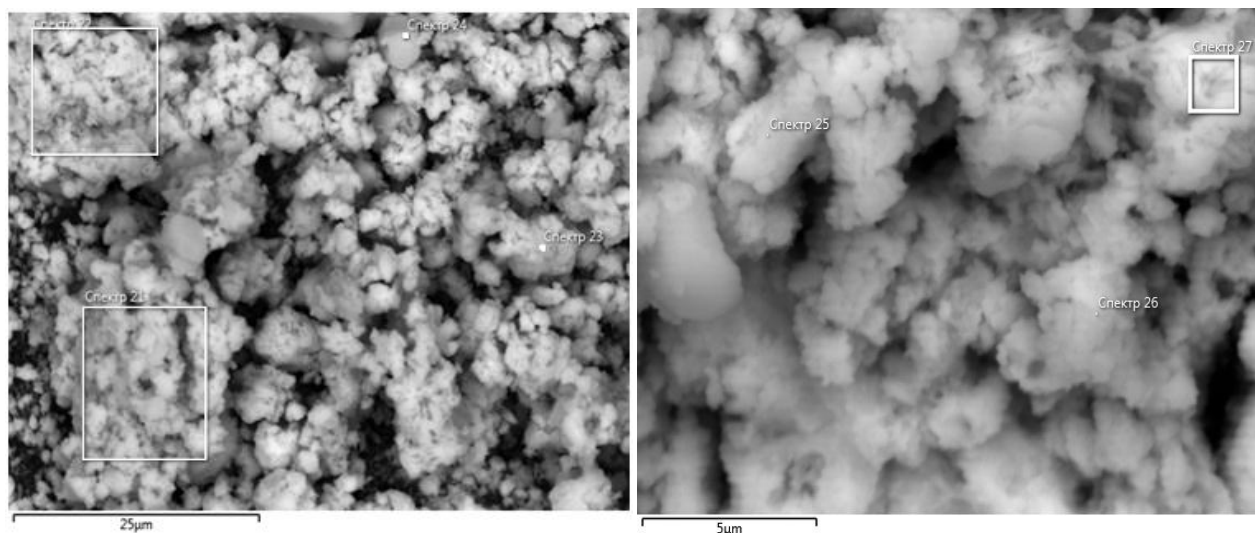


Рисунок 21. Электронная микроскопия MR-1

Таблица 14. Элементный анализ MR-1

Название спектра	C	O	Cu	Re	Сумма ат.%
Спектр 21	35.87	51.48	0.32	12.33	100
Спектр 22	37.92	46.85	0.42	14.81	100
Спектр 23	34.38	40.94	0.52	24.16	100
Спектр 24	36.07	52.70	3.22	8.01	100
Спектр 25	40.27	50.58	1.84	7.31	100
Спектр 26	71.81	15.76	1.17	11.26	100
Спектр 27	48.18	36.65	0.32	14.85	100

В образце присутствуют, 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.

На рисунке 22 представлены изображения электронной микроскопии изопропилата рения IR-1, на которых выделены области, и точки для которых сделан элементный анализ (табл. 15).

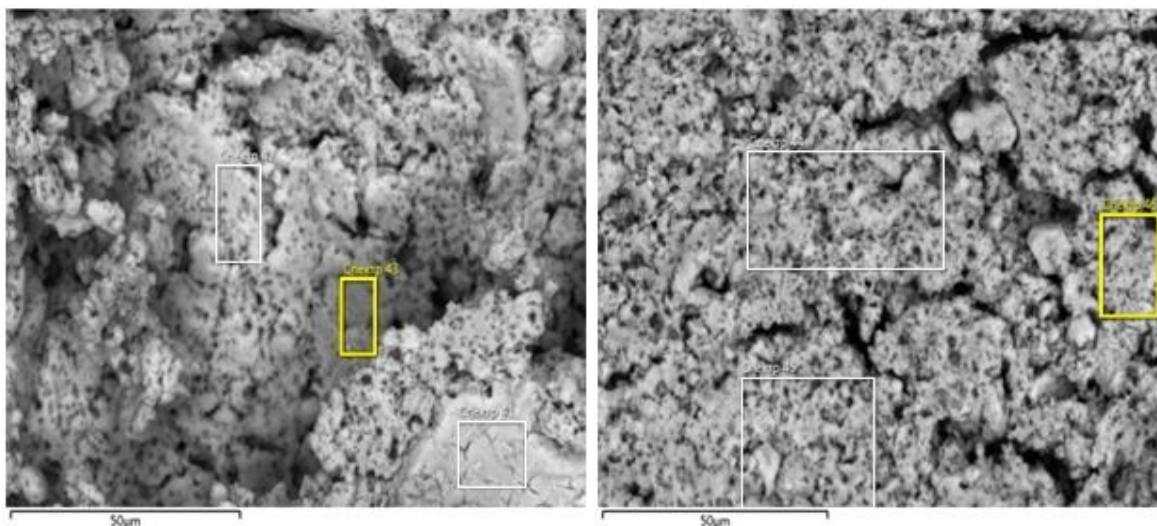


Рисунок 25. Электронная микроскопия IR-1

Таблица 18. Элементный анализ IR-1

Название спектра	C	O	Al	Cu	Re	Сумма ат.%
Спектр 41	62.24	27.86			9.90	100
Спектр 42	59.06	19.74	0.40		20.80	100
Спектр 43	61.08	25.66			13.26	100
Спектр 44	69.70	21.64		0.14	8.52	100
Спектр 45	67.53	24.09		0.14	8.24	100
Спектр 46	67.48	25.45		0.11	6.96	100

В образце IR-1 так же присутствует, незначительное количество примесей меди, это обусловлено тем, что медную проволоку использовали для закрепления штабика рения при проведении электрохимического синтеза. Присутствие алюминия обусловлено тем, что для обезвоживания изопропилового спирта использовался $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ и не прореагировавший алюминий остался в растворе.

2.3.3. Обсуждение результатов

1. 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 ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) пригодны для достижения главной цели в качестве предшественников при получении биметаллических Re – Ru и триметаллических Re – Ni – Ru алкоксипроизводных;

2. Проведено анодное растворение рения и никеля в присутствии двух различных электропроводящих добавок. Установлено, что бромистый тетрабутиламмоний 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;

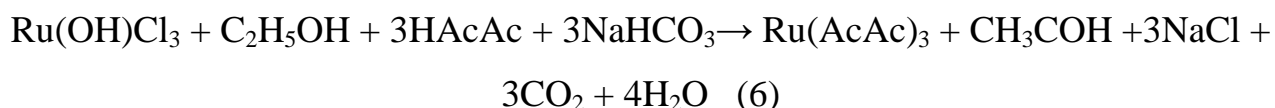
3. Получены и охарактеризованы с помощью ИК, XRPD, элементного анализа метилат ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12\pm x}$) и изопропилат рения ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$);

4. Получены и охарактеризованы с помощью ИК, XRPD метилат ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$) и изопропилат рения – никеля ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$).

2.4. Получение ацетилацетоната рутения ($\text{Ru}(\text{AcAc})_3$)

В литературе описано множество методик получения $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$, большинство которых заключается в взаимодействии RuCl_3 с ацетилацетоном в присутствии щелочного реагента, необходимого для образования ацетилацетонат-аниона. Реакцию проводят в среде органического растворителя. Для повышения выхода продукта используют значительный избыток ацетилацетона. По окончании реакции растворитель отгоняют, а продукт перекристаллизовывают. В литературе исходным реагентом является RuCl_3 , продажным же продуктом - $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, поэтому все синтезы проводили именно с ним.

Методика получения, основана на работе [129] и описывается уравнением:



2 г оксохлорида рутения (IV) растворяли в 100 мл ацетилацетона, добавляя 2 мл этанола и 2.35 г соды. К полученной смеси веществ добавили щепотку кварцевых кипелок. Смешение исходных реактивов проводили в круглодонной колбе. Затем реакционную смесь нагревали до кипения в течение 4 часов в системе с обратным холодильником при помощи колбонагревателя. Раствор фильтровали через бумажный фильтр, а полученный осадок промывали небольшой порцией (10 мл) ацетилацетона. Объединенный фильтрат упаривали до полноты отгонки ацетилацетона. Полученный сырой, вязкий продукт очищали перекристаллизацией из ацетилацетона. Для этого продукт растворяли в минимальном количестве ацетона, упаривали до начала кристаллизации, охлаждали до комнатной температуры и отделяли выпавшие кристаллы

фильтрованием, а оставшийся маточный раствор подвергли дальнейшему выпариванию до начала кристаллизации следующей порции продукта. Упаривание повторяют до выделения основной массы продукта. Выход чистого продукта составляет 1.1785 г (60% от теоретического).

Полученные кристаллы ацетилацетоната рутения исследованы с помощью РФА (рис. 23) и методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения (рис. 24).

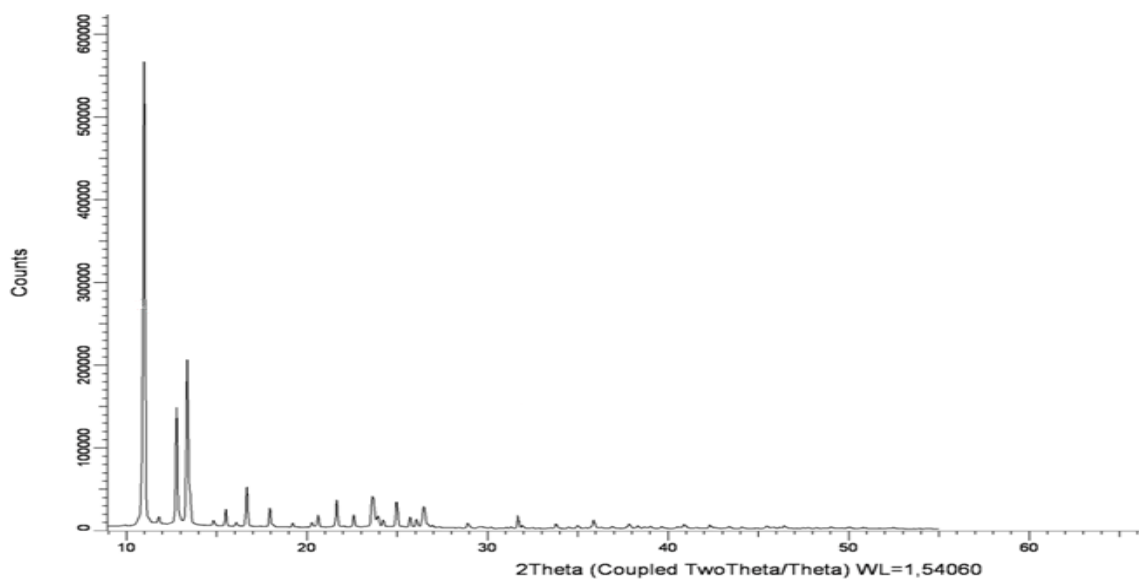


Рисунок 23. Рентгенограмма ацетилацетоната рутения

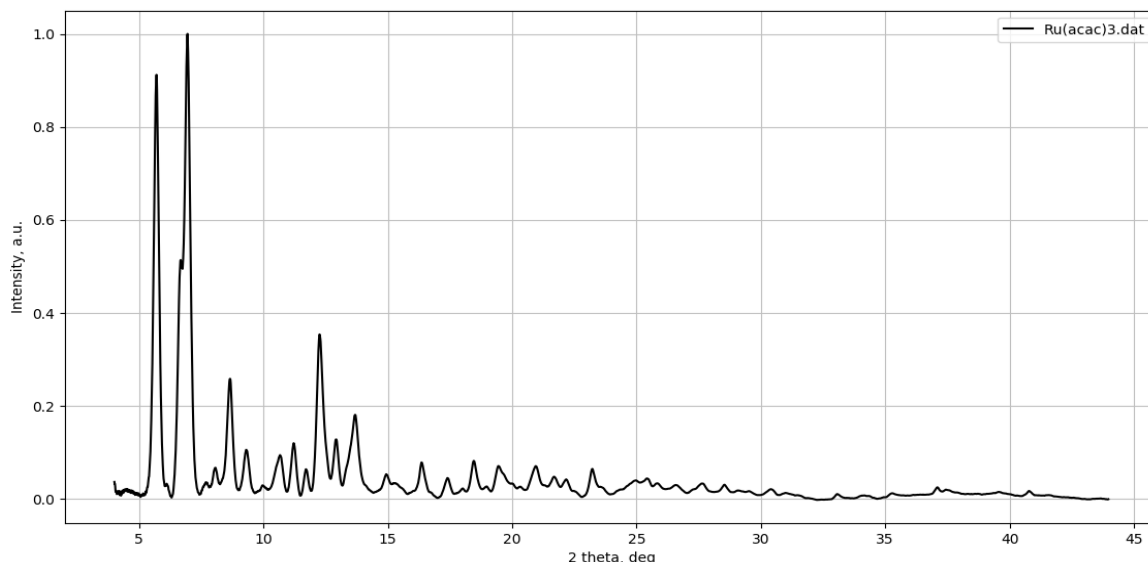


Рисунок 24. Рентгенограмма ацетилацетоната рутения

РФА анализ показал, что продукт является однофазным $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$, что подтверждается с помощью проведенного исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) (табл. 16).

Таблица 16. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Параметры ячейки, Å		Данные PDF 4+ Organic, № карточки 02-066-6916 моноклинная структура, пр. гр. P21/c, параметры ячейки: a=14.025, b=7.533, c=16.309, $\beta=99^\circ$
РФА	XRPD	
a=14.040, b=7.552, c=16.364, $\beta=98.93^\circ$	a=14.024, b=7.530, c=16.376, $\beta=98.90^\circ$	

Для уточнения структуры исследуемого вещества использовали метод Ритвельда. Исходные данные взяты из Crystallography Open Database (COD). На рисунке 25 приведены экспериментальные и рассчитанные теоретически рентгенограммы для ацетилацетоната рутения.

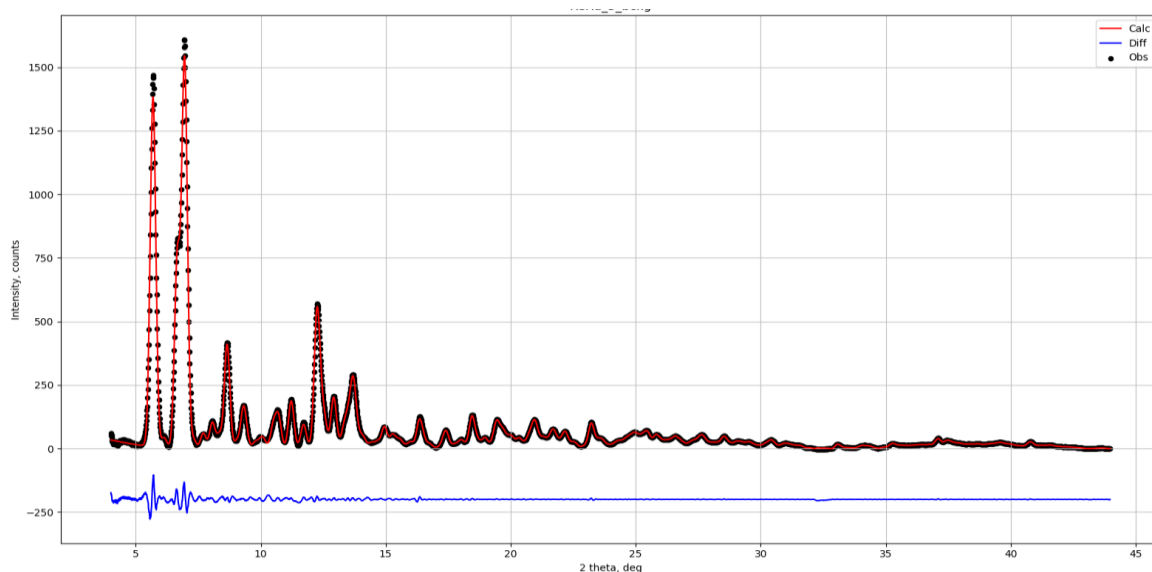


Рисунок 25. Рентгенограмма ацетилацетоната рутения

Точки – экспериментальная, красная – рассчитанная, синяя – разностная

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 $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$. Азота и серы не обнаружили.

2.4.1. Обсуждение результатов

1. Полученный по методике Малютин А.В. [129] ацетилацетоната рутения $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$ пригоден для достижения главной цели – получения биметаллических Re – Ru и триметаллических Re – Ni – Ru алкоксидов.

2. Ацетилацетонат рутения $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$ охарактеризован с помощью РФА, который показал, что продукт является однофазным $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$ с параметрами

решетки: $a=14.040$, $b=7.552$, $c=16.364$, $\beta=98.93$, метод порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения и подтверждает полученные данные РФА и элементного анализа на углерод, азот, водород.

2.5. Синтез гетерометаллических комплексов рения

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 алкоксипроизводных к следам влаги и парам воды в атмосфере все операции по синтезу и обработке алкоксидов проводились в «сухих» боксах.

Синтез гетерометаллических комплексов рения проводили из предшественников, полученных анодным растворение металлов (рения, никеля) в соответствующем спирте (метанол, изопропанол) в присутствии либо хлорида лития, либо тетрабромистого бутил аммония, в качестве электропроводящих добавок (синтезы со второй добавкой имеют индекс В) и ацетилацетоната рутения.

Синтез биметаллического метилата рения и рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OMe)_{12}$ (MRR)



Предложен следующий метод синтеза: смешение 8 мл метилата рения $Re_4O_6(OMe)_{12}$ и 0.15 г ацетилацетоната рутения проводили в круглодонной колбе в «сухом» боксе. При добавлении ацетилацетоната рутения цвет раствора менялся с зеленого на кроваво – красный. Далее колбу с раствором кипятили с обратным холодильником в течение 40 минут. Колбу с полученным раствором после охлаждения так же поместили в бокс.

Форму нахождения метилата рения – рутения в растворе не определяли. Для подтверждения составов метилата рения – рутения метанол из раствора отгоняли при пониженном давлении (120–180 мм водяного столба).

Помимо описанного метода проведены эксперименты по получению целевых продуктов ампульным методом. Во всех случаях синтез идет по ранее описанному маршруту (ур. 7). Температуры синтеза в ампулах выбраны исходя из того, чтобы давление внутри ампулы не превышало 1 атм.

Синтез в запаянной ампуле. 5 мл метилата рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ смешали с 0.0959г ацетилацетоната рутения в колбе в «сухом» боксе. Как и ранее после добавления ацетилацетоната рутения цвет раствора из зелёного переходил в кроваво – красный. Полученный раствор перенесли в ампулу, запаяли и проводили синтез при 80°C в течении 72 часов в в электропечи. Далее печь медленно охлаждали в течение 4–х часов до 25°C . После этого ампулу поместили в холодильник на 24 часа. Однако таким способом монокристаллы выделить не удалось.

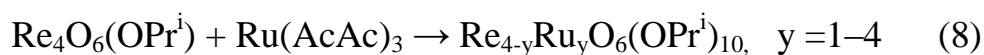
Вторую ампулу с аналогичным содержанием веществ выдержали 72 часа при 85°C . Дальнейшие действия проводили, так же как описано ранее. Увеличение температуры на 5°C не привело к последующему выделению монокристаллов.

У ранее полученных растворов, выдержанных при 80 и 85°C , был не досуха отогнан спирт для повышения содержания веществ. Ампулы повторно запаяны и помещены в электропечь при соответствующих температурах на 48 часов. Далее печь медленно охлаждали в течение 4–х часов до комнатной температуры. После этого ампулы поместили в холодильник на 24 часа. Монокристаллы выделить данным способом не удалось.

Синтез в запаянной ампуле с разделенным пространством. 2 мл метилата рения $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ поместили в одну из камер ампулы. В другую камеру – метилат рутения, полученный смешением и нагреванием при температуре кипения 2 мл метилового спирта и 0.0953 г ацетилацетоната рутения. После заполнения обеих камер ампулу запаивали и помещали в электропечь при 80°C на

72 часа. Далее постепенно уменьшали температуру в печи до 25°C. После окончания процесса в ампуле не произошло взаимодействия между метилатами рения и рутения, поэтому дальнейшие опыты по синтезу в запаянной ампуле с разделенным пространством при другой температуре не проводили.

Синтез биметаллического изопропилата рения и рутения $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ (IRR)



Синтез осуществляли смешением рассчитанных количеств изопропилата рения (25 мл) и ацетилацетоната рутения (0.4068 г) в круглодонной колбе в «сухом» боксе. При добавлении ацетилацетоната раствор изопропилата рения стал кроваво – красным. Далее раствор кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 40 минут. Полученный раствор после охлаждения поместили в «сухой» бокс.

Форму нахождения изопропилата рения – рутения в растворе не определяли. Для дальнейшего исследования изопропилата рения – рутения изопропинол из раствора отгоняли при пониженном давлении (120–180 мм водяного столба).

Помимо описанного метода проведены синтезы по методике аналогичной синтезу метилатов рения – рутения. Во всех случаях синтез идет по ранее описанному маршруту (ур. 8). Температуры синтеза в ампулах выбраны исходя из того, чтобы давление внутри ампулы не превышало 1 атм.

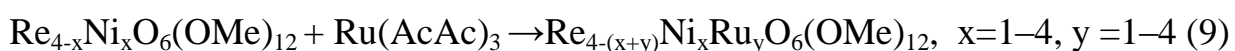
Синтез в запаянной ампуле. 5 мл изопропилата рения смешали с 0.0956 г ацетилацетоната рутения в колбе в «сухом» боксе. После добавления ацетилацетоната рутения цвет раствора из коричневого стал кроваво – красным. Полученный раствор поместили в ампулу, которую запаяли и нагревали в электропечи при 80°C в течение 72 часов. Далее температуру в печи понижали до 25°C. После этого ампулу поместили в холодильник на 24 часа. Как и в случае с метилатом рения – рутения монокристаллы выделить не удалось.

Вторую ампулу с аналогичным содержанием веществ выдержали в течение 72 часов при 85°C. Дальнейшие действия проводили, аналогично синтезу при 80°C. Данным способом монокристаллы выделить не удалось.

У растворов полученных при 80 и 85°C, был не досуха отогнан спирт для повышения концентрации исходных веществ. Ампулы были повторно запаяны и помещены в электропечь при соответствующих температурах на 48 часов. Далее в течение 4-х часов постепенно уменьшали температуру в печи до 25°C. После ампулы поместили в холодильник на сутки. Монокристаллы выделить не удалось.

Синтез в запаянной ампуле с разделенным пространством. 2 мл изопрропилата рения поместили в одну из камер ампулы. В другую камеру поместили изопрропилат рутения, полученный смешением и нагреванием при температуре кипения 2 мл изопрропилового спирта и 0.0956 г ацетилацетоната рутения. После заполнения обеих камер ампулу запаивали и помещали в электропечь на 72 часа при 80°C. Далее в течение 4-х часов постепенно уменьшали температуру в печи до комнатной температуры. По окончании процесса в ампуле не произошло взаимодействие двух жидкостей, поэтому синтеза данным способом при другой температуре не проводили.

Синтез триметаллического метилата рения – никеля – рутения $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ (MRNR)



Предложен метод синтеза: В круглодонной колбе к 8 мл метилата рений – никель добавили 0.0780 г ацетилацетоната рутения. Для предотвращения гидрлиза реакционную смесь готовили в «сухом» боксе. При добавлении ацетилацетоната рутения происходит моментальное изменение цвета раствора с салатового на кроваво – красный. Далее раствор кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 40 минут. Полученный раствор после охлаждения поместили в бокс.

Форму нахождения метилата рения – никеля – рутения в растворе не определяли. Для дальнейшего подтверждения составов методами РФА и XRPD у

метилатов рения – никеля – рутения метанол из раствора отгоняли при пониженном давлении (120–180 мм водяного столба).

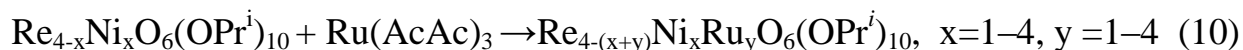
Помимо описанного метода проведены эксперименты ампульным методом. Во всех случаях синтез идет по ранее описанному маршруту (ур.9). Температуры синтеза в ампулах выбраны исходя из того, чтобы давление внутри ампулы не превышало 1 атм.

Синтез в запаянной ампуле. В «сухом» боксе 5 мл ранее полученного раствора метилата рения – никеля смешали с 0.0489 г ацетилацетоната рутения в круглодонной колбе. Как и ранее после добавления ацетилацетоната рутения цвет раствора изменился до кроваво – красного. Полученный раствор перенесли в ампулу, которую запаяли и поместили в электропечь при 80°C на 72 часа. Затем в течение 4–х часов уменьшали температуру в печи до 25°C. После этого ампулу поместили в холодильник на 24 часа. Однако и для этого комплекса монокристаллы выделить не удалось.

Вторую ампулу с аналогичным содержанием веществ выдержали 72 часа при 85°C. Дальнейшие действия проводили, так же как и ранее описано. Монокристаллы выделить не удалось.

Ампулы содержащие растворы полученные при 80 и 85°C были вскрыты в «сухом» боксе. Растворы перенесены в круглодонные колбы с помощью роторного испарителя был не досуха отогнан спирт для повышения содержания веществ. После этого упаренный раствор поместили в ампулы, повторно запаяли и выдержали в электропечи при соответствующих температурах в течение 48 часов. Далее постепенно уменьшали температуру в течение 4–х часов до 25°C. После этого ампулы поместили в холодильник на 24 часа. Настоящим способом монокристаллы выделить не удалось.

Синтез триметаллического изопропилата рения – никеля – рутения
 $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ (IRNR)



Предложен следующий метод синтеза: 8 мл изопропилата рений – никель в круглодонной колбе смешали с 0.0780 г ацетилацетоната рутения в боксе. При добавлении ацетилацетоната цвет раствора из коричнево–зеленого стал кроваво–красным. Далее раствор кипятили в течение 40 минут при перемешивании с обратным холодильником. Полученный раствор поместили после охлаждения в бокс.

Форму нахождения изопропилата рения – никеля – рутения в растворе не определяли. Для подтверждения составов получившихся изопропилатов рения – никеля – рутения изопропанол из раствора отгоняли при пониженном давлении (120–180 мм водяного столба).

Помимо описанного метода проведены эксперименты по получению аналогичными методами. Во всех случаях синтез идет по ранее описанному маршруту (ур. 10). Температуры синтеза в ампулах выбраны исходя из того, чтобы давление внутри ампулы не превышало 1 атм.

Синтез в запаянной ампуле. В инертной атмосфере 5 мл изопропилата рений – никель смешали с 0.0488 г ацетилацетоната рутения в круглодонной колбе. Как и ранее цвет раствора мгновенно стал кроваво – красным. Полученный раствор перенесли в ампулу, которую запаяли и поместили в электропечь при 80°C на 72 часа. Далее уменьшали температуру среды в печи до комнатной температуры. После этого ампулу поместили в холодильник на 24 часа. Монокристаллы изопропилата рения – никеля – рутения выделить не удалось.

Вторую ампулу с аналогичным содержанием веществ выдержали 72 часа при 85°C. Дальнейшие действия проводили, так же как и ранее описано. При данной температуре монокристаллы выделить не удалось.

У растворов полученных при 80 и 85°C не досуха отогнали спирт для повышения содержания веществ. Ампулы были повторно запаяли и поместили в электропечь при соответствующих температурах на 48 часов. Далее в течение 4–х часов постепенно уменьшали температуру среды в печи до 25°C. После этого

ампулы поместили в холодильник на 24 часа. Монокристаллы выделить не удалось.

По окончании всех синтезов, предложенными способами монокристаллы новых гетерометаллических алкоксипроизводных рения получить не удалось. Более того, при длительном хранении полученные растворы гидролизуются. В тех случаях, когда в растворах присутствовал хлорид лития в колбах образовывались кристаллы перрената лития, в присутствии второй добавки выделение кристаллов не происходило.

2.5.1. ИК–спектроскопическое исследование гетерометаллических комплексов рения

Для растворов биметаллических алкоксипроизводных рения (метилата и изопропилата рения – рутения), полученных с разными электропроводящими добавками сняты ИК – спектры. Для MRR-1 (рис. 26) и IRR-1 (рис. 27) получены ИК - спектры в диапазоне от 4000 до 500 см^{-1} и в диапазоне 700–50 см^{-1} . Для образцов MRR_B-1 (рис. 28) и IRR_B-1 (рис. 29) сняты ИК – спектры в диапазоне 4000–700 см^{-1} и в диапазоне 650–50 см^{-1} . Исследование проводили в двух областях, поскольку первый спектр не дает полного представления о наличии связей Re – Re, Re – Ru, Ru – Ru. Отнесение полос поглощения приведено в таблице 17.

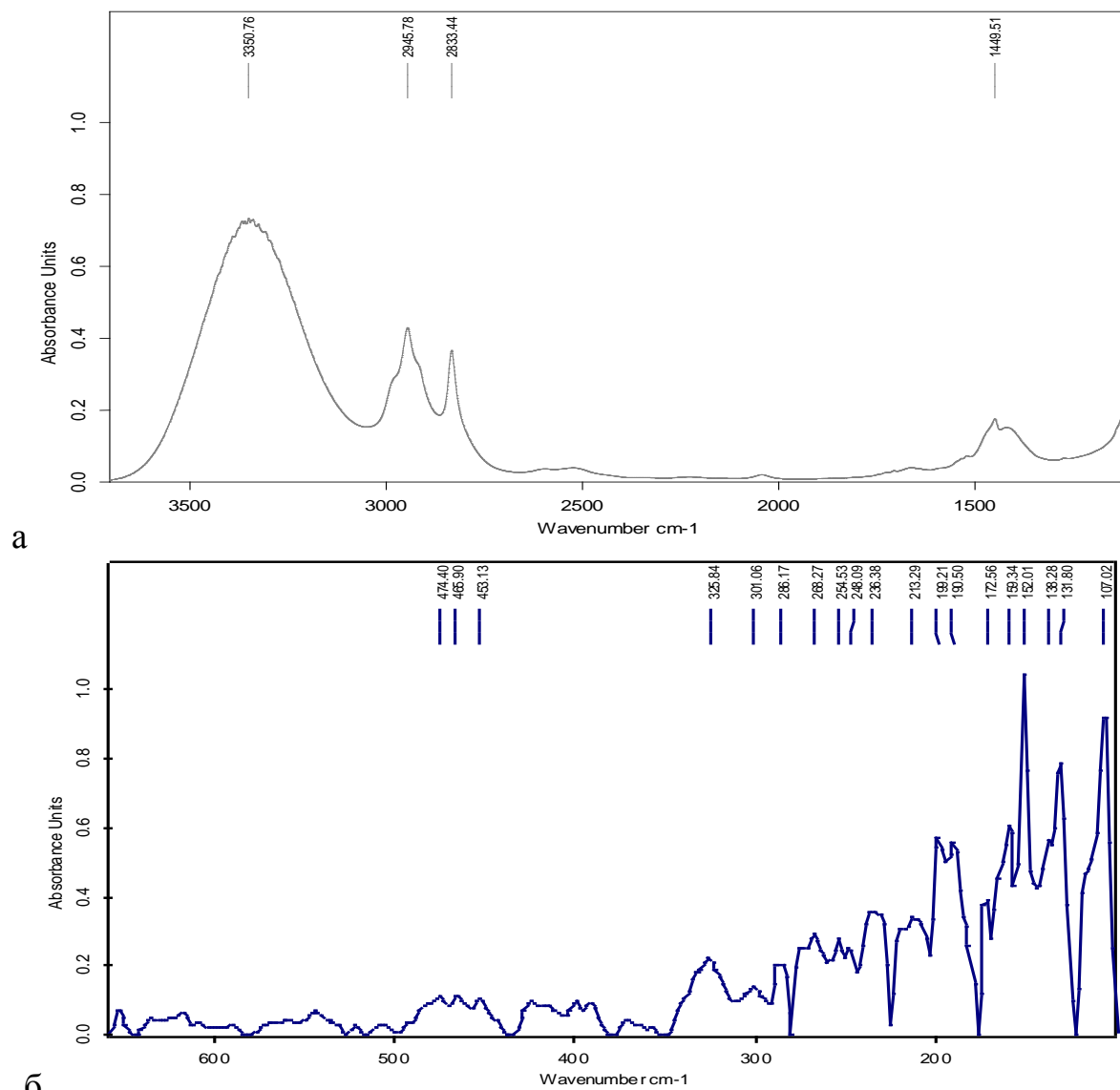


Рисунок 26 ИК–спектры образца MRR-1: а) 4000–500 cm^{-1} б) 700–50 cm^{-1}

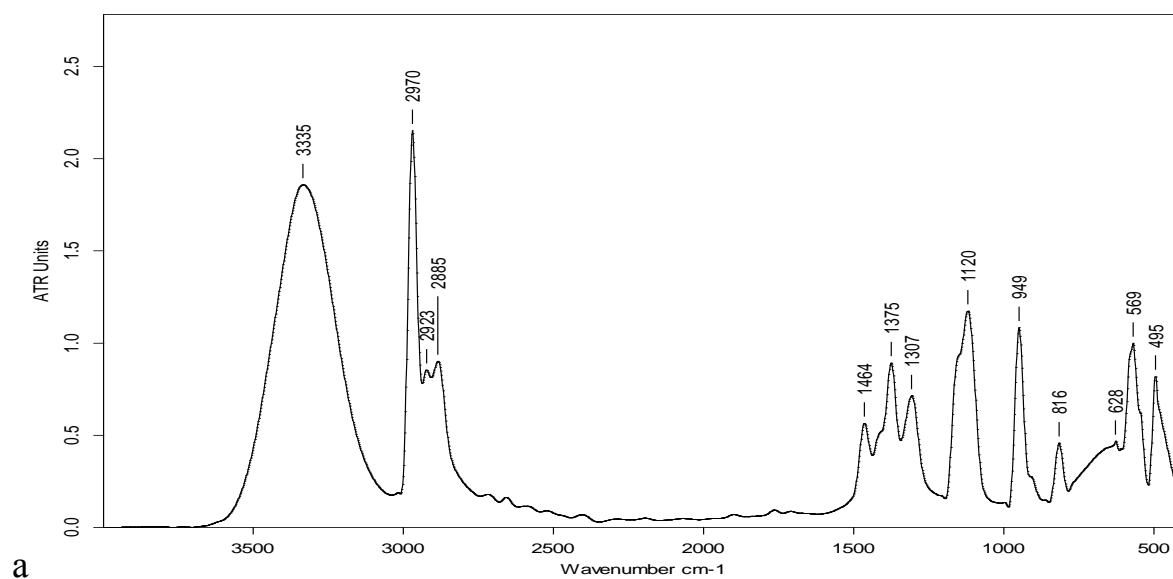


Рисунок 27а. ИК–спектр образца IRR-1 полученный в диапазоне 4000–500 cm^{-1}

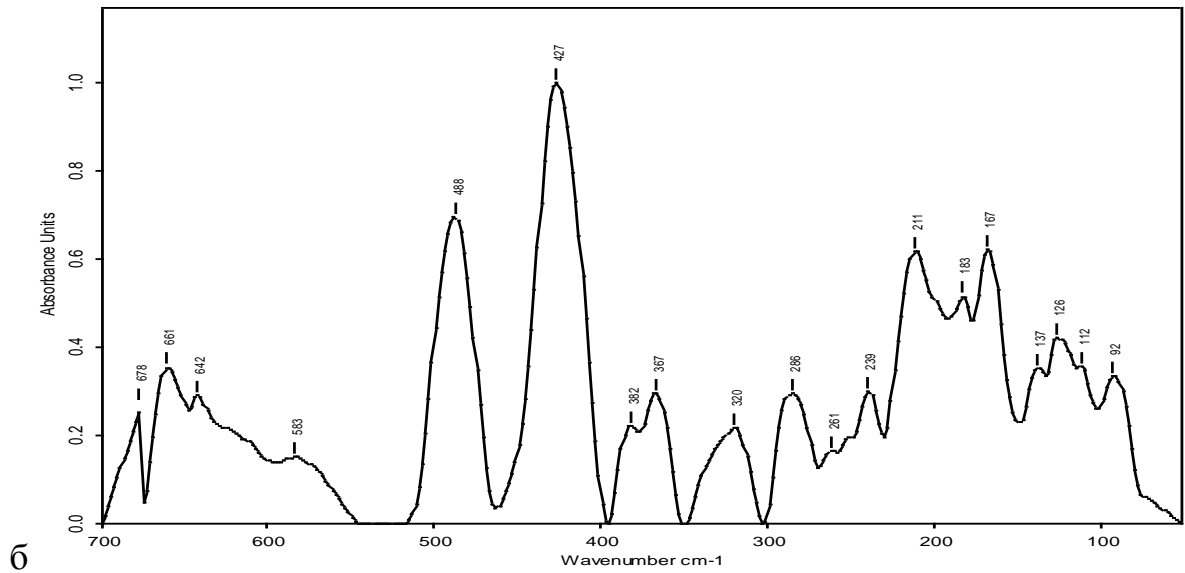


Рисунок 27б. ИК–спектр образца IRR-1 полученный в диапазоне 700–50 cm^{-1}

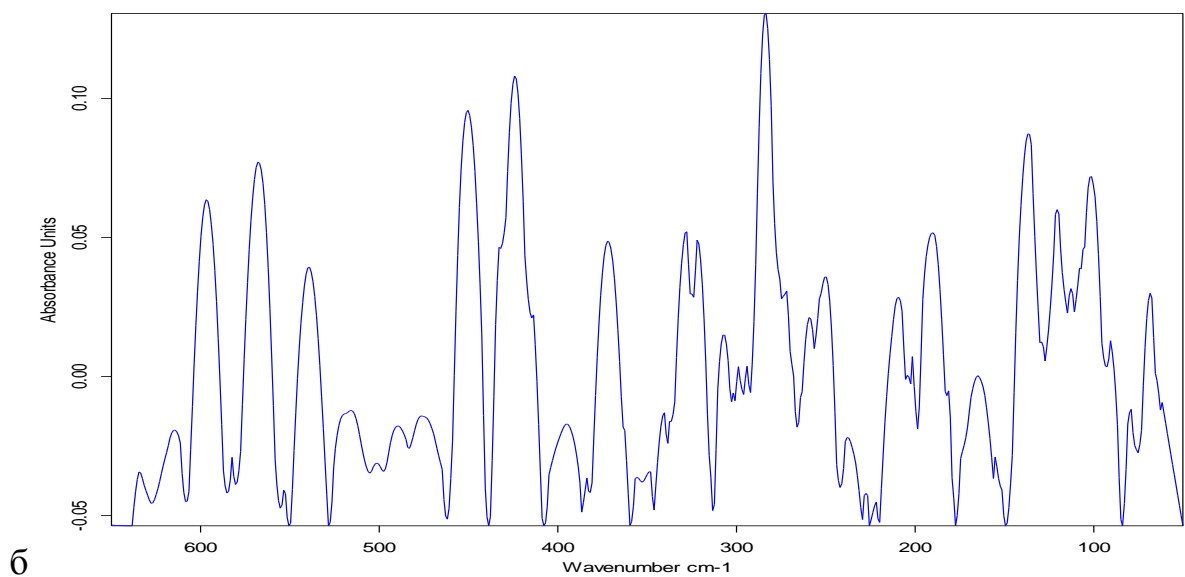
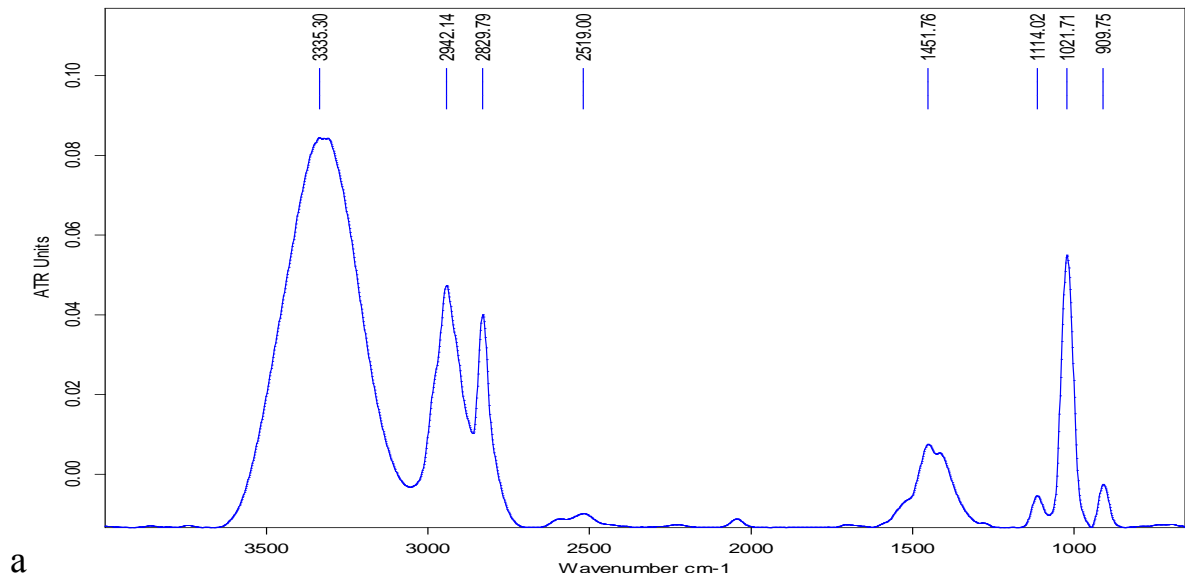


Рисунок 28. ИК–спектры образца MRR_B-1 : а) 4000–700 cm^{-1} б) 650–50 cm^{-1}

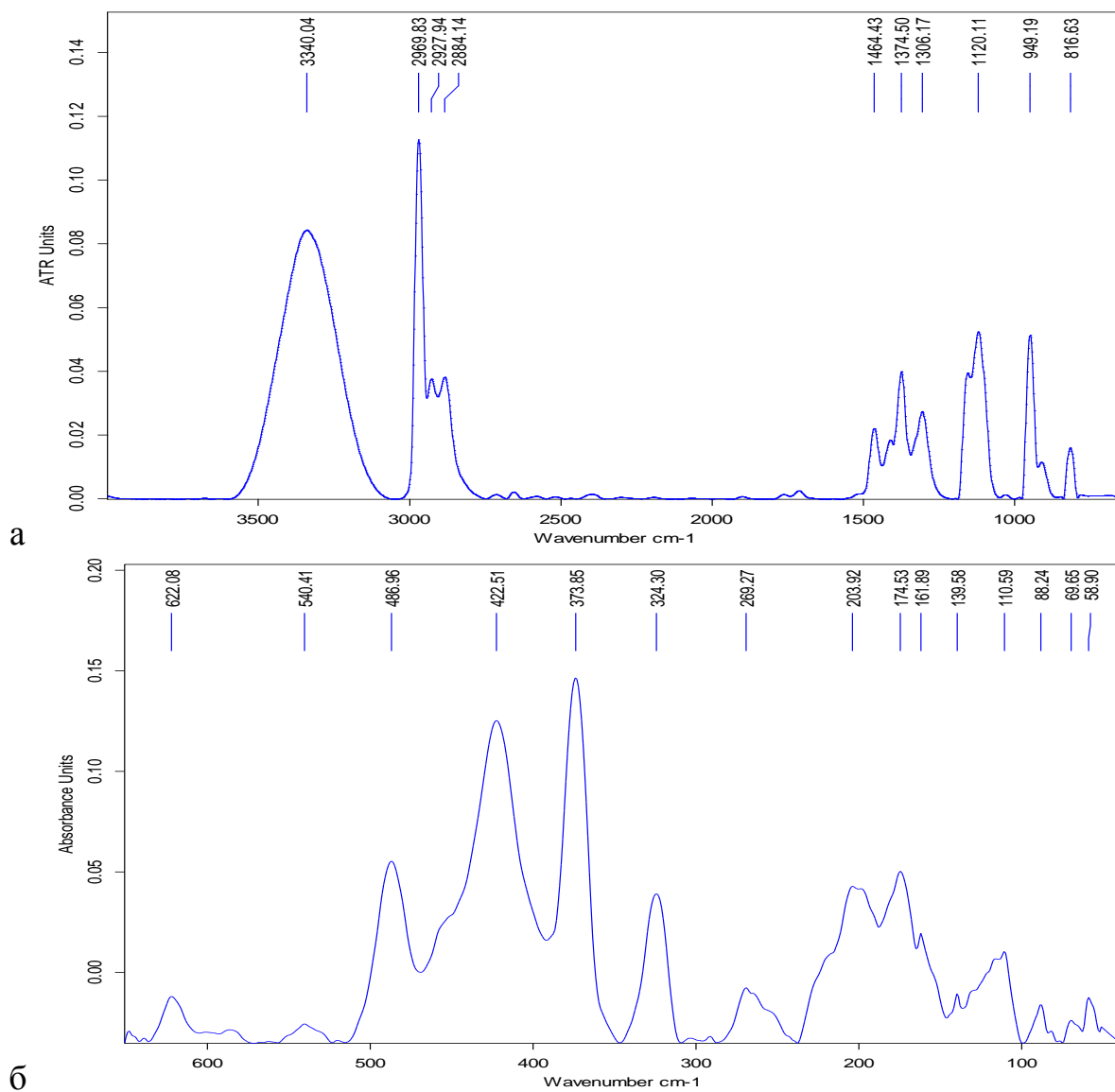


Рисунок 29. ИК–спектры образца IRR_B-1: а) 4000–700 см⁻¹ б) 650–50 см⁻¹

У всех исследованных биметаллических образцов в ИК – спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем исследованном диапазоне. 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.

Таблица 17. Интерпретация полос поглощения ИК–спектров метилатов рения – рутения и изопропилатов рения – рутения

Волновое число cm^{-1}				Отнесение полос	Литература
MRR-1	MRR _B -1	IRR-1	IRR _B -1		
3350	3335	3335	3340	Колебания О–Н-групп, связанных водородной связью	121
2945	2942	2970–2923	2970–2928	Структурные асимметричные колебания С–Н	122
2883	2830	2885	2884	Структурные симметричные колебания С–Н	122
1449	1452	1464	1464	Асимметричные колебания С–С	123
–	–	1375–1307	1375–1306	ν (С–С)	123
–	1114	1120	1120	Колебания С–О	124
–	1022	–	–	ν (С–О) + δ (С–Н)	9, 122
–	910	949	949	ν (Re=O)	44
–	–	816	817	ν (Re–O(R)–Re) (мостик)	44
648–621	613	678–628	650–622	ν (Re–O(R))	35
543	567–520	583–569	540	ν (Ru–C)	130-132
476–453	493–476	493–488	487	ν (Re–O–(R))	9, 122
440–410	440–414	427	423	ν (C–Ru–C)	130-132
380–350	385–344	382–367	374	ν (Ru–C–O)	130-132
325–301	–	320	324	ν (Re–O)	130-132
286–236	281–227	286–239	269	ν (Re–Re)	122
199–172	200–183	211–167	204–162	ν (O–Re–O) + δ (ORe)	122
159–152	152	–	154–144	ν (Ru–Ru)	130-132
138–131	–	137–112	140–111	ν (Ru–Re)	122
107	107	92	88	ν ((CO)–Ru–(CO))	130-132
–	76	–	70–59	ν_{dis} (RuCO ₃)	130-132

Растворы триметаллических алкоксипроизводных рения (метилата и изопропилата рения – никеля – рутения), полученных с разными

электропроводящими добавками исследовали с помощью ИК – спектрометрии. Для образцов MRNR-1 (рис. 30), IRNR-1 (рис. 31) сняты ИК – спектры в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ и в диапазоне $700\text{--}50\text{ см}^{-1}$, а для образцов MRNR_B-1 (рис. 32), и IRNR_B-1 (рис. 33) ИК – спектры сняты в диапазоне $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и в диапазоне $650\text{--}50\text{ см}^{-1}$, поскольку первые спектры не дают полного представления о наличии связей Re – Re, Re – Ru, Ru – Ru, Ni – O. Отнесение полос поглощения приведено в таблице 18.

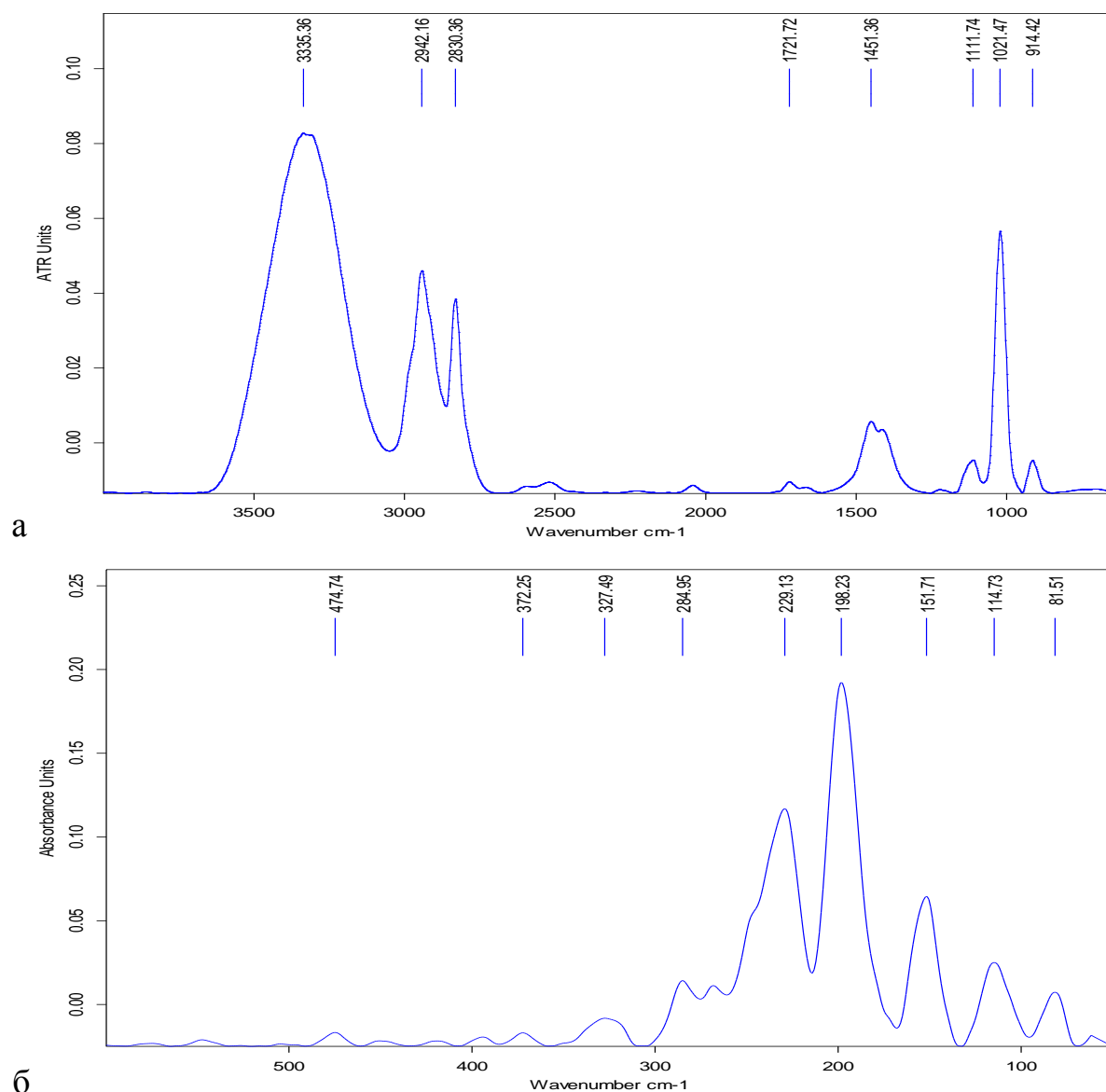


Рисунок 30. ИК–спектры образца MRNR-1: а) $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ б) $700\text{--}50\text{ см}^{-1}$

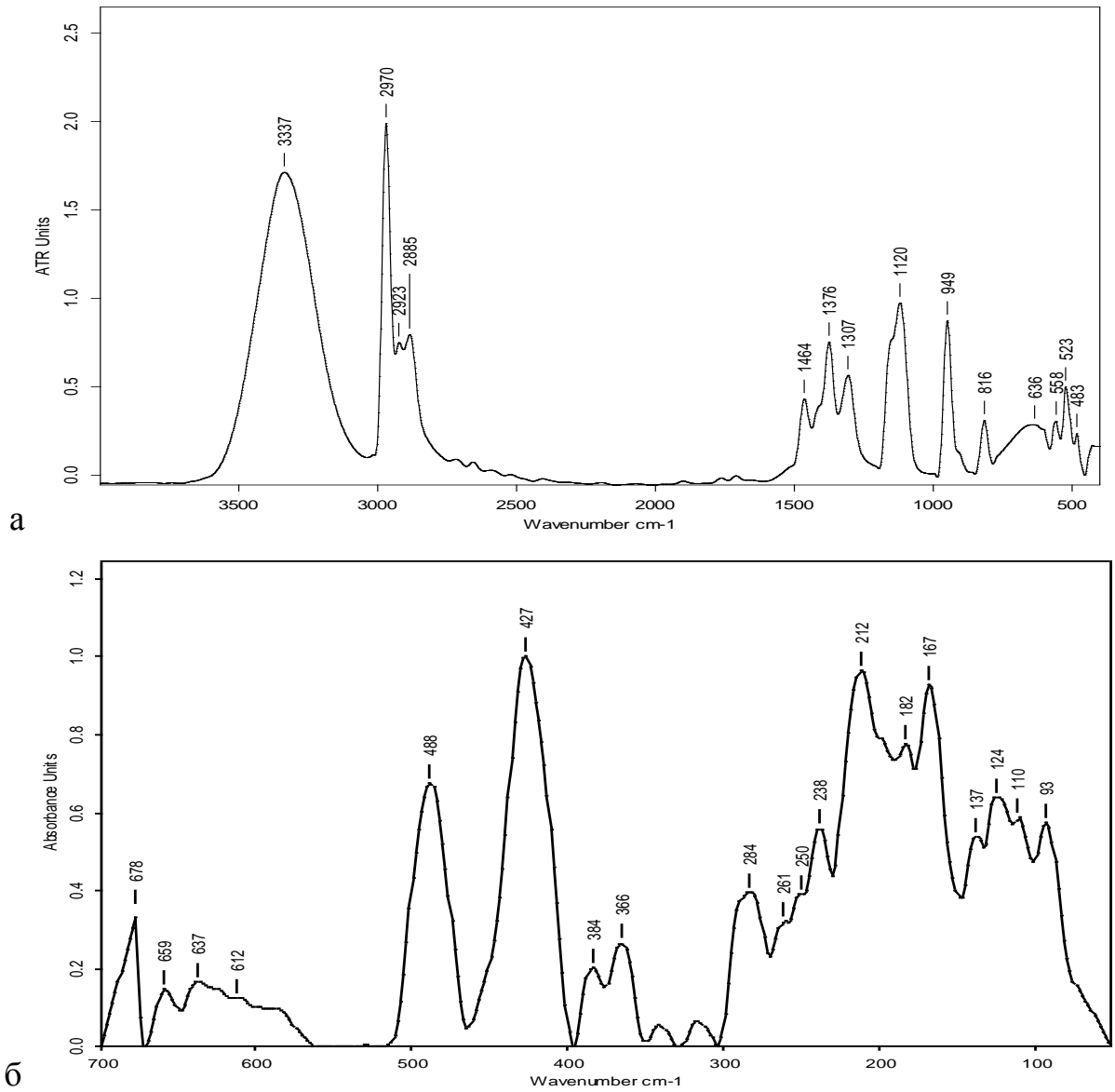


Рисунок 31. ИК-спектры образца IRNR-1: а) 4000–500 cm^{-1} б) 700–50 cm^{-1}

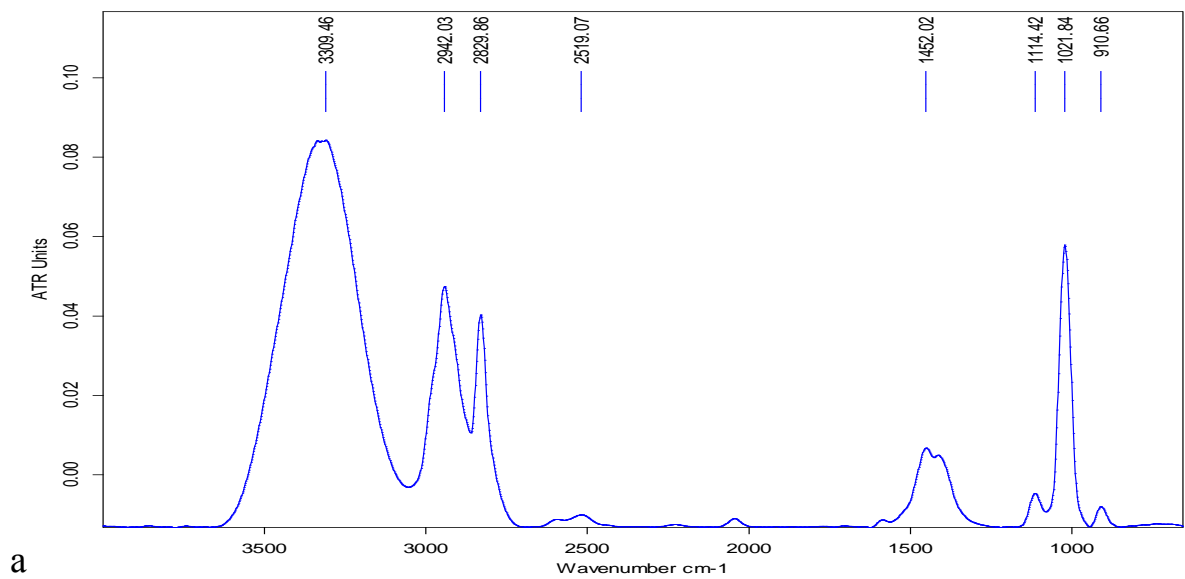


Рисунок 32а. ИК-спектр образца MRNR_B-1 полученный в диапазоне 4000–700 cm^{-1}

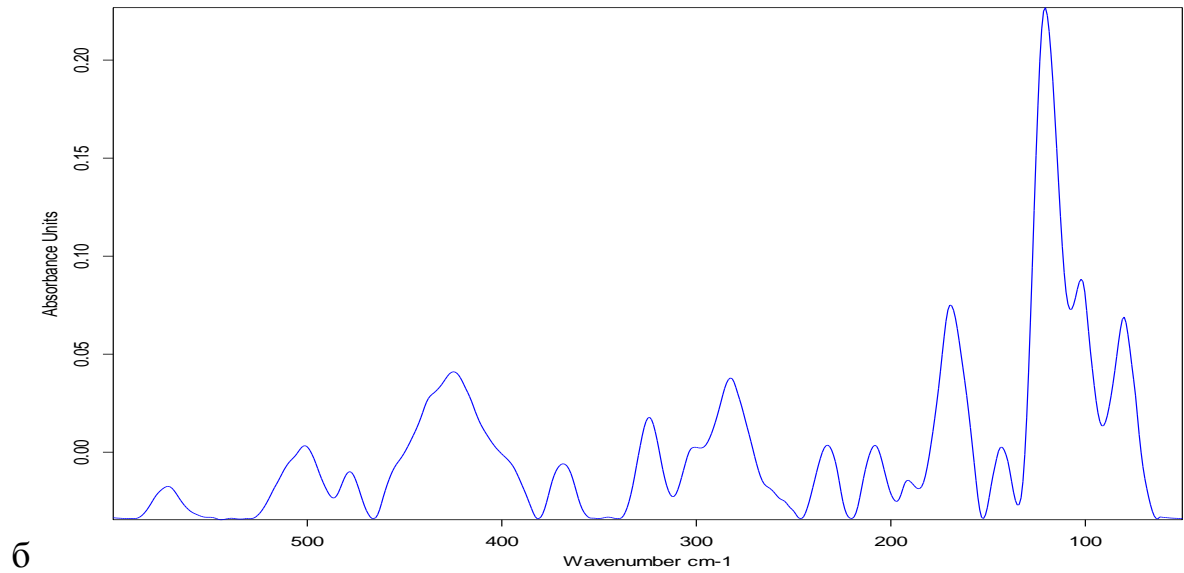


Рисунок 32б. . ИК–спектр образца MRNR_B-1 полученный в диапазоне 650–50 см⁻¹

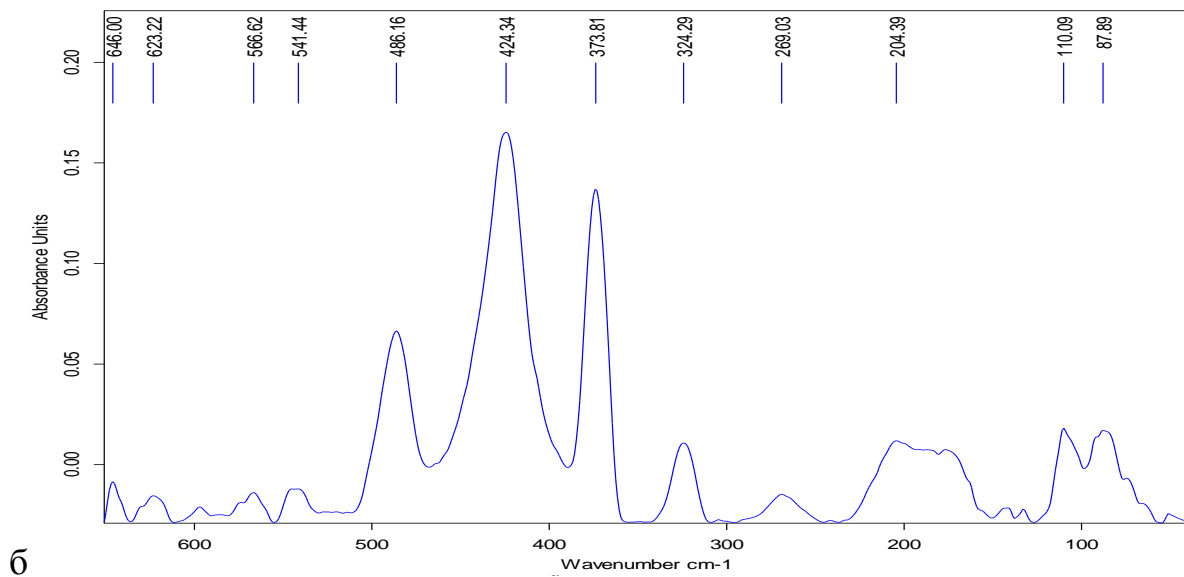
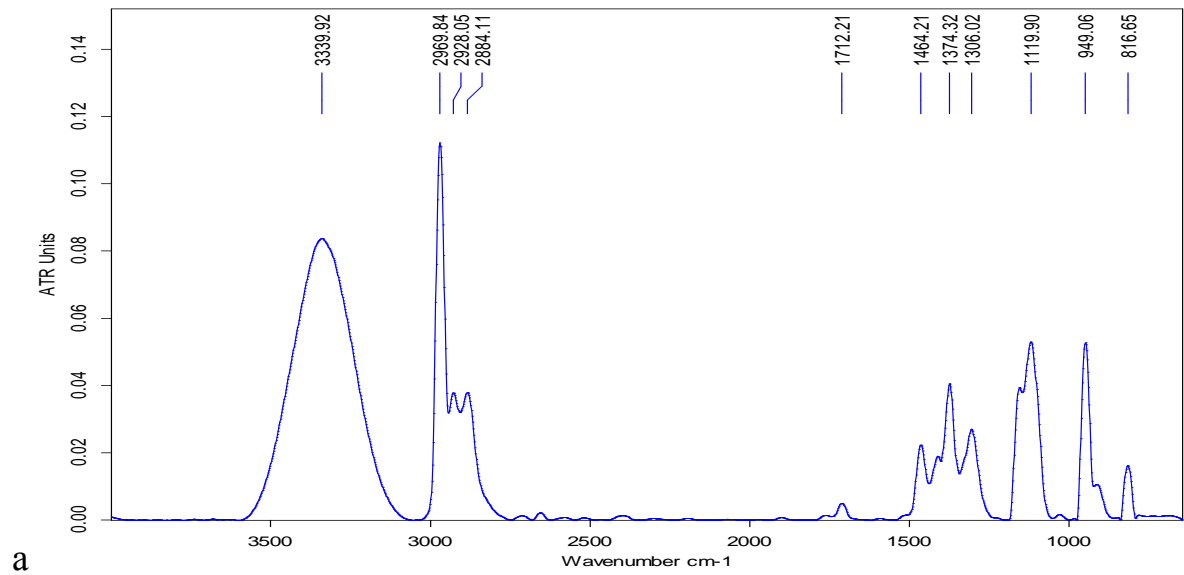


Рисунок 33. ИК–спектры образца IRNR_B-1: а) 4000–700 см⁻¹ б) 650–50 см⁻¹

Таблица 18. Интерпретация полос поглощения ИК–спектров метилатов рения – никеля – рутения и изопропилатов рения – никеля – рутения

Волновое число см ⁻¹				Отнесение полос	Литература
MRNR-1	MRNR _B -1	IRNR-1	IRNR _B -1		
3335	3309	3337	3340	Колебания О–Н-групп, связанных водородной связью	121
2942	2942	2970–2923	2970–2928	Структурные асимметричные колебания С–Н	122
2830	2830	2885	2884	Структурные симметричные колебания С–Н	122
1451	1452	1464	1464	Асимметричные колебания С–С	123
–	–	1376–1307	1374–1306	ν (C–C) [123]	123
1120	1114	1120	1120	Колебания С–О	124
1021	1022	–	–	ν (C–O) + δ (C–H)	9, 122
914	911	949	949	ν (Re=O)	44
–	–	816	817	ν (Re–O(R)–Re) (мостик)	44
–	–	678–612	646–623	ν (Re–O(R))	35
–	571	587–558	566	ν (Ru–C)	130-132
–	501	523	541	ν (Ni–O)	125-128
475	478	488–483	486	ν (Re–O–(R))	122
–	424	427	424	ν (C–Ru–C)	122
372	–	384	374	ν (Ni–C–O) + ν (Ni–O→Ni)	125-128
327	367–324	366	324	ν (Ru–C–O)	130-132
285–229	282–231	284–238	269	ν (Re–Re)	122
198	208–168	212–167	204	δ (O–Re–O) + δ (ORe)	122
152	–	–	–	ν (Ru–Ru)	130-132
–	143–121	137–124	143	ν (Ru–Re)	130-132
115	110	110	110	ν ((CO)–Ru–(CO))	130-132
–	–	93	–	t (Re–Re)	122
82	80	–	89	ν (C–Ru–C)	130-132

У всех исследованных триметаллических образцов в ИК – спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем

исследованном диапазоне. В области спектра $949\text{-}89\text{см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения Re – Ru, Re – Re и Ru – Ru, что экспериментально подтверждает возможность замещения атомов рения на рутений в метилатном и изопропилатном комплексах. Так же установлено сохранение связей Ni–O.

2.5.2. Рентгенофазовый анализ гетерометаллических комплексов рения

Для предварительно упаренных биметаллических образцов MRR-1 (рис. 34), IRR-1 (рис. 35) проведен РФА. Поскольку образцы получены впервые в базах данных нет информации об этих веществах, а значит, провести индцирование не представляется возможным.

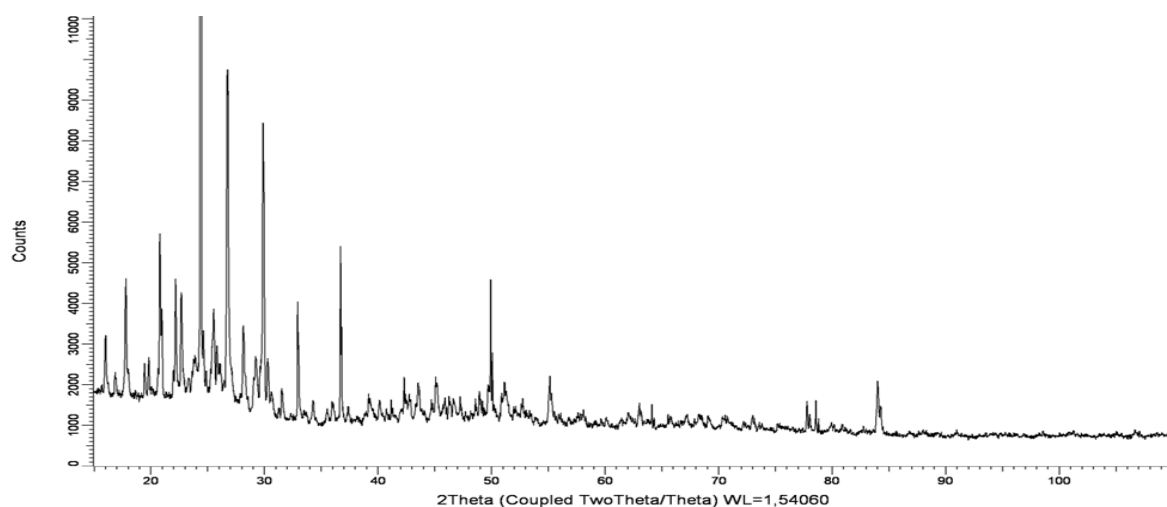


Рисунок 34. Ретгенограмма для образца MRR-1

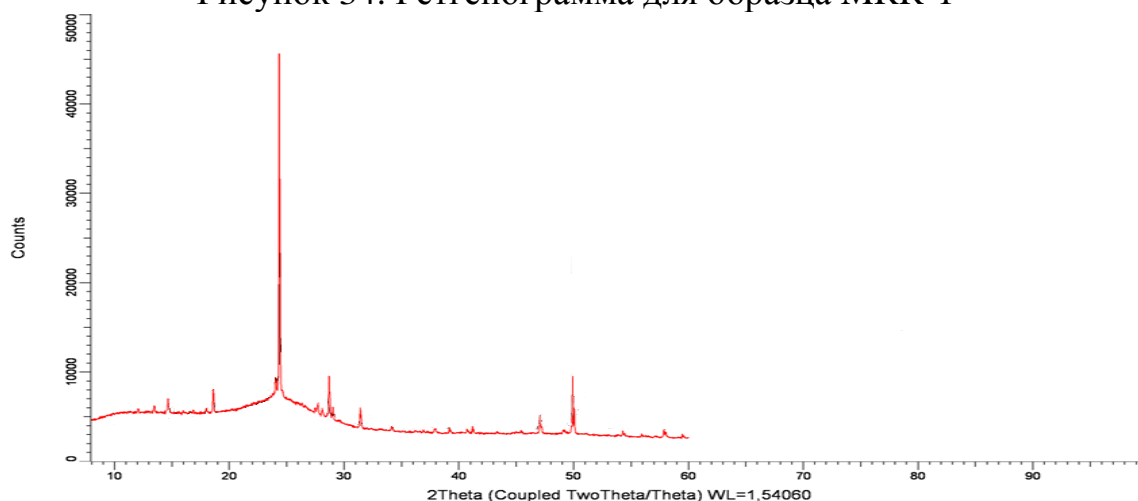


Рисунок 35. Ретгенограмма для образца IRR-1

Для предварительно упаренных образцов MRR-1и MRR_B-1 (рис. 36) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. Образцы получены впервые, поэтому

провести индирование не удалось. В таблице 19 приведены данные об углах, интенсивности и межплоскостных расстояниях.

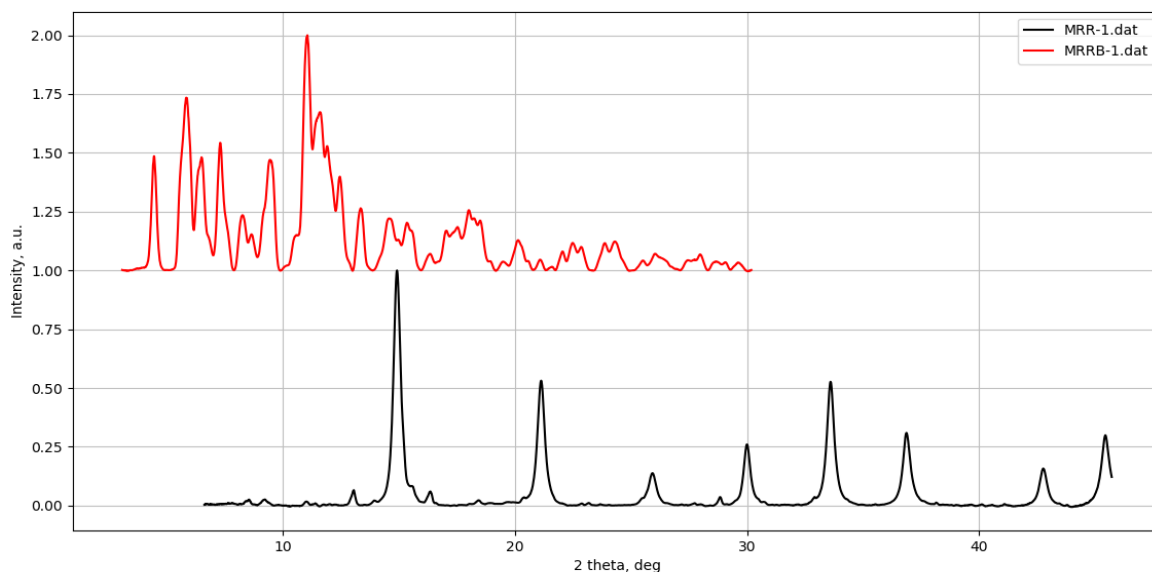


Рисунок 36. Рентгенограммы образцов MRR-1(нижний) и MRR_B-1(верхний)

Таблица 22. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Экспериментальные данные					
Брегговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Брегговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å
MRR-1			9.447	47.0	4.874
9.229	2.6	4.989	10.577	15.0	4.355
13.065	6.6	3.528	11.067	100.0	4.162
14.927	100.0	3.09	11.607	67.3	3.969
15.574	8.4	2.962	11.927	52.8	3.863
16.366	6.0	2.82	12.467	39.9	3.697
21.139	53.1	2.188	13.357	26.4	3.451
25.935	13.8	1.789	14.597	22.1	3.159
29.994	26.0	1.551	14.977	13.1	3.08
33.597	52.7	1.389	15.347	20.3	3.006
36.864	31.0	1.269	15.537	17.0	2.969
42.753	15.8	1.101	17.047	16.9	2.708
45.429	29.9	1.039	17.537	18.5	2.633
			18.017	25.6	2.563
MRR _B -1			18.237	22.2	2.533
4.467	48.6	10.299	18.517	21.2	2.495
5.847	73.5	7.87	20.137	12.9	2.296
6.507	48.1	7.072	22.477	11.7	2.059
7.307	54.3	6.299	22.857	10.0	2.026
8.267	23.5	5.568	23.877	11.6	1.94
8.657	15.4	5.318	24.317	12.3	1.906

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

Для предварительно упаренных образцов IRR-1 и IRR_B-1 (рис. 37) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. Образцы получены впервые, поэтому провести индицирование не удалось. В таблице 20 приведены данные об углах, интенсивности и межплоскостных расстояниях.

В изопропилатном комплексе рения – рутения, так же как в метилатном комплексе рения – рутения, для образца, полученного из IR-1, обнаружена фаза перрената лития. В тоже время, если сравнить образцы метилата и изопропилата рения – рутения из предшественников, полученных в присутствии второй электропроводящей добавки, можно наблюдать отражения находящиеся на близких по значению углах 2θ .

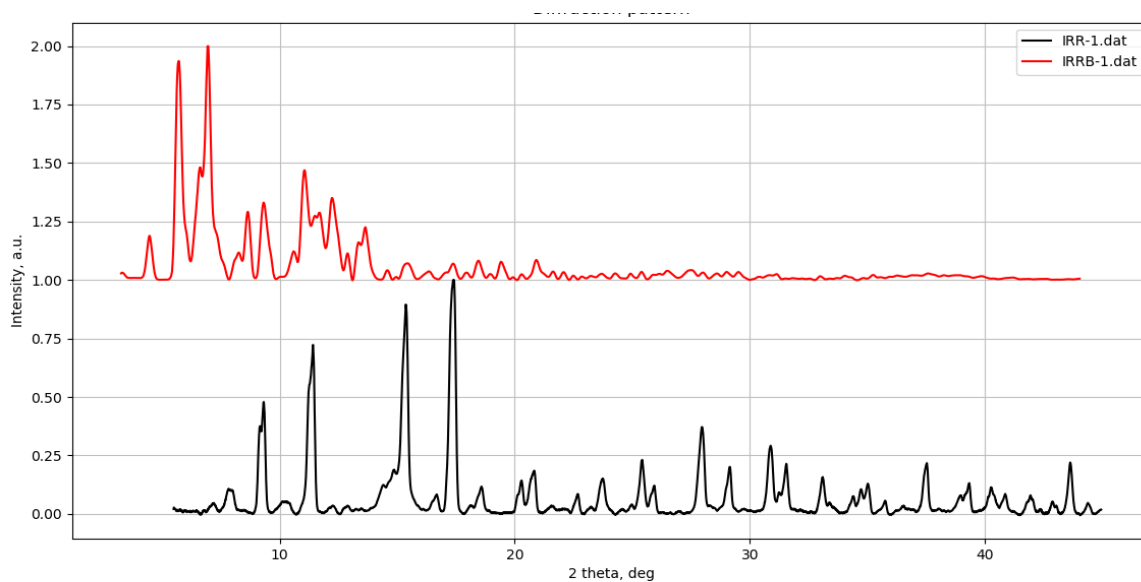


Рисунок 37. Рентгенограммы образцов IRR-1(нижний) и IRR_B-1 (верхний)

Таблица 20. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Экспериментальные данные					
Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å
IRR-1			40.277	11.4	1.166
7.835	10.7	5.875	43.634	22.0	1.08
9.162	37.5	5.026			
9.318	47.9	4.942	IRR _B -1		
11.414	72.3	4.036	4.457	18.9	10.322
14.403	12.4	3.202	5.697	93.6	8.077
14.872	18.9	3.101	6.617	48.1	6.955
15.362	89.5	3.003	6.947	100.0	6.625
17.381	100.0	2.656	8.257	11.7	5.575
18.585	11.7	2.486	8.647	29.9	5.324
20.292	14.3	2.279	9.317	33.1	4.942
20.76	17.0	2.228	10.587	12.2	4.351
20.827	18.5	2.221	11.047	46.9	4.170
23.738	15.2	1.952	11.507	27.4	4.004
25.422	23.1	1.824	11.677	28.8	3.946
25.935	12.1	1.789	12.237	35.0	3.766
27.965	37.1	1.661	12.887	11.4	3.577
29.147	20.1	1.595	13.367	16.1	3.449
30.886	29.2	1.507	13.637	22.6	3.381
31.556	21.4	1.476	15.437	7.1	2.989
33.106	15.8	1.409	17.377	7.0	2.657
35.024	12.9	1.334	18.457	8.3	2.503
37.533	21.7	1.248	19.417	7.8	2.380
39.34	13.2	1.192	20.907	8.5	2.212

Для предварительно упаренных триметаллических образцов MRNR_B-1 (рис.38) и IRNR_B-1 (рис. 39) проведен РФА. Поскольку образцы получены впервые в базах данных нет информации об этих веществах, поэтому провести индцирование не удалось. В таблице 21 приведены данные об углах, интенсивности и межплоскостных расстояниях.

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 $2\theta^\circ$.

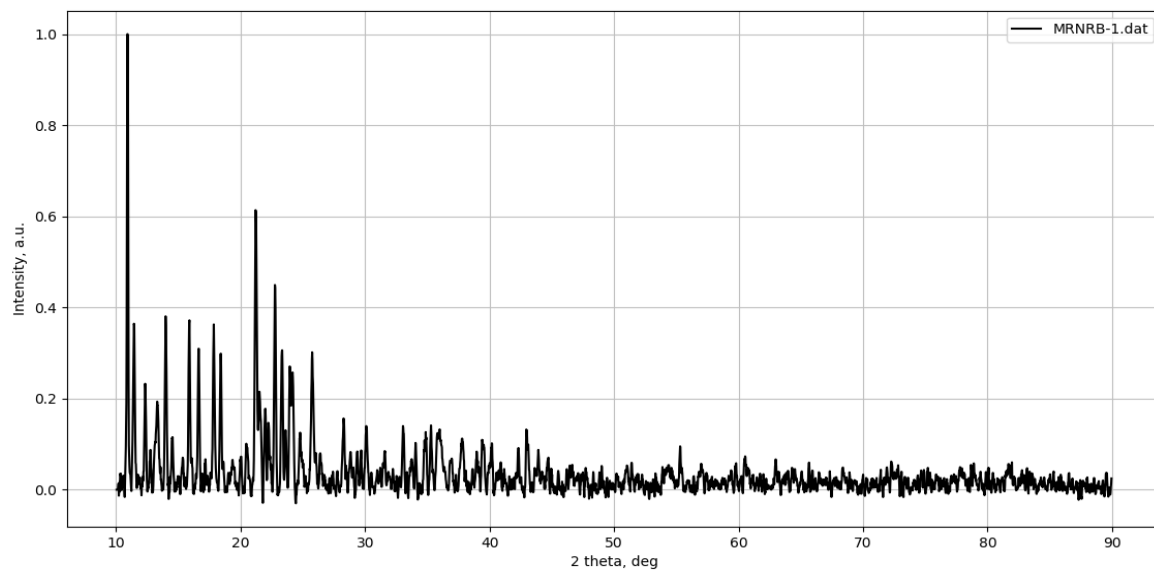
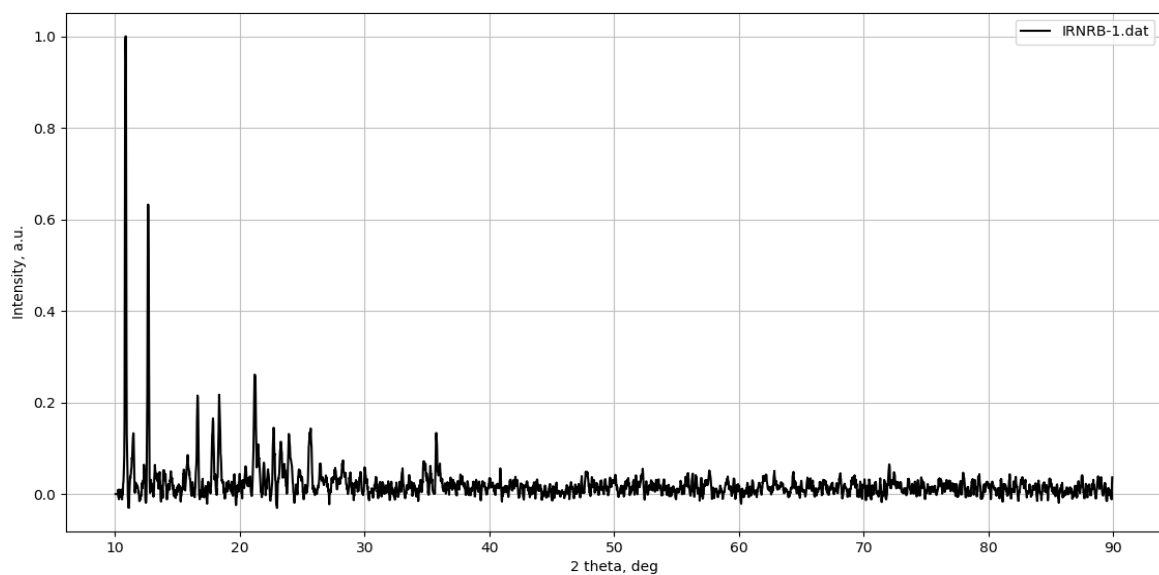
Рисунок 38. Ретгенограмма образца MRNR_B-1Рисунок 39. Ретгенограмма образца IRNR_B-1

Таблица 21. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Экспериментальные данные					
Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å
MRNR _B -1			34.060	10.3	2.630
10.923	100.0	8.093	34.780	10.8	2.577
11.441	36.4	7.728	34.870	12.7	2.571
12.341	23.3	7.166	35.298	14.1	2.541
13.309	19.3	6.647	35.838	12.5	2.504
13.984	38.1	6.328	35.996	13.3	2.493
14.547	11.5	6.084	37.796	11.2	2.378
15.897	37.2	5.570	39.394	11.0	2.285
16.640	31.0	5.323	40.182	10.2	2.242
17.855	36.3	4.964	42.951	13.2	2.104
18.418	29.9	4.813	IRNR _B -1		
20.466	10.1	4.336	10.855	100.0	8.144
21.209	61.4	4.186	11.486	13.3	7.698
21.524	21.5	4.125	12.656	63.2	6.989
21.996	17.8	4.038	15.829	8.5	5.594
22.221	14.7	3.997	16.617	21.5	5.331
22.762	44.9	3.903	17.855	16.5	4.964
23.347	30.6	3.807	18.350	21.7	4.831
23.617	13.1	3.764	21.186	26.1	4.190
23.955	27.1	3.712	21.479	10.9	4.134
24.180	25.8	3.678	22.717	14.5	3.911
24.787	12.5	3.589	23.302	11.4	3.814
25.755	30.2	3.456	23.932	13.1	3.715
28.276	15.7	3.154	25.688	14.3	3.465
30.099	14.0	2.967	34.780	7.1	2.577
33.047	14.0	2.708	35.748	13.4	2.510

Для предварительно упаренных образцов MRNR_B-1 и IRNR_B-1 (рис. 40), проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. В таблице 22 приведены данные об углах, интенсивности и межплоскостных расстояниях.

Аналогично ранее полученным результатам РФА для метилата и изопрпилата рения – никеля – рутения из предшественников, полученных в присутствии второй электропроводящей добавки, можно наблюдать отражения находящиеся на близких по значению углах $2\theta^\circ$. Более того, данные полученные РФА и XRPD согласуются между собой.

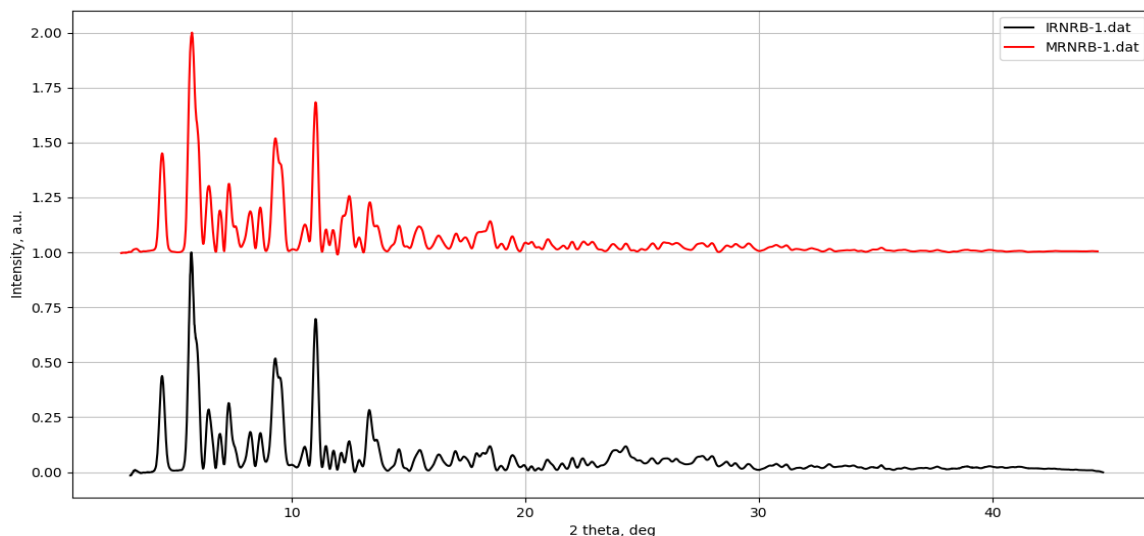


Рисунок 40. Рентгенограмма образцов MRNR_B-1(верхний) и IRNR_B-1(нижний)

Таблица 22. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Экспериментальные данные					
Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å
MRNR _B -1			IRNR _B -1		
4.457	45.1	10.322	4.457	43.8	10.322
5.737	100.0	8.02	5.707	100.0	8.063
6.457	30.2	7.127	6.457	28.5	7.127
6.937	19.1	6.634	6.937	17.5	6.634
7.317	31.2	6.29	7.307	31.4	6.299
7.607	11.9	6.051	8.227	18.3	5.595
8.227	18.7	5.595	8.667	17.8	5.312
8.657	20.4	5.318	9.307	51.7	4.947
9.307	51.9	4.947	9.487	43.2	4.854
10.567	12.7	4.359	10.557	11.6	4.363
11.027	68.3	4.177	11.027	69.7	4.177
11.477	10.4	4.014	11.477	11.9	4.014
11.777	10.2	3.912	11.797	9.8	3.906
12.217	16.7	3.772	12.127	8.9	3.8
12.467	25.6	3.697	12.467	14.1	3.697
13.347	22.8	3.454	13.327	28.2	3.459
13.657	12.2	3.376	13.647	14.7	3.378
14.597	12.2	3.159	14.597	10.4	3.159
15.467	11.8	2.983	15.497	10.1	2.977
16.287	7.7	2.834	18.497	11.8	2.497
17.047	8.6	2.708	19.457	7.8	2.375
18.087	9.3	2.554	23.817	10.0	1.945
18.487	14.2	2.499	24.317	11.7	1.906
19.457	7.3	2.375	27.987	7.3	1.66

2.5.3. Элементный анализ

Для предварительно упаренных образцов MRR-1 и IRR-1 проведено исследование элементного состава. На рисунке 41 представлены изображения электронной микроскопии метилата рения – рутения (MRR-1), на которых выделены области, и точки для которых сделан элементный анализ (таб. 23 и табл. 24).

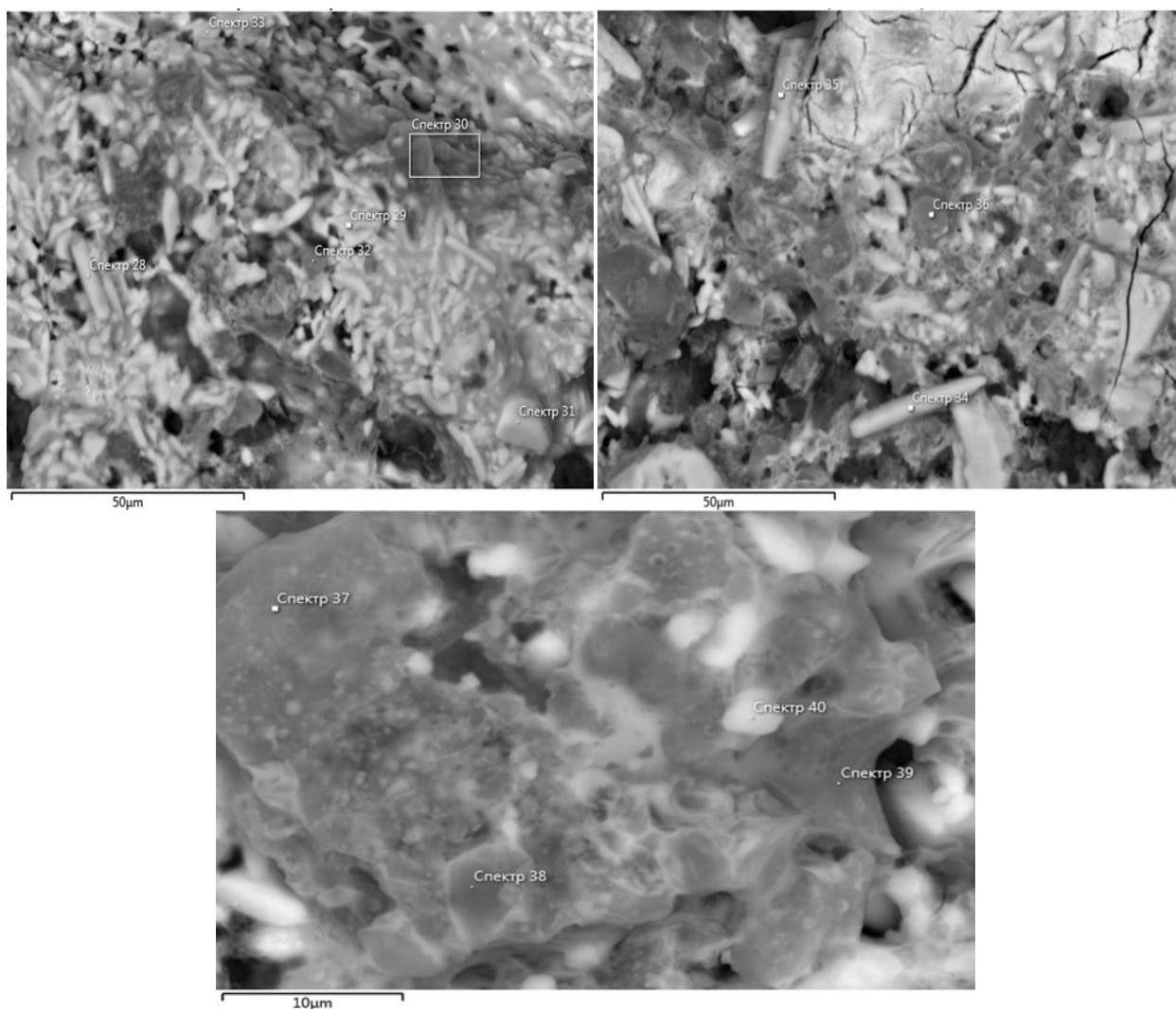


Рисунок 41. Электронная микроскопия образца MRR-1

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, 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).

Таблица 23. Элементный анализ образца MRR-1

Название спектра	C	O	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	3.68	0.66	0.11	0.09		1.25	5.51	100
Спектр 31	47.59	33.06		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	1.97	2.53	100
Спектр 33	39.51	47.36		0.61	1.96	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	7.34	0.06	0.04	0.09		2.83	1.60	100

Наличие таких, примесей как медь, хлор, цинк, железо, кальций и алюминий объяснено ранее. Примесь Na присутствует в образце, вероятнее всего из реакции получения ацетилацетоната рутения, в которой одним из исходных реактивов использовался NaHCO_3 . Установить природу происхождения примесей кремния не удалось.

Таблица 24. Элементный анализ образца MRR-1

Название спектра	C	O	Na	Al	Si	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Ru	Re	Сумма ат.%
Спектр 37	56.67	32.44		0.55		6.26	0.05		0.07		2.41	1.55	100
Спектр 38	34.64	49.08	3.09	3.02	5.5	2.31	0.20	0.04	0.05	0.10	0.86	1.11	100
Спектр 39	49.14	35.12		0.84		4.81	0.30	0.11	0.31		1.52	7.85	100
Спектр 40	53.51	34.23		0.75		3.02	1.24	0.07			1.09	6.09	100

На рисунке 42 представлен элементный состав поверхности для образца MRR-1. Из контраста по составу видно, что рутений и рений в ряде случаев распределены неравномерно.

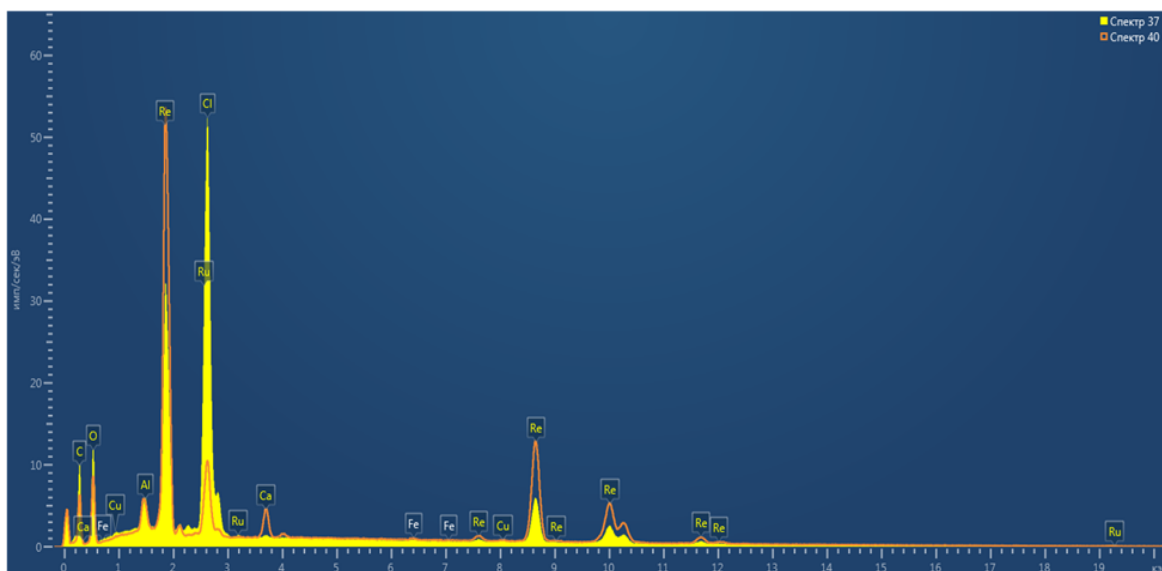


Рисунок 42. Элементный состав поверхности образца MRR-1

На рисунке 43 представлены изображения электронной микроскопии изопрропилата рения – рутения (IRR-1), на которых выделены области, и точки для которых сделан элементный анализ (таб. 25).

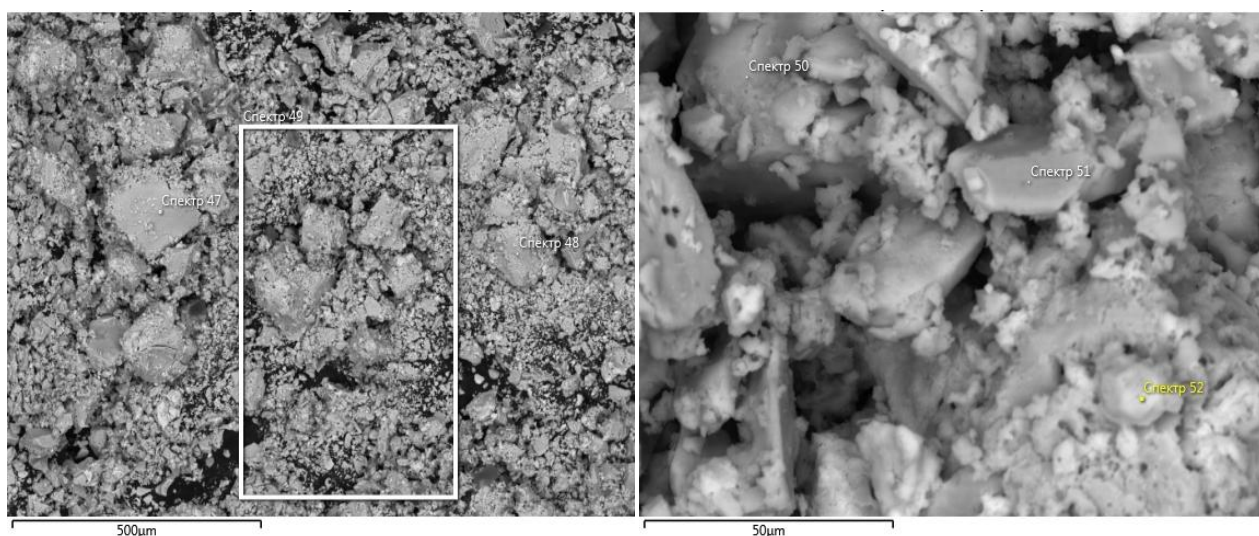


Рисунок 43. Электронная микроскопия образца IRR-1

В образцах присутствует незначительное количество примесей меди, это обусловлено тем, что медную проволоку использовали для закрепления штабика рения при проведении электрохимического синтеза. Присутствие алюминия обусловлено тем, что для обезвоживания изопрропилового спирта использовался $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ и не прореагировавший алюминий остался в растворе. Другой вариант наличия алюминия - гидрохлорида рутения (III).

Таблица 25. Элементный анализ образца IRR-1

Название спектра	O	Al	Cu	Ru	Re	Сумма ат %
Спектр 47	48.33	2.40		2,00	47.27	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	13.41	100
Спектр 51	81.67	2.39		3.07	12.87	100
Спектр 52	83.38				16.62	100

На рисунке 44 представлен элементный состав поверхности $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$. Из контраста по составу видно, что рутений и рений в ряде случаев распределены неравномерно.

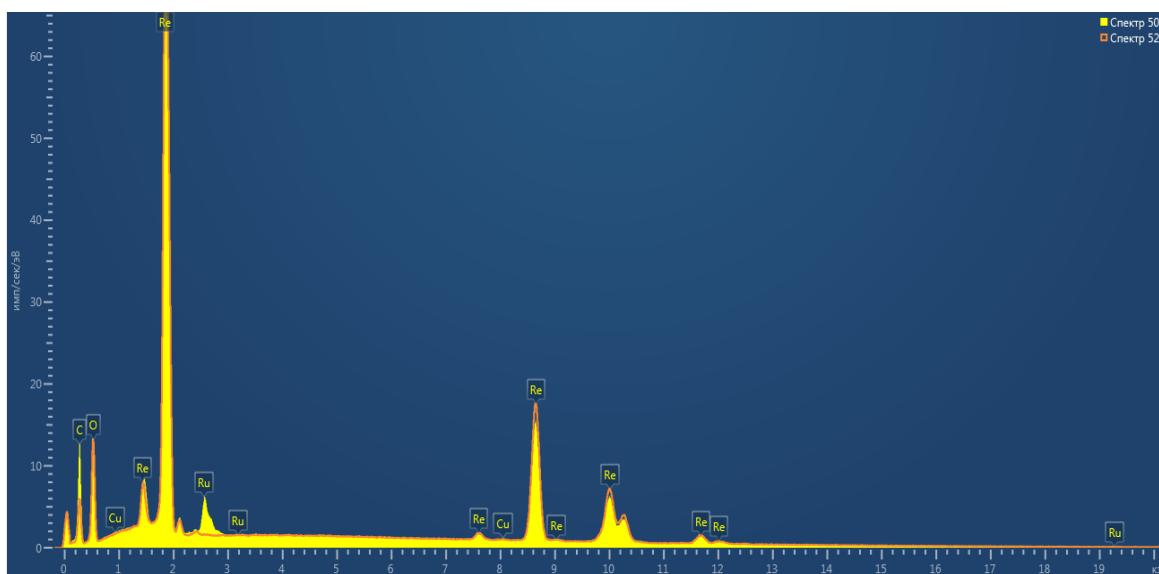


Рисунок 44. Элементный состав поверхности образца IRR-1

2.5.4. Обсуждение результатов

1. Предложен вариант получения оксометилатного комплекса рения – рутения $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$ и изопропилатного комплекса рения – рутения $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ включающий: взаимодействие $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$ и метилата или изопропилата рения, полученных анодным растворением рения в соответствующем спирте. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью ИК, РФА, элементного анализа. Установлено, что у всех исследованных биметаллических образцов в ИК – спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем исследованном диапазоне. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения $\text{Re} - \text{Ru}$, $\text{Re} - \text{Re}$ и $\text{Ru} - \text{Ru}$, 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. Изменение электропроводящей добавки приводит, к тому, что меняется конечный состав продуктов реакции. Установлено, что на поверхности рутений и рений распределены неравномерно;

2. Предложен вариант получения триметаллических комплексов рения – никеля – рутения $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ и $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ включающий: взаимодействие $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$ и оксометилатного комплекса рения – никеля ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$) и изопропилатного комплекса рения – рутения

($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) анодным растворением никеля в соответствующем алкоксиде рения. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью ИК, РФА. Установлено, что у всех исследованных триметаллических образцов в ИК – спектрах наблюдаются практически идентичные полосы поглощения во всем исследованном диапазоне. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения $\text{Re} - \text{Ru}$, $\text{Re} - \text{Re}$ и $\text{Ru} - \text{Ru}$ $\text{Re} - \text{Ru}$, $\text{Re} - \text{Re}$ и $\text{Ru} - \text{Ru}$, что экспериментально подтверждает возможность замещения атомов рения на рутений в метилатном и изопропилатном комплексах. Так же установлено сохранение связей $\text{Ni}-\text{O}$.

На основании полученных результатов 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 $2\theta^\circ$. Более того, данные полученные РФА и XRPD согласуются между собой.

2.6. Нанесение биметаллических комплексов на матрицу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹

Приготовление каталитических систем

Для приготовления катализаторов, в качестве носителя использовали промышленный $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (гранулы шаровидной формы с размером сфер 2.0–3.0 мм, удельная поверхность не менее $190 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор 0.65 см^3 , массовые доли примесей: железа не более 0.14 мас.%, натрия не более 0.1 мас.%;

¹ Нанесение комплекса на матрицу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и проверку каталитических свойств проводили в институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева под руководством А.В. Чистякова.

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. Для расчета объема раствора комплексов предварительно определяли влагоемкость оксида алюминия по используемому растворителю. Для этого навеску высушенного оксида алюминия заливали отмеренным количеством растворителя, так, чтобы гранулы оксида алюминия были полностью покрыты растворителем и выдерживали в течение двух часов, периодически перемешивая гранулы. Затем измеряли непоглощенную часть растворителя. Количество поглощенного растворителя рассчитывали по разности объемов залитого растворителя и остатка.

Для нанесения прекурсора навеску $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ помещали в заданный объем раствора алкоксидокомплекса, выдерживали в герметично закрытом бюксе в течение 2–4 часов при постоянном перемешивании до полного поглощения раствора носителем.

Сушка нанесённых образцов проводилась в течение 5 часов при 80°C в вакуумном шкафу, после чего в течение 5 часов образцы прокаливали в муфельной печи при 500°C в атмосфере аргона.

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

Таким образом, были приготовлены следующие образцы катализаторов:

- 1) 1.9 мас.% Re - 1 мас.% Ru/остальное $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ из метилата
- 2) 3.6 мас.% Re - 1 мас.% Ru/остальное $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ из изопропилата

2.6.1 Определение каталитической активности синтезированных систем в реакции самоконденсации этанола в линейные α -спирты

Каталитические тесты проводили на мультиреакторной установке автоклавного типа Parr 5000 Series (фотография установки автоклава

представлена на рис. 45), объем каждого реактора 45 мл (схема реактора представлена на рис. 46).



Рисунок 45. Мультиреакторная установка автоклавного типа Parr 5000 Series

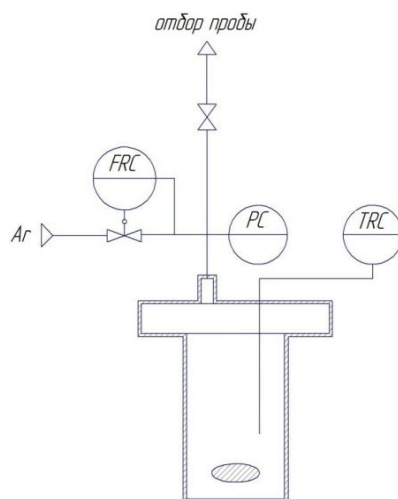


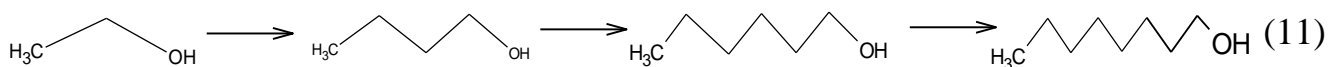
Рисунок 46. Схема реактора. FRC-регулятор газового потока, PC-регулятор давления, TRC-регулятор температур

Перед началом экспериментов реактор с загруженными в него этанолом и катализатором продувался инертным газом (аргоном). Остаточное давление аргона в реакторе составляло 0.1 атм. Сверхкритические условия обеспечивались загрузкой в реактор 25 мл этанола; объем катализатора при этом составлял 5 мл (4.5 г). Начальное рабочее давление, достигаемое при фиксированной температуре, составляло 100 атм и за время эксперимента (5 ч) увеличивалось до 110–120 атм. При создании докритических условий в реактор помещали 1 мл (0.9 г) катализатора и 5 мл (4 г) этанола. Начальное рабочее давление, достигаемое при фиксированной температуре, составляло 50 атм и за время

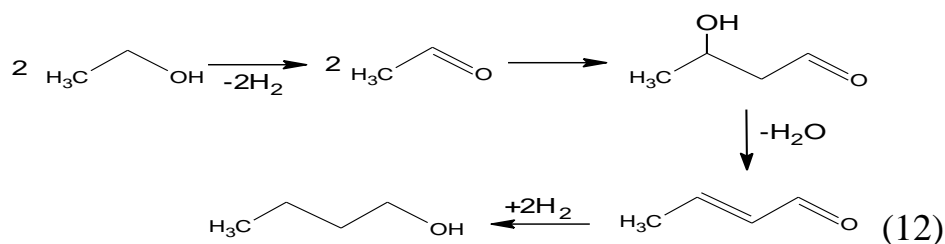
эксперимента (5 ч) увеличивалось до 55–60 атм. Температура во всех опытах варьировалась в интервале 255–285 °С. Перемешивание реакционной массы обеспечивалось магнитной мешалкой (частота вращения 1200 об/мин). По завершении времени эксперимента (5 ч), реактор быстро охлаждали водой до комнатной температуры, после чего отбирали весь реакционный газ в газгольдер, затем раскручивали реактор и отбирали для анализа жидкие продукты.

Газообразные продукты реакции отбирали в полном объеме в газгольдер и анализировали методом газовой хроматографии: углеводороды C₁–C₅ – на хроматографе Кристалл–4000М (ООО “НФП МЕТА–ХРОМ”, Россия, пламенно-ионизационный детектор (ПИД), колонка HP–PLOT), а CO, CO₂ и H₂ – на хроматографе Кристалл–4000 (детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических продуктов определяли методом хромато–масс–спектрометрии на приборах Agilent MSD 6973 (“Agilent Technologies”, США, пламенно–ионизационный детектор, колонка HP–5MS) и Automass–150 (“Delsi Nermag”, Франция, пламенно–ионизационный детектор, колонка CPSil–5) при энергии ионизации 70 эВ. Для количественного определения жидких органических веществ методом газожидкостной хроматографии использовали прибор Varian 3600 (“Varian”, США, колонка Хромтэк SE–30 (0.25 × 250 см), толщина пленки 0.3 мм, скорость программированного нагрева от 50 до 280°C 10 град/мин, температура ввода 250°C, давление инъекции 1 бар, деление потока 1:200, ПИД, внутренний стандарт – *n*-октан).

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



Детально реакцию самоконденсации этанола можно представить следующей 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 47 показана конверсия этанола и селективность образования бутанола-1 и гексанола-1 в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата при сверхкритическом состоянии этанола и трех рабочих температур (245, 275 и 295°C).

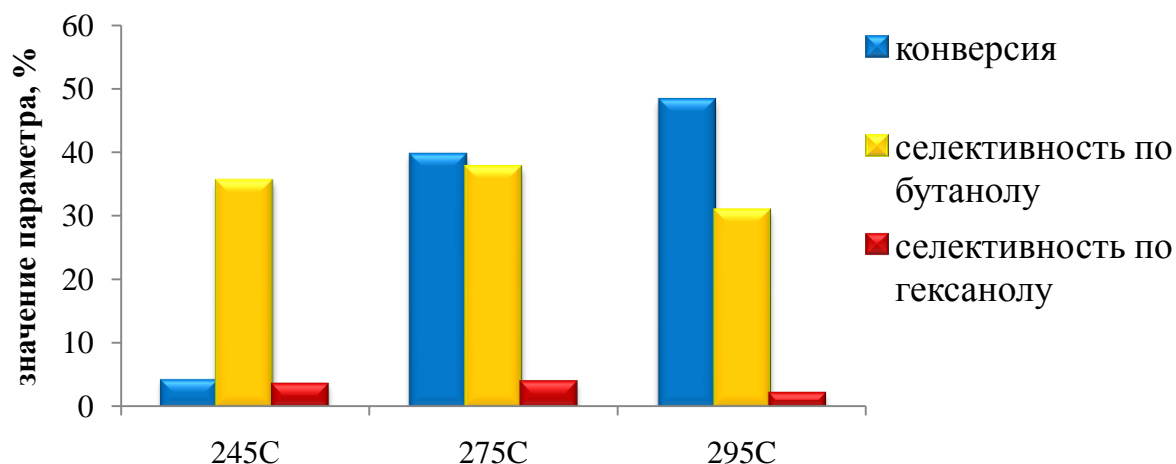


Рисунок 47. Конверсия этанола и селективность образования бутанола-1 и гексанола-1 в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата при сверхкритическом состоянии этанола

Как видно из графика наибольшая селективность образования бутанола-1 и гексанола-1 достигается при 275°C. В тоже время, наибольшая конверсия этанола достигается при 295°C, 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°C (рис. 48).

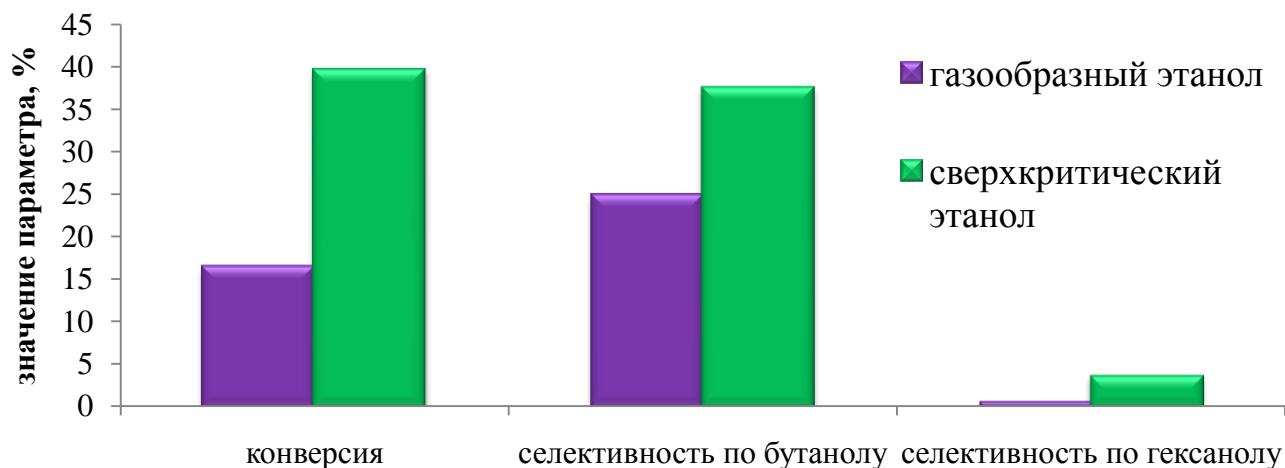


Рисунок 48. Конверсия этанола и селективность образования бутанола–1 и гексанола–1 в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата при температуре 275°C и парциальных давлениях этанола, обеспечивающих его сверхкритическое (100 атм) и газообразное (60 атм) состояние

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.

На рисунке 49 показана конверсия этанола и селективность образования бутанола–1 и гексанола–1 в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из изопропилата при сверхкритическом состоянии этанола и трех рабочих температур (245, 275 и 295°C).

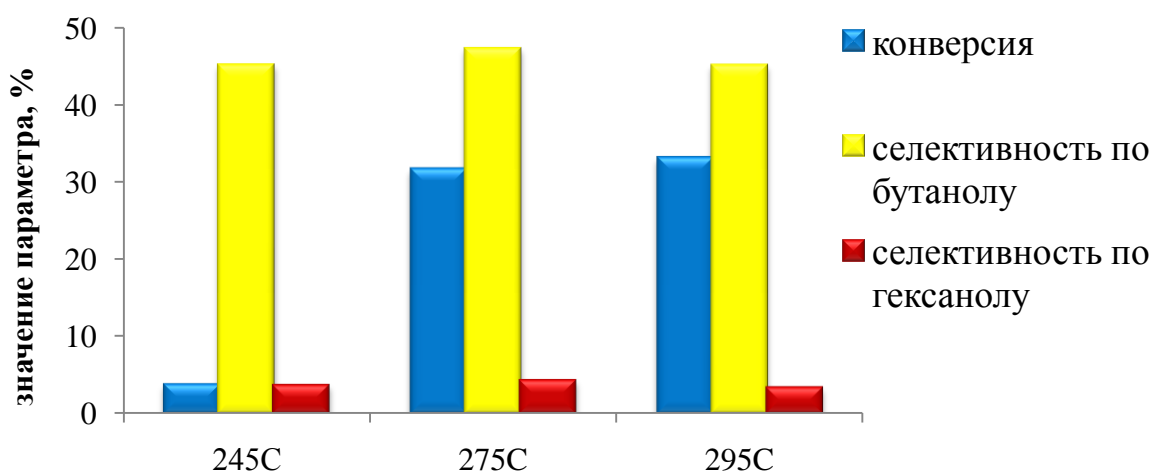


Рисунок 49. Конверсия этанола и селективность образования бутанола–1 и гексанола–1 в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из изопропилата при сверхкритическом состоянии этанола

По сравнению с катализатором, описанным выше селективность по бутанолу–1 и гексанолу–1 практически одинакова, но при 275°C эти значения немного выше остальных. В тоже время, наибольшая конверсия этанола достигается при 295°C.

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°C (рис. 50).

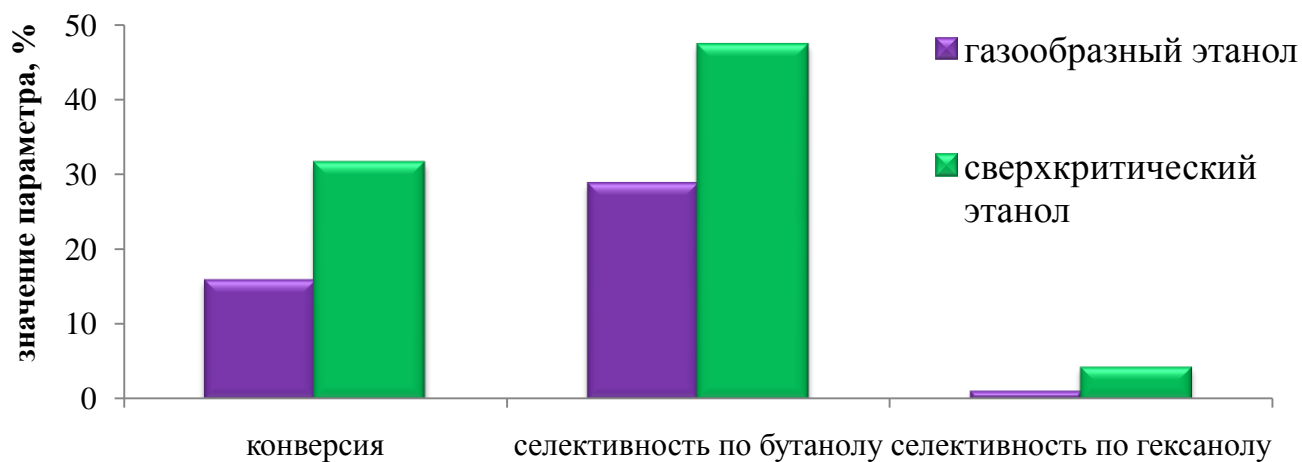


Рисунок 50. Конверсия этанола и селективность образования бутанола–1 и гексанола–1 в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из изопрропилата при температуре 275°C и парциальных давлениях этанола, обеспечивающих его сверхкритическое (100 атм) и газообразное (60 атм) состояние

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, полученный из метилата и катализатор Re – Ru/Al₂O₃, полученный из изопрропилата, 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 изопрропилата (рис 51).

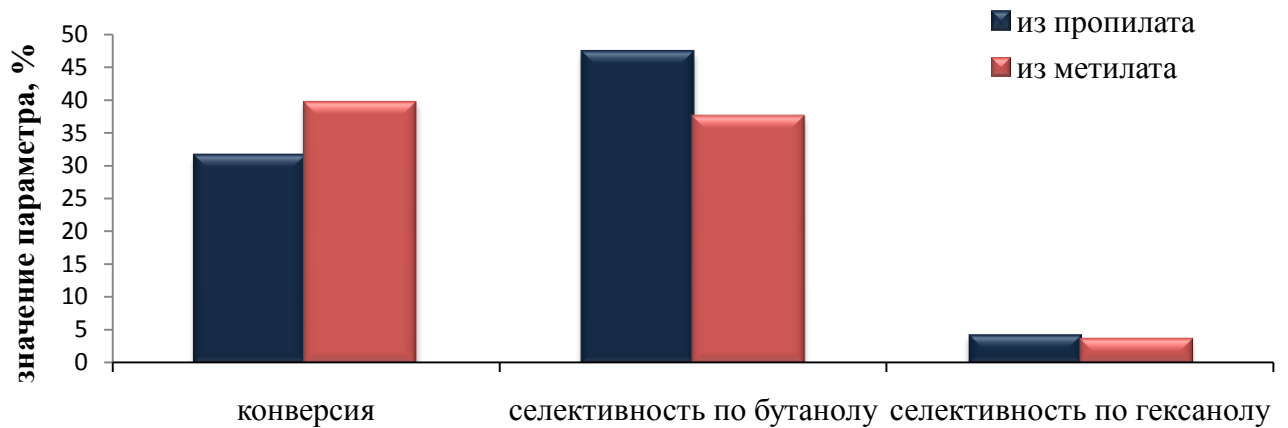
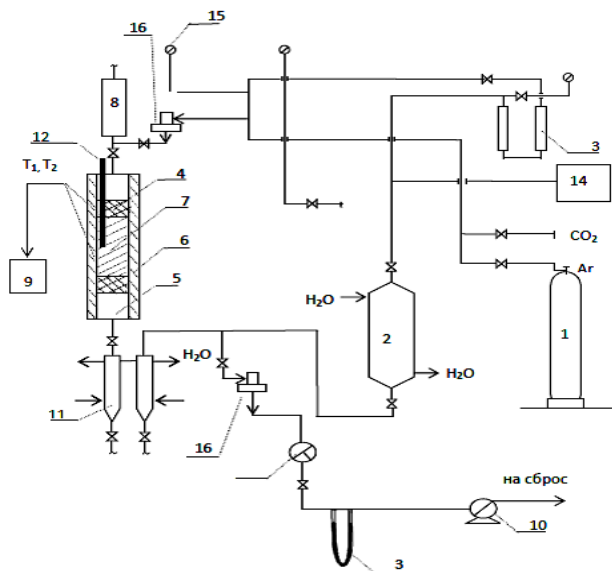


Рисунок 54. Конверсия и селективность при оптимальных условиях (275, 100 атм) в присутствии катализаторов Re – Ru/Al₂O₃, полученных из изопропилата и метилата

2.6.2. Определение каталитической активности синтезированных систем в конверсии этанола и его смесей с глицерином в алифатические углеводороды

Для проведения каталитических тестов использовали проточно-циркуляционную установку (рис. 55).



1 - газовый баллон, 2 - газовый циркуляционный насос, 3 - реометры, 4 - слой насадки, 5 - реактор, 6 - электрическая печь, 7 - слой катализатора, 8 - жидкостной насос, 9 - регулятор температуры, 10 - газовый счетчик, 11 - охлаждаемые газосепараторы, 12 - капилляр с термопарой, 13 - трехходовой кран, 14 - блок управления, 15 - датчик давления, 16 - регуляторы давления.

Рисунок 52. Схема проточно-циркуляционной установки для изучения реакции восстановительной дегидратации спиртов

Проточно-циркуляционная установка включает реактор 5, представляющий собой трубку из нержавеющей стали 13X18Т размером 65×2.5 см и длиной изотермической зоны ~ 20÷25 см, что позволяет варьировать количество загруженного катализатора в диапазоне 10÷40 см³ за счет изменения объема

насадки (4). Нагрев реактора и регулирование температурного режима обеспечивается безградиентной электрической печью с программируемым обогревом (6) (2038-00-000СБ) в температурных пределах 50–800°C. Температура внутри реактора поддерживается с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ измерителем-регулятором (ИРТ-5920), снабженным программным управлением. Конструкция реактора (5) и электропечи (6) предусматривают наличие встроенных термопар (12), позволяющих измерять температуру непосредственно в слое катализатора.

Давление в реакторе регистрируется электронным датчиком АИР-20 (15) и поддерживается с помощью регуляторов давления (16).

Циркуляционный насос (СКБ ИНХС РАН) (2), снабженный пультом управления и устройством для измерения скорости прохождения газа через слой катализатора (3) обеспечивает циркуляцию газовой среды в интервале 0.5÷30л/час.

Блок отбора газообразных продуктов реакции, предназначенный для “on-line” ГЖХ анализа, включает трехходовой кран (13), реометр (3) и газовый счетчик (10) (ГСБ-400, ГОСТ 6463-53), непосредственно связанные с аналитическим блоком (на рис 52 не показан), включающим три хроматографа «Кристалл 4000» для анализа неуглеводородных газов (H_2 , CO , CO_2), углеводородных газов и жидких продуктов превращения спиртов.

Для подачи жидкого реагента на слой катализатора используется поршневой высокоточный дозатор (НРР 5001) (8), обеспечивающий скорость подачи спирта в интервале 0.1÷5 мл/мин.

Блок конденсации и отбора продуктов состоит из двух последовательно охлаждаемых сепарационных сосудов (11).

Основные этапы проведения экспериментов на проточно-циркуляционной установке включают:

- загрузку катализатора (7) и насадки (4) в реактор 5;
- активацию катализатора водородом (450 °С; 30 л/час; 10 часов);
- установление в реакторе требуемых условий (газовая среда; температура; давление, скорость циркуляции и т.д.);

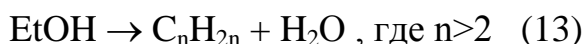
- подачу в реактор жидкого реагента из дозатора (8);
- анализ образующегося газа;
- сбор в сепараторах (11) жидкого продукта реакции и его анализ методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Каталитические тесты проводили при следующих условиях (табл. 26).

Таблица 26. Параметры процесса восстановительной дегидратации этанола

Параметр процесса	Значение параметра
Температура, °С	350
Давление аргона, МПа	0.5
Скорость подачи спирта, $\text{дм}^3/\text{ч} \cdot \text{дм}^3 \text{кат}$	0.6 – 1
Объем катализатора, см^3	20

Конверсия (конденсация) этанола в олефины происходит по следующей схеме:



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 (рис.53) [85, 87, 94, 96]:

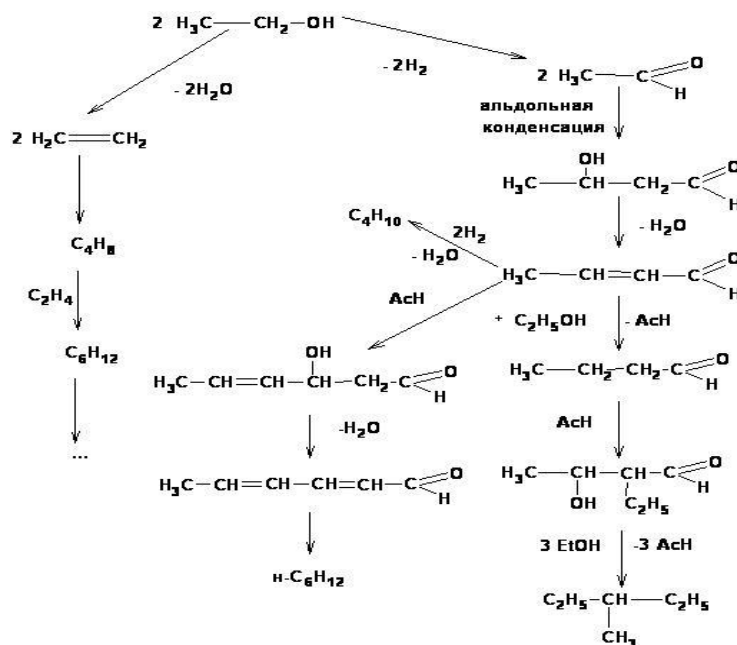
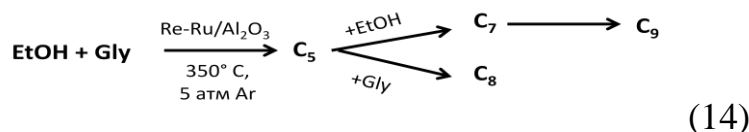


Рисунок 53. Возможные маршруты роста углеродной цепи

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



Изучена каталитическая активность системы Re – Ru полученного из метилата нанесенного на γ – Al_2O_3 в реакциях превращения этанола и его смеси с глицерином в алифатические углеводороды C_3 – C_{11} , которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив или исходных веществ для широкого ряда нефтехимических процессов.

При температуре 350°C , объемной скорости подачи сырья (VSHV) 0.6 ч^{-1} и давлении 5 ат (Ar) этанол превращается в метан, этан – этиленовую фракцию, углеводороды C_3 – C_9 , оксигенаты и воду (рис. 54, табл. 27). Выход целевой фракции углеводородов C_3 – C_9 составляет 45.22 мас.% в расчете на пропущенный углерод.

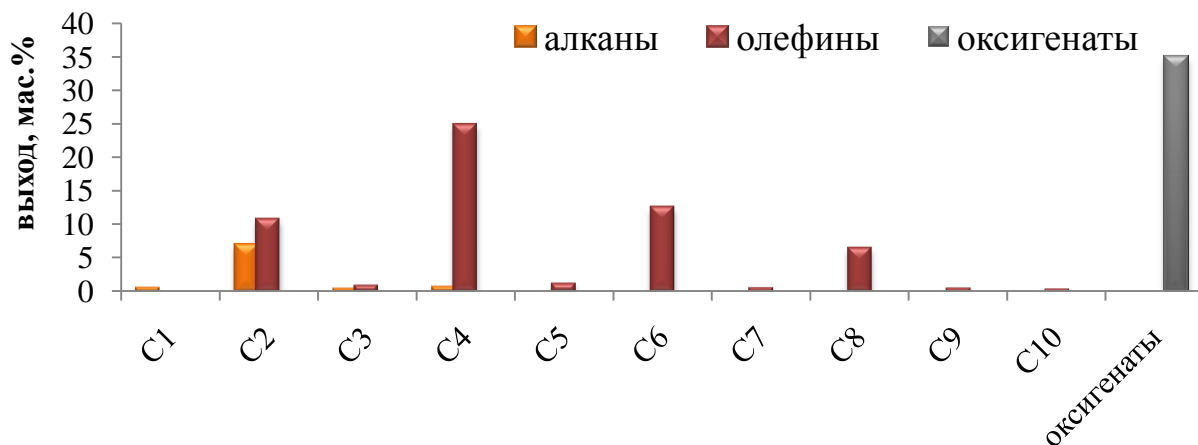


Рисунок 54. Продукты превращения этанола в присутствии катализатора Re – Ru/ Al_2O_3 полученного из метилата (350°C , 5 атм Ar, VSHV 0.6 ч^{-1})

Из рисунка 54 видно, что 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 настоящее время интенсивно развивается процесс производства биодизеля, представляющего собой эфиры (метилаты или этилаты) жирных кислот. В результате образуется большое количество сопутствующего продукта – глицерина, содержащего значительные количества этерифицирующего агента [87, 94, 95, 96]. Задача выделения чистого глицерина является весьма сложной и дорогостоящей. Поэтому представляется более перспективным использовать смесь глицерина и этанола для производства дополнительного количества топливных углеводородов путем одностадийной реакции кросс – конденсации, протекающей в идентичных условиях, что и описанный выше пример по конверсии этанола.

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. 55, табл. 27). Из представленных данных видно, что добавка глицерина увеличивает выход целевой фракции углеводородов на 17 мас.%.

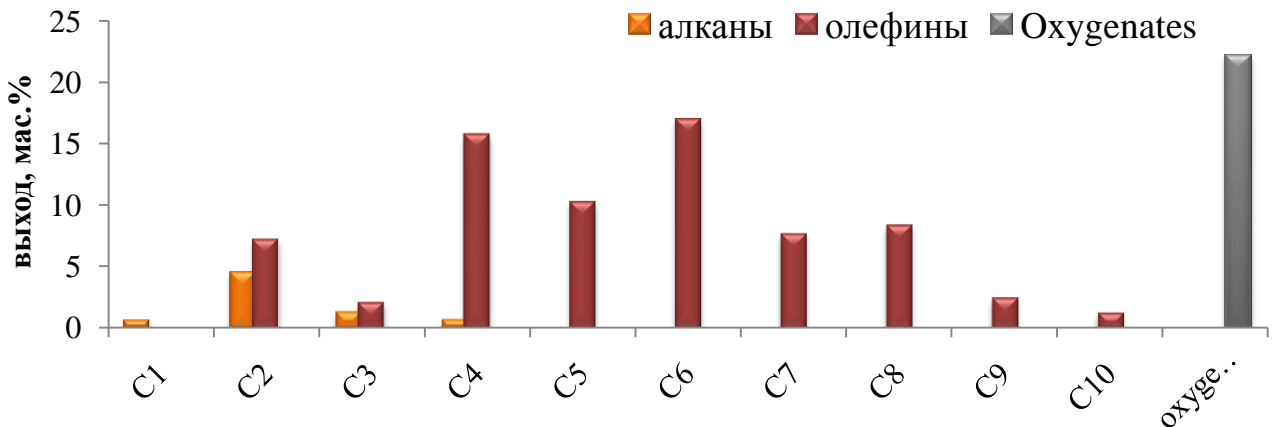


Рисунок 55. Продукты превращения смеси 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃ полученного из метилата (350°C, 5 атм Ar, VSHV 0.6 ч⁻¹)

В то же время, этилен образуется на кислотных центрах катализатора и является тупиковым продуктом в присутствии металлоксидных катализаторов [88, 96]. В свою очередь глицерин уже при температурах свыше 190°C превращается в акролеин [89, 96], который может вступать во взаимодействие с

образующимся на поверхности катализатора этиленом. В пользу данного предположения также свидетельствует тот факт, что в продуктах реакции значительно увеличивается количество углеводородов с нечетным числом атомов углерода по сравнению с продуктами реакции превращения этанола (рис. 54). Т.е. протекает именно процесс кросс – конденсации углеводородных остовов различных субстратов. В тоже время снижается выход оксигенатов на 13 масс %, что обусловлено протеканием реакции кросс – конденсации. Состав оксигенатов, получаемых в ходе конверсии смеси этанола с глицерином – ацетальдегид, диэтиловый эфир, этилбутиловый эфир, этилацетат, этилгексилловый 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.

Проведено превращение продуктов АБЭ ферментации в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата, как видно из рисунка 56, выход целевой фракции углеводородов C₃–C₁₀ составил 83.2 мас.%, оксигенатов 15.9 мас.% (табл. 27)

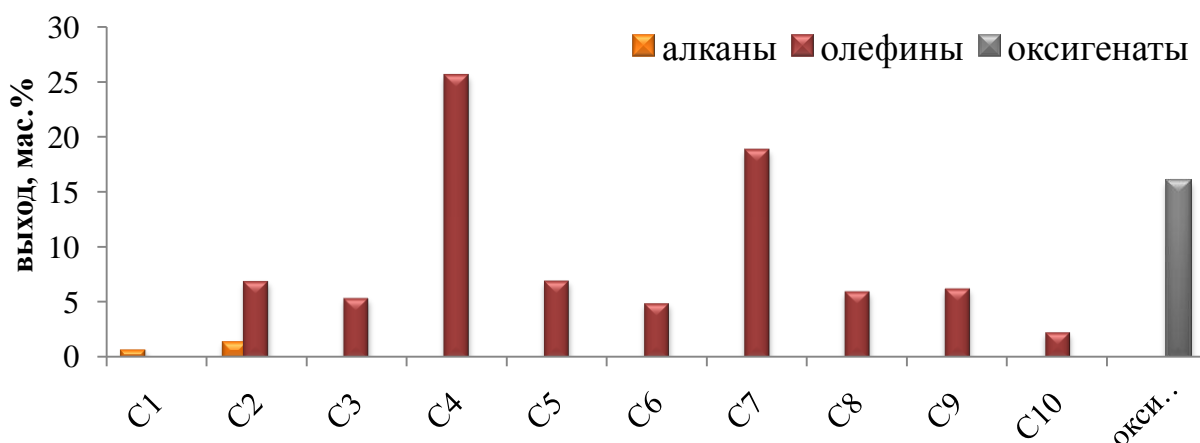


Рисунок 56. Продукты превращения АБЭ ферментации (60 об.% бутанола – 1, 30 об.% ацетона, 10 об.% этанола) в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃ полученного из метилата (350°C, 5 атм Ar, VSHV 0.6 ч⁻¹)

Таблица 27. Выход основных продуктов превращения этанола и смеси этанола с глицерином на Re – Ru/Al₂O₃, полученного из метилата

выход продуктов, мас.%	сырье		
	этанол	Этанол + глицерин	АБЭ ферментация
метан	0.39	0.55	0.54
этан + этилен	19.54	13.61	1.26
углеводороды C ₃ +	45.22	63.74	83.2
оксигенаты	34.85	22.11	15.9
	100.00	100.00	100.00

Изучена каталитическая активность системы Re – Ru полученного из изопропилата нанесенного на γ – Al₂O₃ в 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.

Для настоящего катализатора проведены исследования при температуре 350°C, объёмной скорости подачи сырья (VSHV) 0.6 ч⁻¹ и давлении 5 ат (Ar). В ходе синтеза этанол превращается в метан, этан – этиленовую фракцию, углеводороды C₃–C₁₀, оксигенаты и воду (рис. 57, табл. 28). Выход целевой фракции углеводородов C₃–C₉ составляет 47.42 мас.% в расчете на пропущенный углерод, что выше на 2.2% чем при использовании катализатора полученного из метилата.

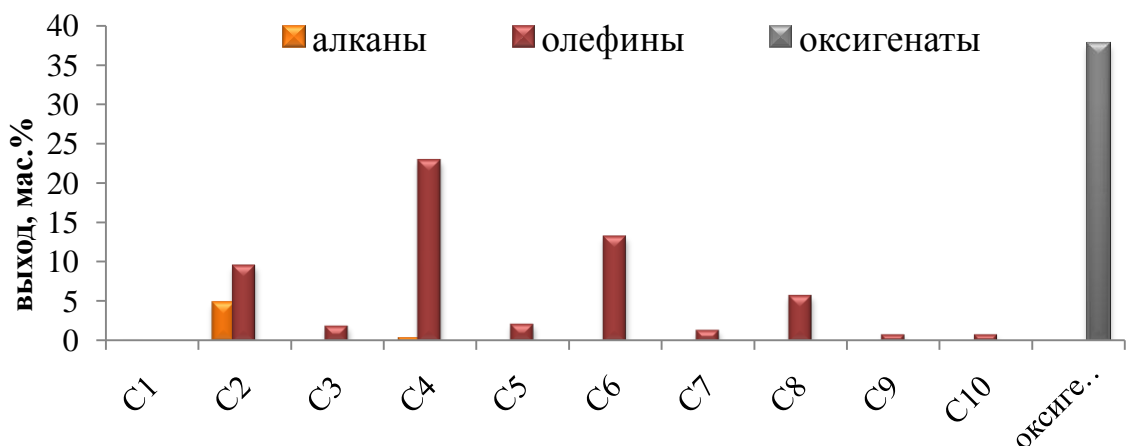


Рисунок 57. Продукты превращения этанола в присутствии катализатора Re – Ru/Al₂O₃ полученного из изопропилата (350°C, 5 атм Ar, VSHV 0.6 ч⁻¹)

Так же как и для катализатора описанного выше основными продуктами являются углеводороды с четным числом атомов углерода в своем скелете, наличие же нечетных можно объяснить схожестью механизмов. Стоит отметить, что при использовании этого катализатора фракция C_1 не образуется совсем.

В результате совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в присутствии катализатора $Re - Ru/Al_2O_3$, полученного из изопропилата достигнут выход целевой фракции углеводородов C_4-C_{10} 62.55 мас.% (рис. 58, табл. 28), 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.

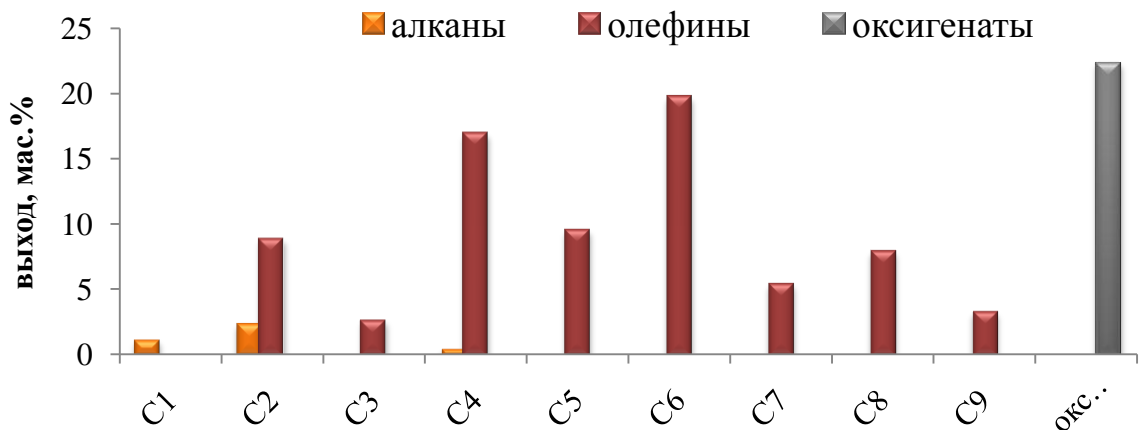


Рисунок 58. Продукты превращения смеси 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в присутствии катализатора на основе изопропилата ($350^{\circ}C$, 5атмAr, VSHV $0.6ч^{-1}$)

Проведено превращение продуктов АБЭ ферментации в присутствии катализатора $Re - Ru/Al_2O_3$, полученного из изопропилата, как видно из рисунка 59, выход целевой фракции углеводородов C_3-C_{10} составил 83.1 мас.%, оксигенатов 14.31 мас.%(табл. 28).

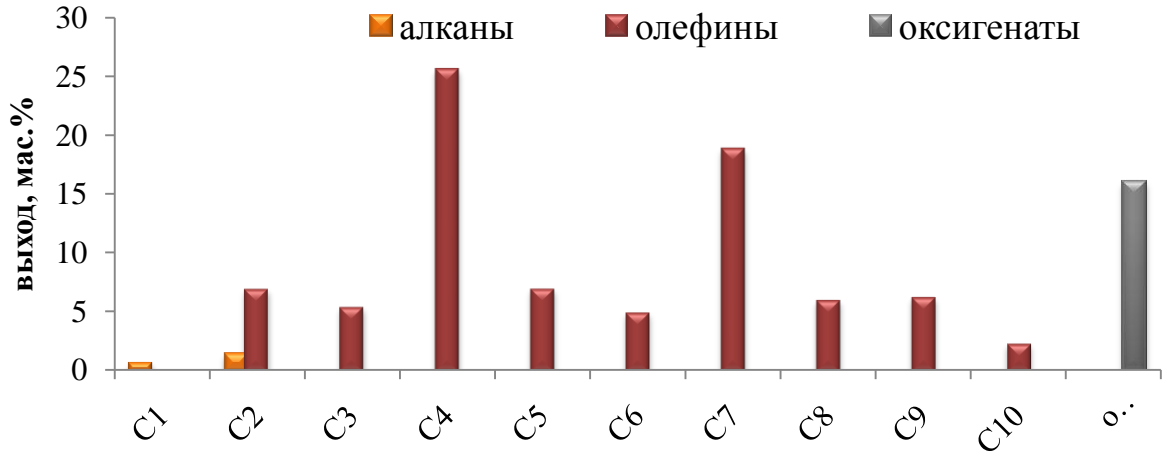


Рисунок 59. Продукты превращения АБЭ ферментации (60 об.% бутанола – 1, 30 об.% ацетона, 10 об.% этанола) в присутствии катализатора $\text{Re} - \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ полученного из изопропилата (350°C , 5 атм Ar, VSHV 0.6 ч⁻¹)

Таблица 28. Выход основных продуктов превращения этанола и смеси этанола с глицерином на $\text{Re} - \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного из изопропилата

выход продуктов, мас.%	сырье		
	этанол	этанол + глицерин	АБЭ ферментация
метан	-	1.01	0.76
этан + этилен	14.69	14.17	1.83
углеводороды C_3+	47.42	62.55	83.1
оксигенаты	37.58	22.27	14.31
	100.00	100.00	100.00

На рисунке 60 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 $\text{Re} - \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных из изопропилата и метилата. Исходя из полученных данных можно сказать, что выход основных продуктов не сильно зависит от того с какого раствора были нанесены активные компоненты катализатора на матрицу.

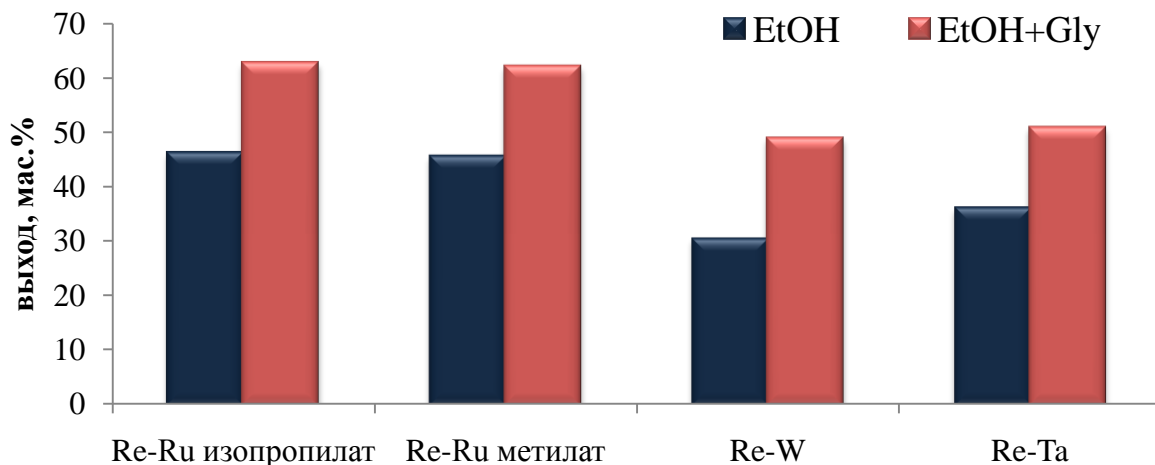


Рисунок 60. Выход углеводородов C_3+ (для конверсии этанола) и C_4+ (для совместного превращения этанола и глицерина) в присутствии биметаллических Re – содержащих катализаторов.

Установлено, что катализаторы Re – Ru/ Al_2O_3 , полученных из изопропилата и метилата дают выход углеводородов на 11.21 мас.% больше по сравнению с Ta – Re/ Al_2O_3 и на 13.17 мас.% больше по сравнению с Re – W/ Al_2O_3 катализаторами.

2.6.3. Обсуждение результатов

1. Впервые получены катализаторы Re – Ru/ Al_2O_3 , с использованием изопропилата ($Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$) и метилата ($Re_{4-y}Ru_yO_6(OMe)_{12}$) в качестве предшественников. Полученные катализаторы из гетерометаллических комплексов, содержат металлы на расстояниях меньших, чем сумма их ковалентных радиусов, что обеспечивает уникальность каталитических свойств синтезированных материалов;

2. Впервые проведены реакции превращения этанола в бутанол–1 и гексанол–1 с использованием катализаторов Re – Ru/ Al_2O_3 , полученных из изопропилата и метилата. Наибольшая селективность образования бутанола–1 и гексанола–1 достигается при $275^\circ C$ и при парциальном давлении этанола, обеспечивающем его сверхкритическое состояние;

3. Впервые проведены реакции превращения этанола и совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в углеводороды с

использованием катализаторов $\text{Re} - \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных из изопрропилата и метилата. Выход целевой фракции при превращении этанола в углеводороды C_3-C_9 составил 47.42 мас.%. и 45.22 мас.%, а при превращении смеси этанола с глицерином в углеводороды C_4-C_{10} - 62.55 мас.%. и 61.76 мас.%. соответственно;

4. Впервые проведено превращение продуктов АБЭ ферментации с использованием катализаторов $\text{Re} - \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных из изопрропилата и метилата. Выход целевой фракции углеводородов C_3-C_{10} составил 83.2 мас. %, оксигенатов 15.9 мас. % для катализатора полученного из метилата и 83.1 мас. %, оксигенатов 14.31 мас. %. для катализатора полученного из изопрропилата;

5. Установлено, что катализаторы $\text{Re} - \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных из изопрропилата и метилата дают выход целевых продуктов на 11.21 мас.% больше по сравнению с ранее описанными $\text{Ta} - \text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и на 13.17 мас.% больше по сравнению с $\text{Re} - \text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторами в ходе превращения этанола и его смесей с глицерином в алифатические углеводороды.

2.7. Получение сплавов и (или) лигатур

Сплавы/лигатуры получали восстановлением гетерометаллических метилатов и изопрропилатов рения в токе водорода в проточном реакторе и в автоклаве. Из исходных растворов метилатов и изопрропилатов при пониженном давлении (370–390 мм водяного столба) отгоняли метанол или изопрропанол.

Упаренные вещества взвешивали, загружали в предварительно взвешенные фарфоровые лодочки и помещали в реактор установки восстановления (рис. 61), после чего все соединения установки герметизировались.

Перед началом синтеза систему продували аргоном в течение 30 минут. После продувки системы подавали водород. Восстановление проводили в течение 60 минут. Расход водорода - 4 л/час., давление - 1 атм. В первых опытах температурный режим был установлен в пределах 400–450°C, в последующих - скорректирован до 600–650°C.

После завершения процесса восстановления систему в течение 30 минут продували аргоном, затем выключали печь, и после ее охлаждения извлекали и взвешивали фарфоровые лодочки с образцами.

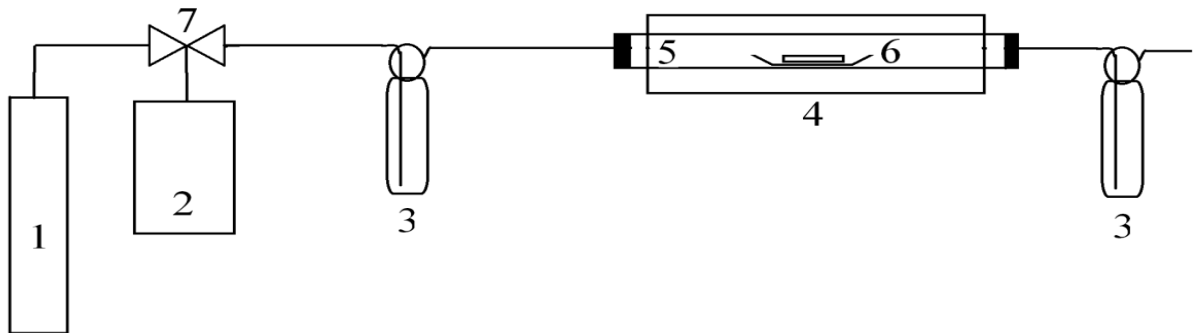


Рисунок 61. Схема установки низкотемпературного восстановления: 1 - баллон с аргоном, 2 - газометр с водородом, 3 - склянки Дрекслея 4 - электропечь, 5 - реактор, 6 - фарфоровая лодочка с образцом, 7 - трехходовой кран

Использование проточного реактора для восстановления гетерометаллических метилатов и изопропилатов рения не может обеспечить давление водорода более 1 атм. В связи с этим предложен второй способ получения сплавов/лигагур восстановлением соответствующих гетерометаллических алкоксидов рения в атмосфере водорода с применением автоклавной установки (схема устройства автоклава идентична схеме реактора, приведенной на рисунке 46). Предварительно упаренные и взвешенные образцы в фарфоровых лодочках загружали в автоклав. Систему перед началом процесса восстановления продували водородом в течение 10 минут, создавая его избыток в установке. После продувки подачу водорода прекратили, конечное давление установили в 5 атм. Далее подключили нагрев печи и проводили восстановление гетерометаллических алкоксидов рения при 650°C в течение 90 минут. После охлаждения системы образцы извлекли и повторно взвесили. Вторым способом получали образцы из предшественников, не содержащих хлорид лития (все синтезы проведенные данным способом имеют индекс В)

Получение сплавов/лигагур проводили по описанным методикам. Примеры процесса восстановления и изменение массы образцов представлены в таблице 29.

Таблица 29. Параметры и результаты синтеза сплава и/или лигатур рений – рутений, рений – никель и рений – никель – рутений

Номер синтеза	T, °C	m _{нач} , г	m _{кон} , г	Δm, г	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
SMRN-1	600 – 650	0.144	0.075	0.069	47.92	52.08
SMRN _B -1	650	0.2873	0.1256	0.1617	56.28	43.72
SIRN-1	600 – 650	0.0573	0.0348	0.0225	39.27	60.73
SIRN _B -1	650	0.3142	0.1887	0.1255	39.94	60.06
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

Выход продукта зависит от того из какого пердедештвенника происходило восстановление, а так же от количества присутствующих металлов. Выход металлов из соединений метилатов выше, по сравнению с изопрпилатами.

2.7.1. Рентгенофазовый анализ сплавов и (или) лигатур

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

На рентгенограммах образцов сплава/лигатур, полученных восстановлением метилата и изопрпилата рения – рутения при T = 600–650°C (рис. 62 и рис. 63) присутствуют отражения отвечающие фазе ReRu (табл. 30 и табл. 31). В результате процесса восстановления получить однофазные образцы не удалось.

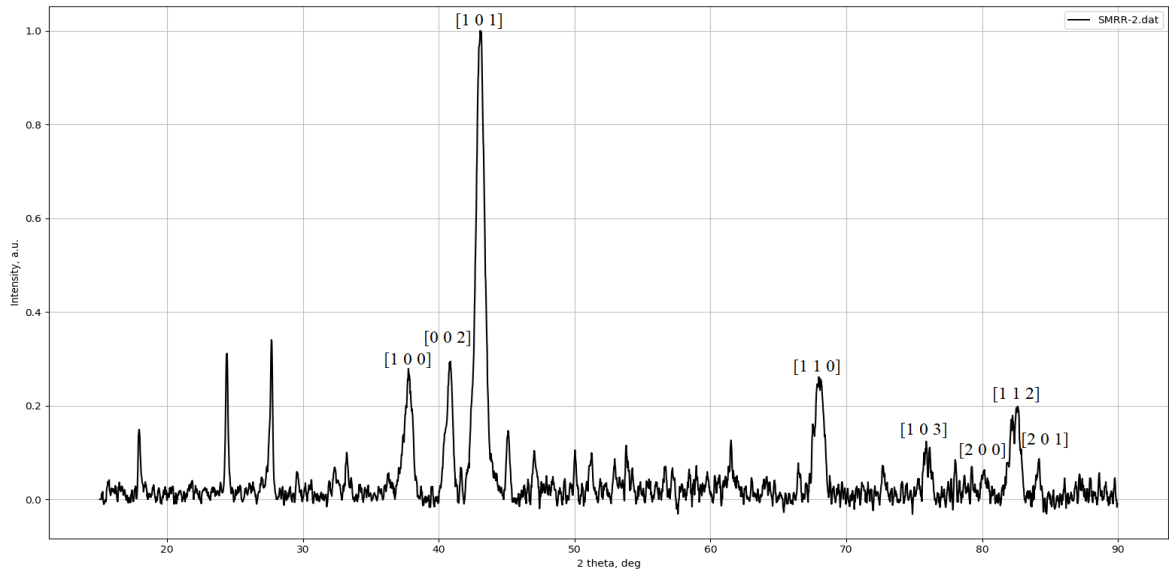


Рисунок 62. Рентгенограмма сплава полученного из метилата рения – рутения при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ (SMRR-2)

Таблица 30. Результаты индцирования рентгенограммы сплава полученного из метилата рения – рутения (SMRR-2)

Экспериментальные данные			COD $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ № 00-152-2831, $P6_3/mmc$ $a = 2.753 \text{ \AA}$, $c = 4.432 \text{ \AA}$		
Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d , Å	Бреговский угол, $2\theta^\circ$	h	k l
37.794	26.8	2.380	37.698	1	0 0
40.836	28.7	2.210	40.681	0	0 2
43.072	100.0	2.100	43.045	1	0 1
56.671	6.5	1.624	56.663	1	0 2
68.077	24.7	1.377	68.055	1	1 0
75.875	11.0	1.254	75.668	1	0 3
80.132	5.9	1.198	80.505	2	0 0
82.233	17.2	1.172	82.410	1	1 2
84.171	8.7	1.150	83.970	2	0 1

Образец, полученный из метилата рения – рутения – двухфазный: первая фаза – $\text{LiReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со следующими параметрами $a = 5.668 \text{ \AA}$, $b = 10.798 \text{ \AA}$, $c = 7.454 \text{ \AA}$, $\beta = 102.26^\circ$ (номер карточки 52-1579, $P2_1/a$, параметры ячейки: $a = 5.671 \text{ \AA}$, $b = 10,77\text{Å}$, $c = 7.475 \text{ \AA}$, $\beta = 102.45^\circ$), вторая фаза – $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ со следующими параметрами $a = 2.755 \text{ \AA}$, $c = 4.424 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 30).

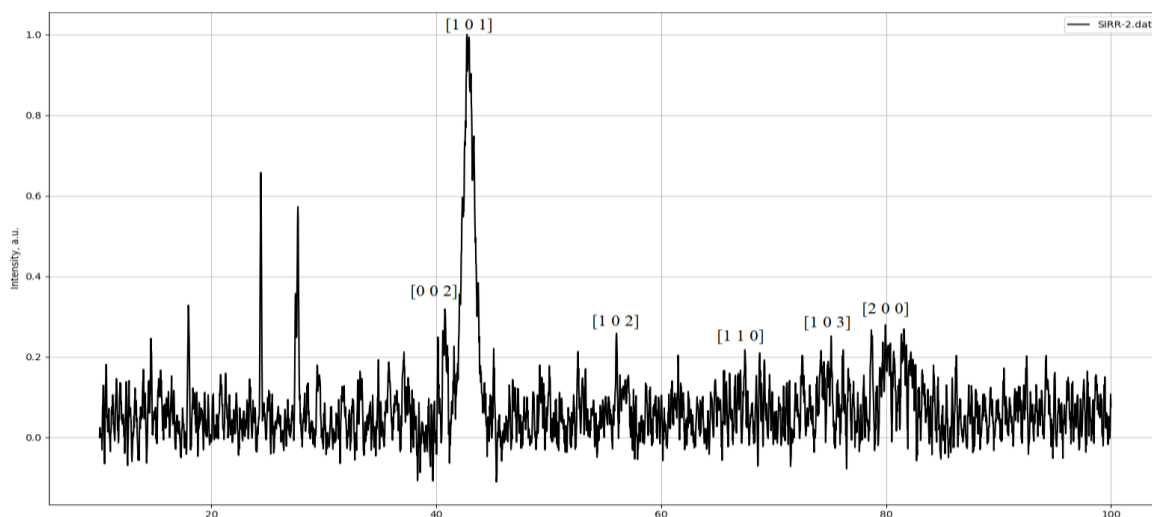


Рисунок 63. Рентгенограмма сплава полученного из изопропилата рения – рутения при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ (SIRR-2)

Таблица 30. Результаты индирования рентгенограммы сплава полученного из изопропилата рения – рутения (SIRR-2)

Экспериментальные данные			COD $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ № 00-152-2831, $\text{P6}_3/\text{mmc}$ $a = 2.753 \text{ \AA}$, $c = 4.432 \text{ \AA}$			
Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d , \AA	Бреговский угол, $2\theta^\circ$	h	k	l
40.783	29.2	2.213	40.681	0	0	2
42.874	100.0	2.109	43.045	1	0	1
56.016	23.8	1.642	56.663	1	0	2
67.586	24.7	1.388	68.055	1	1	0
75.128	20.0	1.264	75.668	1	0	3
80.034	19.4	1.197	80.505	2	0	0
82.081	17.8	1.174	82.410	1	1	2
84.251	13.2	1.149	84.002	2	0	1
94.995	13.5	1.045	94.401	2	0	2

Образец, полученный из изопропилата рения – рутения – двухфазный: первая фаза – $\text{LiReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со следующими параметрами $a = 5.712 \text{ \AA}$, $b = 10.782 \text{ \AA}$, $c = 7.453 \text{ \AA}$, $\beta = 102.49$ (номер карточки 52-1579, $\text{P2}_1/\text{a}$, параметры ячейки: $a = 5.671 \text{ \AA}$, $b = 10,77 \text{ \AA}$, $c = 7.475 \text{ \AA}$, $\beta = 102.45^\circ$), вторая фаза – $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ со следующими параметрами $a = 2.771 \text{ \AA}$, $c = 4.424 \text{ \AA}$, (параметры ячейки в табл. 31).

На основании результатов РФА и фазовой диаграммы рений – рутении можно сделать вывод, что полученные образцы являются сплавами рения –

рутения, поскольку известно, что металлы образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения [2, 73].

Рентгенограммы образцов сплава/лигатуры из метилата и изопрпилата рения – рутения, полученные автоклавным способом представлены на рисунках 64 и 65 соответственно (табл. 32 и табл. 33).

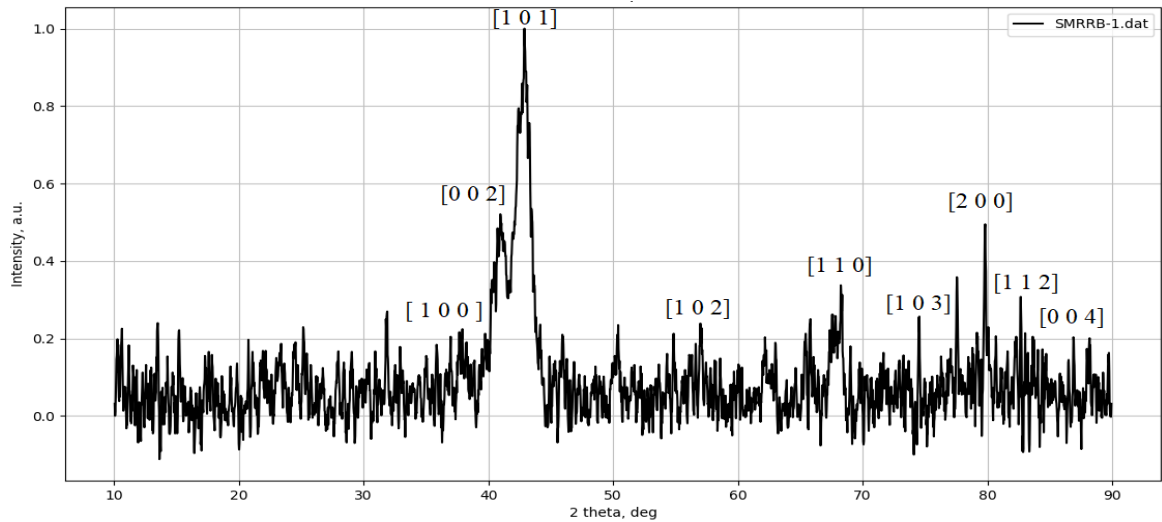


Рисунок 64. Рентгенограмма сплава полученного из метилата рения – рутения при 650°C в автоклаве (SMRR_B-1)

Таблица 32. Результаты индцирования рентгенограммы сплава полученного из метилата рения – рутения (SMRR_B-1)

Экспериментальные данные			COD Re _{0.9} Ru _{0.1} № 00-152-2831, P6 ₃ /mmc a = 2.753 Å, c = 4.432 Å			
Бреговский угол, 2θ°	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Бреговский угол, 2θ°	h	k	l
37.928	20.8	2.373	37.698	1	0	0
40.482	39.3	2.228	40.681	0	0	2
42.915	100.0	2.108	43.045	1	0	1
57.027	22.4	1.615	56.663	1	0	2
68.392	32.0	1.373	68.055	1	1	0
74.527	22.3	1.273	75.668	1	0	3
79.817	45.2	1.202	80.505	2	0	0
82.720	27.2	1.167	82.410	1	1	2
88.187	18.6	1.109	88.086	0	0	4

Образец, полученный из метилата рения – рутения – однофазный $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ со следующими параметрами $a = 2.745 \text{ \AA}$, $c = 4.428 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл.32).

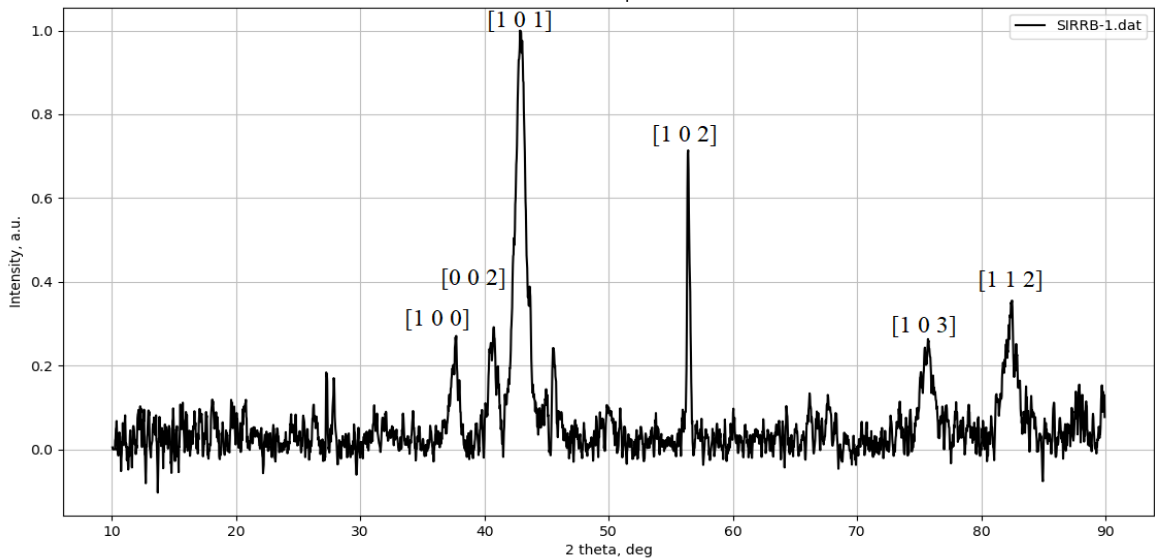


Рисунок 65. Рентгенограмма сплава полученного из изопропилата рения – рутения при 650°C в автоклаве (SIRRB-1)

Таблица 33. Результаты индицирования рентгенограммы сплава полученного из изопропилата рения – рутения (SIRRB-1)

Экспериментальные данные			COD $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ № 00-152-2831. P6 ₃ /mmc $a = 2.753 \text{ \AA}$. $c = 4.432 \text{ \AA}$		
Брегговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d , \AA	Брегговский угол, $2\theta^\circ$	h	k l
37.742	19.8	2.381	37.698	1	0 0
40.496	25.1	2.227	40.681	0	0 2
42.922	100.0	2.107	43.045	1	0 1
56.411	71.7	1.631	56.663	1	0 2
75.746	26.4	1.256	75.668	1	0 3
82.433	36.3	1.170	82.410	1	1 2

Полученный образец из изопропилата рения – рутения – однофазный $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ со следующими параметрами $a = 2.757 \text{ \AA}$, $c = 4.430 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл.33).

Изменение в начальных синтезах электропроводящей добавки, приводит к тому, что сплавы, полученные восстановлением метилата или изопропилата

рения – рутения в автоклаве приводит к образованию однофазного продукта $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$. На основании результатов РФА и фазовой диаграммы рений – рутении сделан вывод, что полученные образцы являются сплавами рения – рутения.

Для образцов SMRR-2 и SMRR_B-1 (рис. 66), SIRR-2 и SIRR_B-1 (рис. 67) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. Во всех случаях, когда в исходном соединении присутствовал хлорид лития, помимо металлической фазы обнаружили перренат лития.

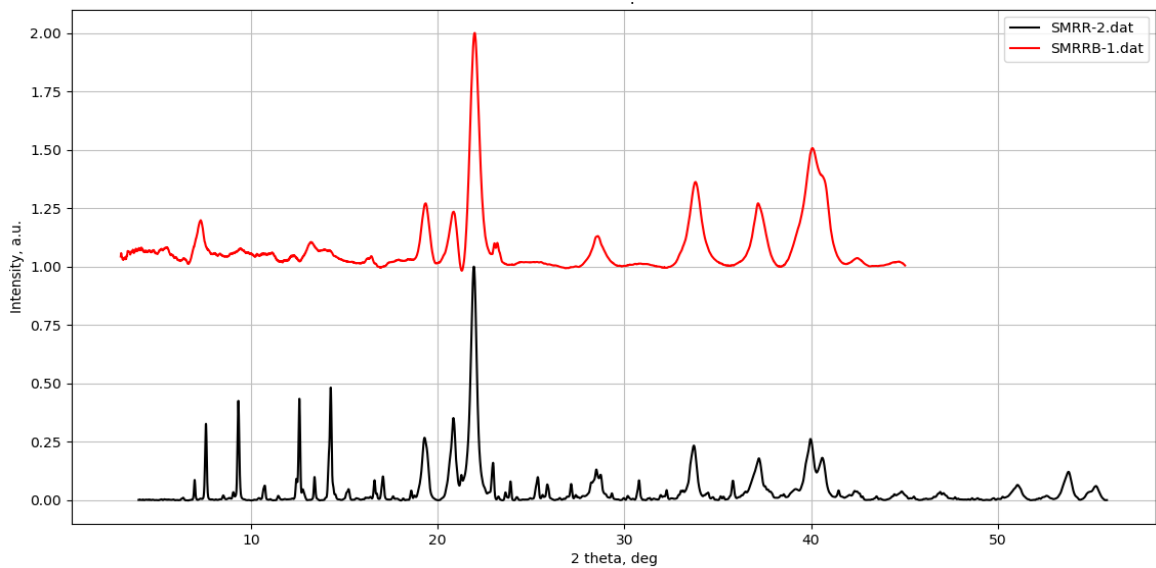


Рисунок 66. Рентгенограммы сплавов полученных из метилатов рения – рутения с различными электропроводящими добавками (верхний - SMRR_B-1, нижний - SMRR-2)

Из результатов видно, что в обоих случаях основанная фаза - $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$. Для основной фазы посчитаны параметры для $a = 2.767 \text{ \AA}$, $c = 4.438 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 30) и для SMRR_B-1: $a = 2.755 \text{ \AA}$, $c = 4.439 \text{ \AA}$ (параметры ячейки табл. 32).

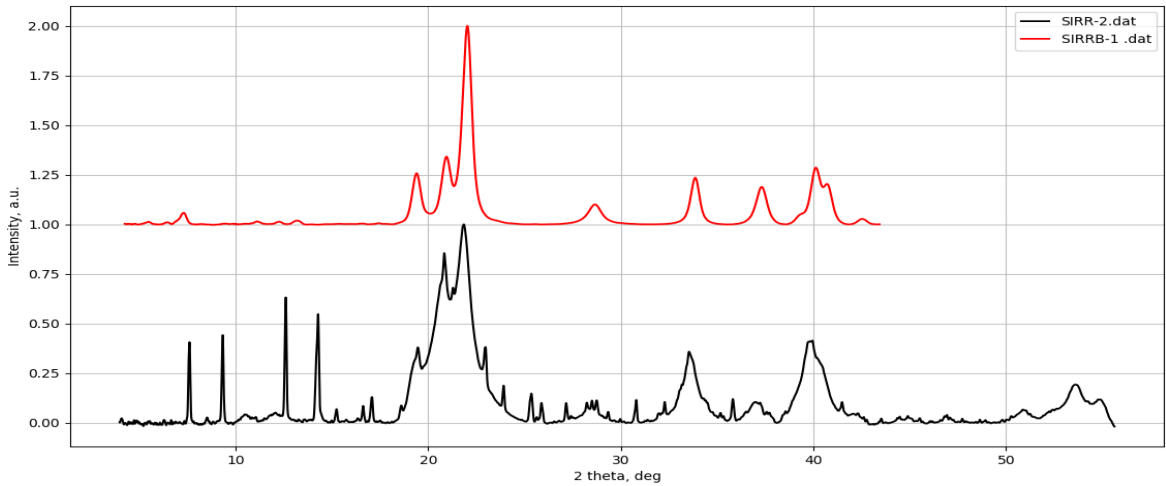


Рисунок 67. Рентгенограммы сплавов полученных из изопропилатов рения – рутения с различными электропроводящими добавками (верхний - SIRR_B-1, нижний - SIRR-2)

Из результатов видно, что в обоих случаях основанная фаза - $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$. Для основной фазы посчитаны параметры для SIRR-2: $a = 2.779 \text{ \AA}$, $c = 4.439 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 31) и для SIRR_B-1: $a = 2.754 \text{ \AA}$, $c = 4.424 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 30).

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 – никеля, полученных при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ (рис. 68 и рис. 69). В результате процесса восстановления получить однофазный образец не удалось.

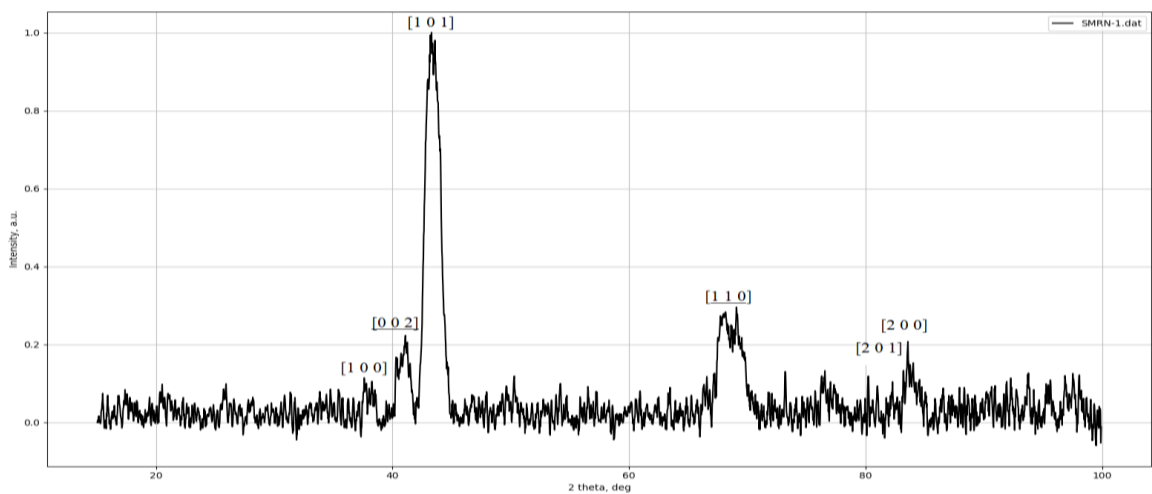


Рисунок 68. Рентгенограмма сплава полученного из метилата рения – никеля при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ (SMRN-1)

Образец, полученный из метилата рения – никеля – двухфазный: первая фаза – Re со следующими параметрами $a = 2.752 \text{ \AA}$, $c = 4.427 \text{ \AA}$ (номер карточки 05-0702, $R6_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.760 \text{ \AA}$, $c = 4.458 \text{ \AA}$), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.660 \text{ \AA}$, $c = 4.336 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-901-3007, $R6_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.662 \text{ \AA}$, $c = 4.321 \text{ \AA}$).

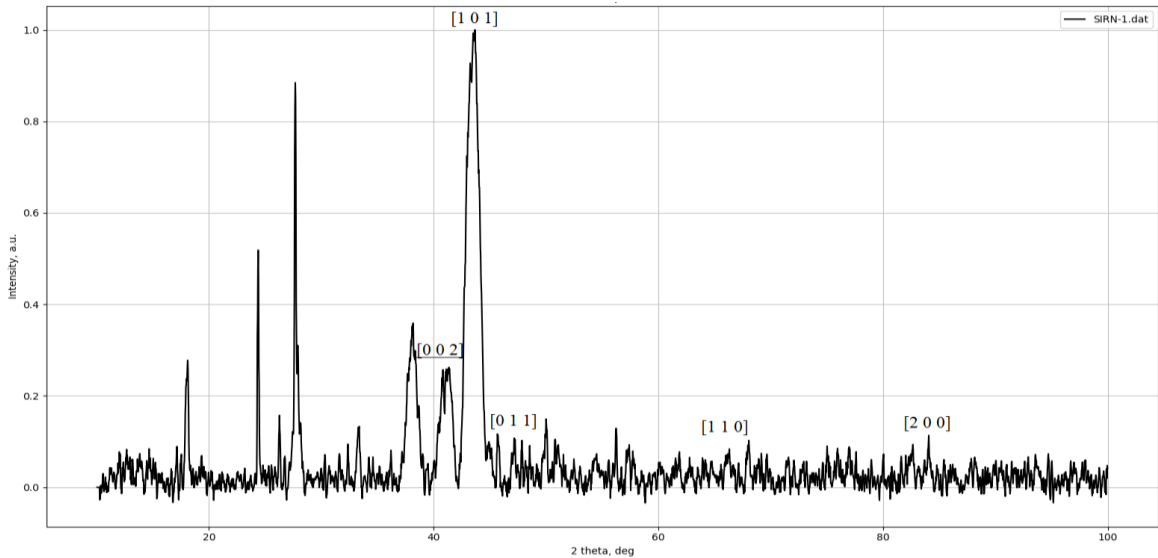


Рисунок 69. Рентгенограмма сплава полученного из изопропилата рения – никеля при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ (SIRN-1)

Полученный продукт из изопропилата рения – никеля – трехфазный. На рентгенограмме присутствуют отражение фазы $\text{LiReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со следующими параметрами $a = 5.679 \text{ \AA}$, $b = 10.789 \text{ \AA}$, $c = 7.468 \text{ \AA}$, $\beta = 102.71^\circ$ (номер карточки 52-1579, $P2_1/a$, параметры ячейки: $a = 5.671 \text{ \AA}$, $b = 10,77\text{\AA}$, $c = 7.475 \text{ \AA}$, $\beta = 102.45^\circ$), фазы – Ni со следующими параметрами $a = 2.660 \text{ \AA}$, $c = 4.391 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-901-3007, $R6_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.662 \text{ \AA}$, $c = 4.321 \text{ \AA}$), фазы - Re со следующими параметрами $a = 2.756 \text{ \AA}$, $c = 4.423 \text{ \AA}$ (номер карточки 05-0702, $R6_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.760 \text{ \AA}$, $c = 4.458 \text{ \AA}$).

В базах данных найти информацию, о фазах ReNi не удалось, но на основании фазовой диаграммы рений – никель и результатов РФА сделан вывод, что полученные образцы являются сплавами рения – никель, поскольку из Т-Х диаграммы видно, что существует область твердых растворов [75, 76].

Образцы сплава/лигатуры, полученные после восстановления в токе водорода из метилата и изопропилата рения – никеля при 650°C в автоклаве,

являются рентгеноаморфным. На полученных рентгенограммах наблюдается гало в области основных пиков, что является свидетельством начала образования металлической фазы.

Образцы SMRN-1 и SMRN_B-1 (рис. 70), SIRN-1 и SIRN_B-1 (рис. 71) исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения.

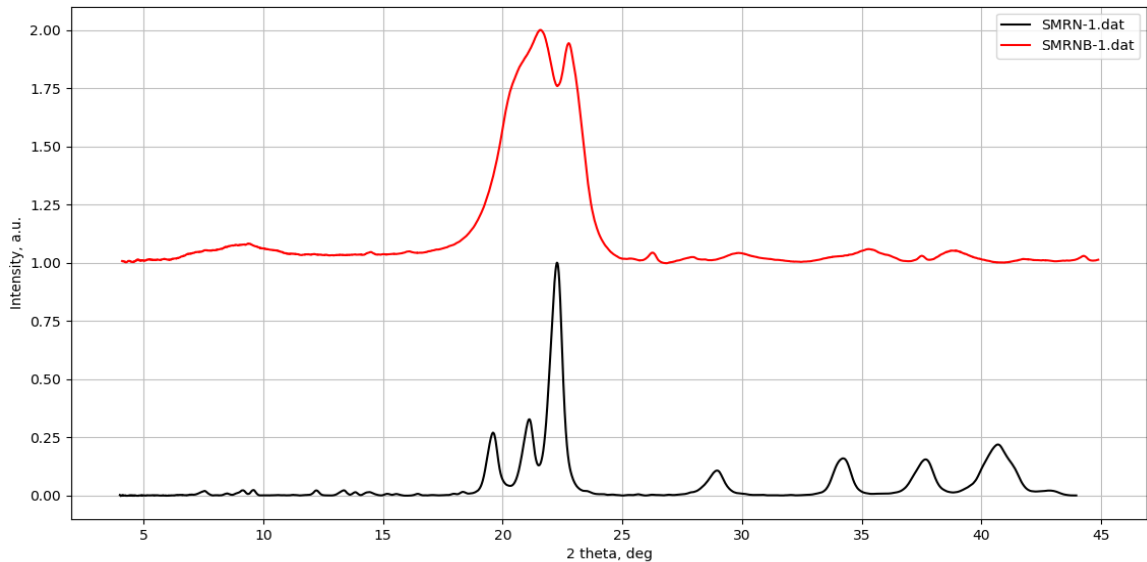


Рисунок 70. Рентгенограмма сплавов полученных из метилатов рения – никеля с различными электропроводящими добавками (верхний - SMRN_B-1, нижний - SMRN-1)

Из полученных результатов видно, что SMRN-1 представляет собой двухфазный образец: первая фаза – Re со следующими параметрами $a = 2.737 \text{ \AA}$, $c = 4.402 \text{ \AA}$ (номер карточки 05-0702, $R\bar{6}_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.760 \text{ \AA}$, $c = 4.458 \text{ \AA}$), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.674 \text{ \AA}$, $c = 4.340 \text{ \AA}$ (номер карточки 45-1027, $R\bar{6}_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.651 \text{ \AA}$, $c = 4.343 \text{ \AA}$). В случае со сплавом, полученным в автоклаве в синхротронном излучении образец рентгенаморфен. В области углов $2\theta \sim 18-25^\circ$ имеются отражения принадлежащей металлической фазе.

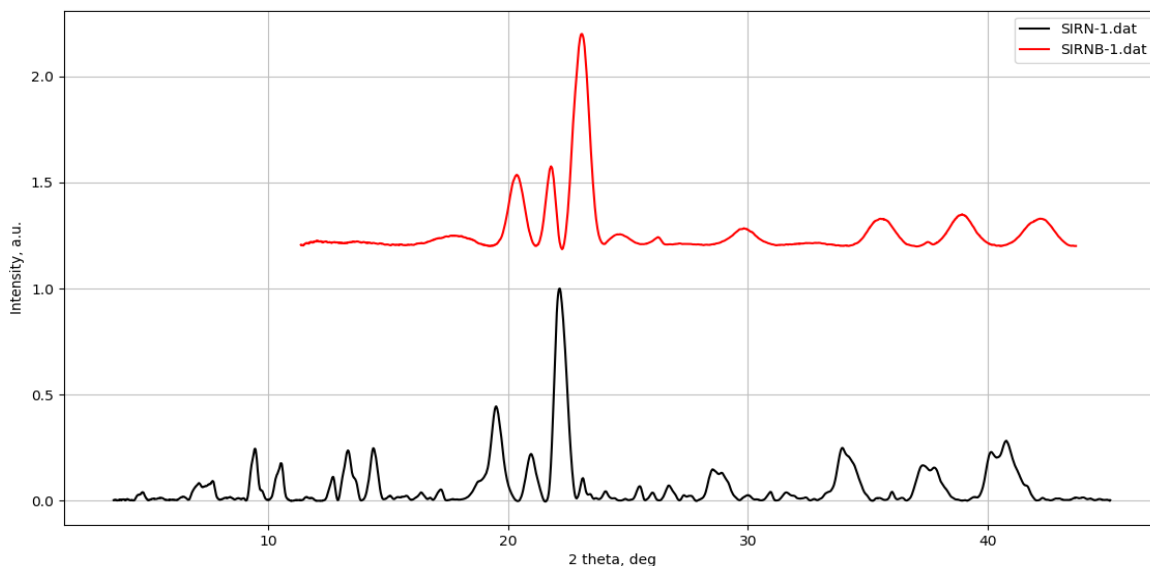


Рисунок 71. Рентгенограмма сплавов полученных из изопрпилатов рения – никеля различными электропроводящими добавками (верхний - $SIRN_B-1$, нижний - $SIRN-1$)

Из полученных результатов видно, что $SIRN-1$ неоднородный. Первая фаза – Re со следующими параметрами $a = 2.751 \text{ \AA}$, $c = 4.438 \text{ \AA}$ (номер карточки 05-0702, $R6_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.760 \text{ \AA}$, $c = 4.458 \text{ \AA}$), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.553 \text{ \AA}$, $c = 4.671 \text{ \AA}$ (номер карточки 45-1027, $R6_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.651 \text{ \AA}$, $c = 4.343 \text{ \AA}$), третья фаза - $LiReO_4$. В случае со сплавом, полученным в автоклаве, в синхротронном излучении образец рентгенаморфен, но содержит более выраженную металлическую фазу в области основных пиков в отличие от сплава, полученного из метилата рения – никеля.

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

Рентгенограммы образцов сплава/лигатуры из метилата и изопрпилата рения – никеля – рутения, полученных при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ (рис. 72 и рис. 73), (табл. 34 и табл. 35). В результате процесса восстановления получить однофазные образцы не удалось.

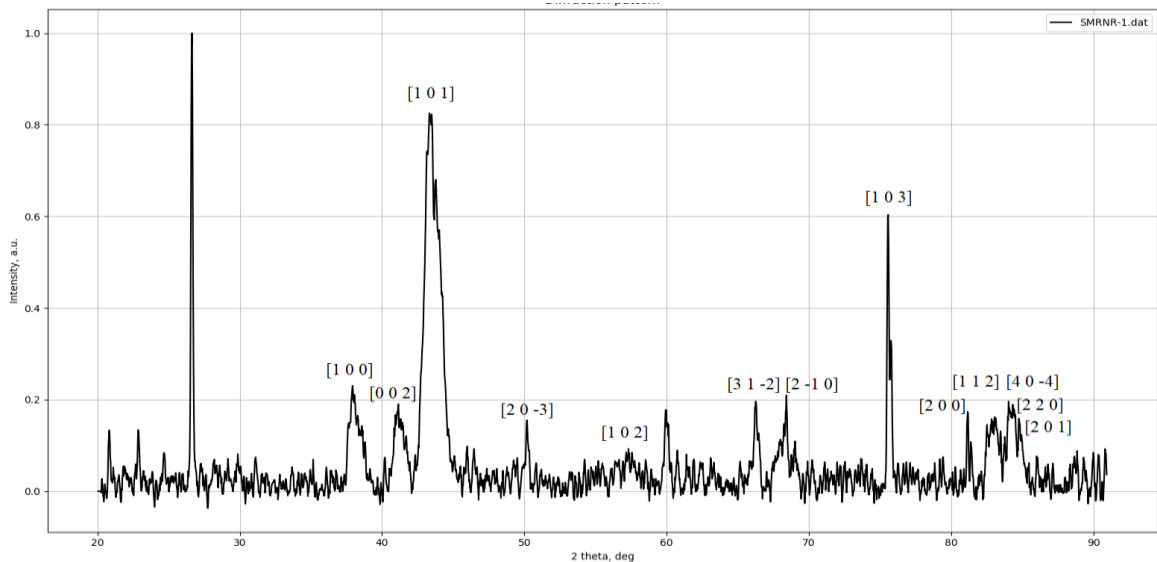


Рисунок 72. Рентгенограмма сплава/лигатуры полученного из метилата рения – никеля – рутения при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ (SMRNR-1)

Образец, полученный из метилата рения – никеля – рутения – трехфазный: первая фаза – $\text{LiReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вторая фаза – $\text{Re}_{0.54}\text{Ru}_{0.46}$ со следующими параметрами $a = 2.735 \text{ \AA}$, $c = 4.384 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 34), третья фаза – NiO_2 со следующими параметрами $a = 4.891 \text{ \AA}$, $b = 2.813 \text{ \AA}$, $c = 5.575 \text{ \AA}$, $\beta = 125.99^\circ$ (параметры ячейки в табл. 34).

Сведений о фазовых равновесиях в тройной системе 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. Наличие фазы NiO_2 установлена по данным базы PDF 2 номер карточки № 89-8397. Эти данные вызывают настороженность: степень окисления 4^+ не характерна для никеля. С учетом указанных соображений можно полагать, что получена лигатура. Эти соображения справедливы и для образцов SMRNR_B-1, SIRNR-1 и SIRNR_B-1

Таблица 34. Результаты индирования рентгенограммы сплава/лигатуры полученного (ой) из метилата рения – никеля – рутения (SMRNR-1)

Экспериментальные данные			COD Re _{0.54} Ru _{0.46} № 00-152-2831, P ₆₃ /mmc a = 2.737 Å, c = 4.361 Å PDF2 NiO ₂ № 89-8397, C2/m a = 4.875 Å, b = 2.814 Å, c = 5.582 Å, β = 125.83°				
Брегговский угол, 2θ°	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Пик	Брегговский угол, 2θ°	h	k	l
37.931	25.3	2.372	ReRu	37.923	1	0	0
41.116	20.2	2.195	ReRu	41.378	0	0	2
43.399	94.6	2.085	ReRu	43.412	1	0	1
50.191	15.7	1.817	NiO ₂	50.151	2	0	-3
57.358	8.7	1.608	ReRu	57.369	1	0	2
66.259	21.4	1.411	NiO ₂	66.370	3	1	-2
68.401	20.6	1.3715	ReRu	68.503	2	-1	0
75.563	61.1	1.2584	ReRu	75.671	1	0	3
81.231	13.5	1.1850	ReRu	81.062	2	0	0
82.731	17.0	1.1666	ReRu	82.414	1	1	2
84.079	20.6	1.1513	NiO ₂	84.231	4	0	-4
84.517	17.3	1.1471	NiO ₂	84.449	2	2	0
84.806	16.8	1.1435	ReRu	84.666	2	0	1

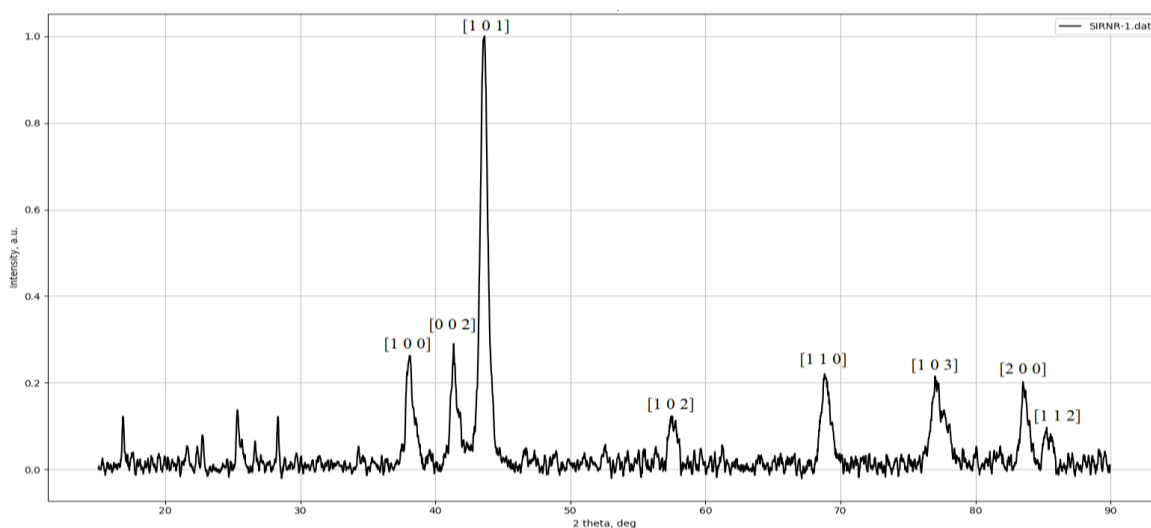


Рисунок 73. Рентгенограмма сплава/лигатуры полученного из изопрропилата рения – никеля – рутения при T = 600–650°C (SIRNR-1)

Таблица 35. Результаты индирования рентгенограммы сплава/лигатуры полученного (ой) из изопропилата рения – никеля – рутения (SIRNR-1)

Экспериментальные данные			COD $\text{Re}_{0.54}\text{Ru}_{0.46}$ № 00-152-2831, $\text{P6}_3/\text{mmc}$ $a = 2.737 \text{ \AA}$, $c = 4.361 \text{ \AA}$ PDF 2 Ni № 45-1027, $\text{P6}_3/\text{mmc}$ $a = 2.651 \text{ \AA}$, $c = 4.343 \text{ \AA}$				
Брегговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Пик	Брегговский угол, $2\theta^\circ$	h	k	l
38.091	25.7	2.3625	ReRu	37.923	1	0	0
41.365	26.4	2.1828	Ni	41.530	0	0	2
43.604	100	2.0757	ReRu	43.412	1	0	1
57.482	11.5	1.6033	ReRu	57.369	1	0	2
68.851	21.5	1.3637	ReRu	68.503	1	1	0
77.589	13.0	1.2305	Ni	78.000	1	0	3
83.555	19.0	1.1571	Ni	84.240	2	0	0
85.230	8.4	1.1386	Ni	85.790	1	1	2

Полученный образец из изопропилата рения – никеля – рутения – трехфазный: $\text{LiReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вторая фаза – $\text{Re}_{0.54}\text{Ru}_{0.46}$ со следующими параметрами $a = 2.735 \text{ \AA}$, $c = 4.384 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 35), третья фаза - Ni со следующими параметрами $a = 2.672 \text{ \AA}$, $c = 4.360 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 35).

Рентгенограммы образцов сплава/лигатуры из метилата и изопропилата рения – никеля – рутения, полученных автоклавным способом (рис. 74 и рис. 75), (табл. 36 и табл. 37).

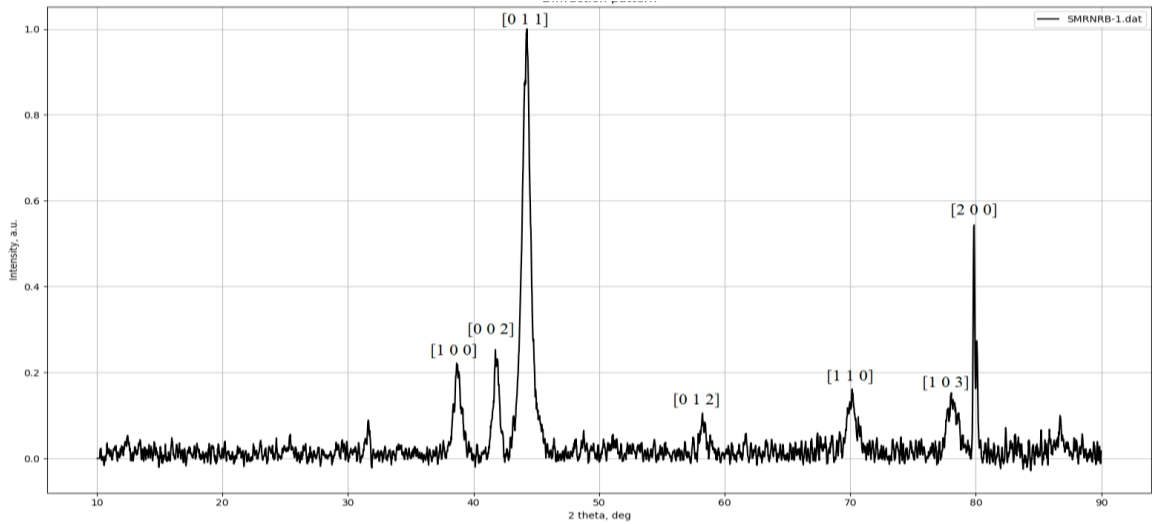


Рисунок 74. Рентгенограмма сплава/лигатуры полученного из метилата рения – никеля – рутения при 650°C в автоклаве (SMRNR_B-1)

Таблица 36. Результаты индирования рентгенограммы сплава/лигатуры полученного (ой) из метилата рения – никеля – рутения (SMRNR_B-1)

Экспериментальные данные			COD Re _{0,9} Ru _{0,1} № 00-152-2831, P6 ₃ /mmc a = 2.753 Å, c = 4.432 Å PDF 2 Ni № 45-1027, P6 ₃ /mmc a = 2.651 Å, c = 4.343 Å				
Брегговский угол, 2θ°	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Пик	Брегговский угол, 2θ°	h	k	l
38.685	21.7	2.328	ReRu	37.698	1	0	0
39.104	11.9	2.303	Ni	39.100	0	1	0
41.850	22.6	2.157	Ni	41.530	0	0	2
43.193	9.5	2.095	ReRu	43.045	1	0	1
44.244	100.0	2.047	Ni	44.520	0	1	1
58.229	9.5	1.585	Ni	58.420	0	1	2
70.143	16.2	1.341	Ni	70.890	1	1	0
78.023	14.7	1.225	Ni	78.000	1	0	3
79.854	48.6	1.201	ReRu	80.505	2	0	0
82.384	5.4	1.171	ReRu	82.410	1	1	2

Изменение в начальных синтезах электропроводящей добавки, приводит к тому, что на рентгенограммах сплавов/лигатур, полученных автоклавным восстановлением из метилата или изопропилата рения – никеля – рутения, обнаружены отражения для двух фаз. Образец, полученный из метилата рения –

никеля – рутения при 650°C в автоклаве – двухфазный: первая фаза $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ со следующими параметрами $a = 2.773 \text{ \AA}$, $c = 4.664 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 36), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.886 \text{ \AA}$ $c = 4.193 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 36).

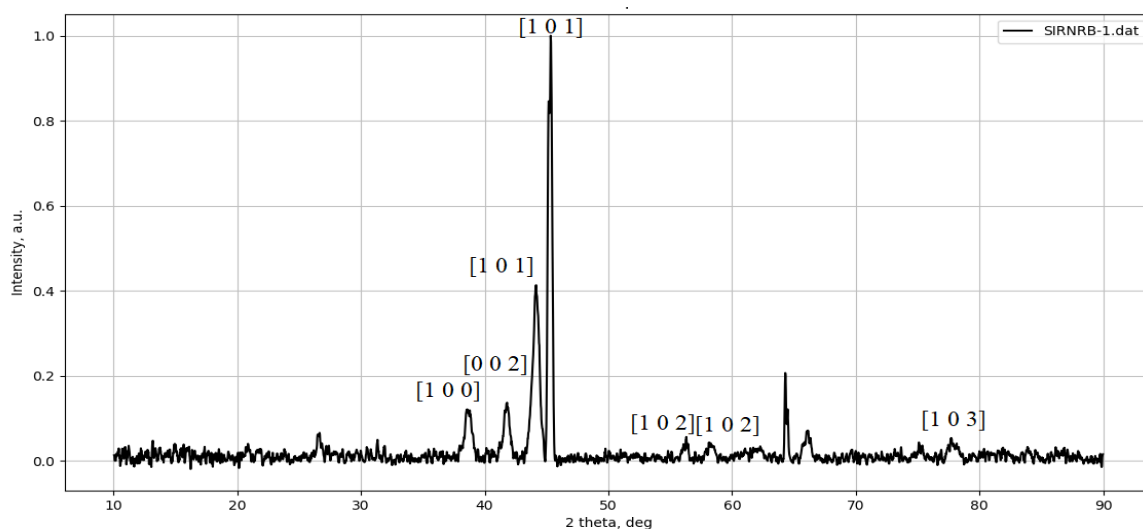


Рисунок 75. Рентгенограмма сплава/лигатуры полученного из изопропилата рения – никеля – рутения при 650°C в автоклаве (SIRNR_B-1)

Таблица 37. Результаты индцирования рентгенограммы сплава/лигатуры полученного (ой) из изопропилата рения – никеля – рутения (SIRNR_B-1)

Экспериментальные данные			COD $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ № 00-152-2831, P6 ₃ /mmc $a = 2.753 \text{ \AA}$, $c = 4.432 \text{ \AA}$ COD, Ni № 00-901-3007, P6 ₃ /mmc $a = 2.622 \text{ \AA}$, $c = 4.321 \text{ \AA}$				
Брегговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, A	Пик	Брегговский угол, $2\theta^\circ$	h	k	l
38.596	12.2	2.333	ReRu	37.698	1	0	0
41.800	13.6	2.161	Ni	41.774	0	0	2
44.152	42.7	2.051	ReRu	43.045	1	0	1
45.339	100.0	2.000	Ni	45.065	1	0	1
56.106	3.3	1.603	ReRu	56.631	1	0	2
58.294	3.2	1.583	Ni	58.961	1	0	2
77.729	4.6	1.229	ReRu	75.338	1	0	3

Полученный образец из изопропилата рения – никеля – рутения при 650°C в автоклаве – двухфазный: первая фаза $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ со следующими параметрами $a = 2.775 \text{ \AA}$, $c = 4.404 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 37), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.606 \text{ \AA}$, $c = 4.322 \text{ \AA}$ (параметры ячейки в табл. 37).

Для образцов SMRNR-1 и SMRNR_B-1 (рис. 76), SIRNR-1 и SIRNR_B-1 (рис.77) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения.

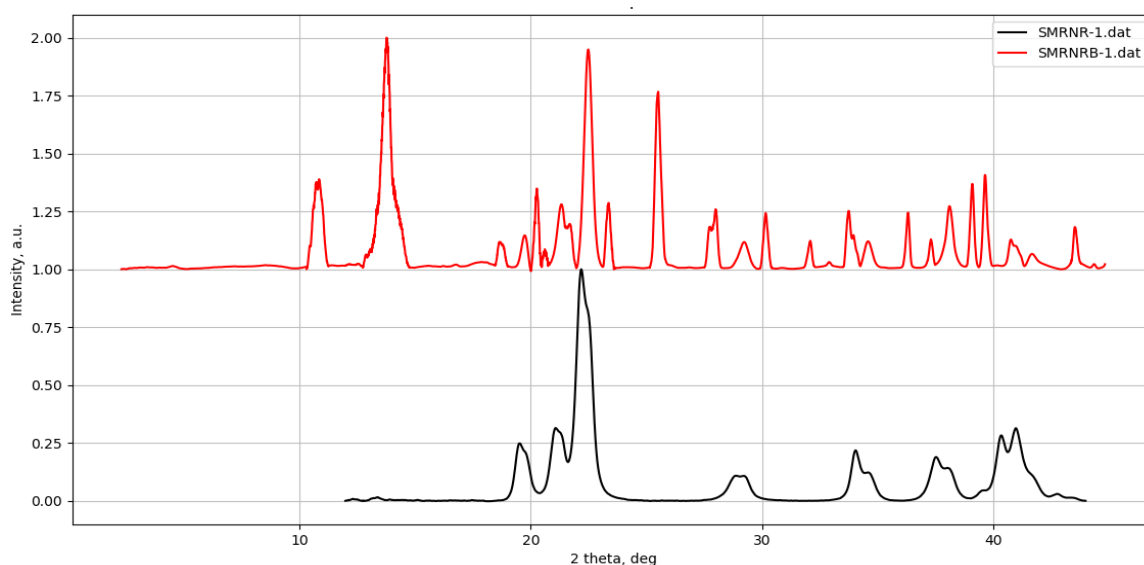


Рисунок 76. Рентгенограмма сплавов полученных из метилатов рения – никеля – рутения с различными электропроводящими добавками (верхний - SMRNR_B-1, нижний - SMRNR-1)

Из результатов видно, что в обоих случаях образцы неоднородные. Образец SMRNR-1: первая фаза – $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ со следующими параметрами: $a = 2.742 \text{ \AA}$, $c = 4.400 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-152-2831, $R\bar{6}_3/mmc$, параметры из базы: $a = 2.753 \text{ \AA}$, $c = 4.432 \text{ \AA}$), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.629 \text{ \AA}$, $c = 4.396 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-901-3007, $R\bar{6}_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.662 \text{ \AA}$, $c = 4.321 \text{ \AA}$). SMRNR_B-1: первая фаза – $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$ со следующими параметрами: $a = 2.765 \text{ \AA}$, $c = 4.593 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-152-2831, $R\bar{6}_3/mmc$, параметры из базы: $a = 2.753 \text{ \AA}$, $c = 4.432 \text{ \AA}$), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.642 \text{ \AA}$, $c = 4.337 \text{ \AA}$ (номер карточки 45-1027, $R\bar{6}_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.651 \text{ \AA}$, $c = 4.343 \text{ \AA}$). В образце присутствует третья фаза, природу которой установить не удалось.

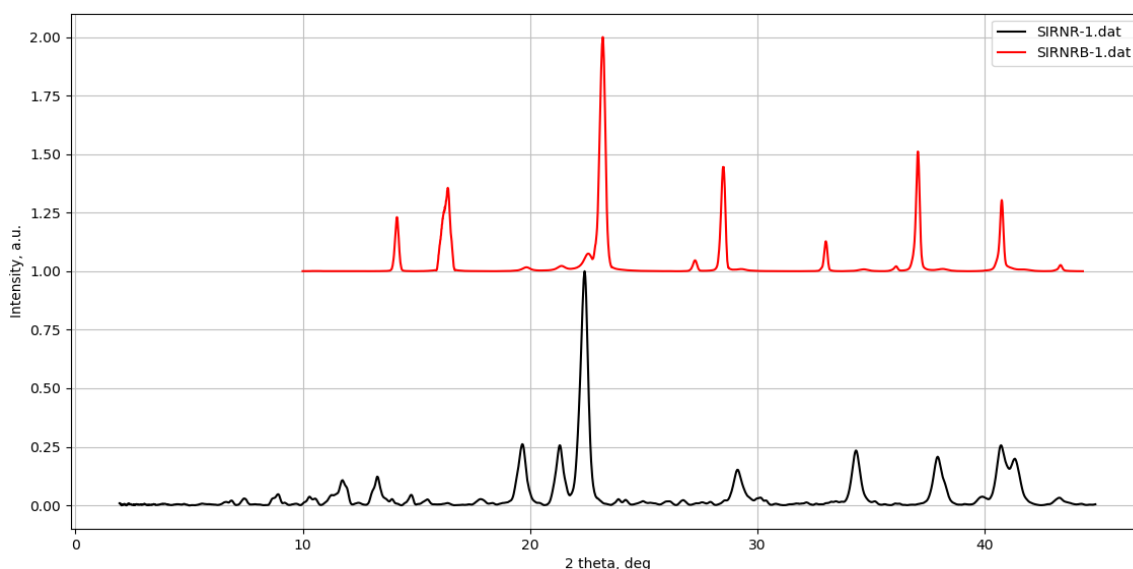


Рисунок 77. Рентгенограмма сплавов полученных из изопрпилатов рения – никеля – рутения с различными электропроводящими добавками (верхний - SIRNR_B-1, нижний - SIRNR-1)

Из результатов видно, что в обоих случаях образцы неоднородные. Образец SIRNR-1: первая фаза – $\text{Re}_{0.54}\text{Ru}_{0.46}$ со следующими параметрами: $a = 2.736 \text{ \AA}$, $c = 4.316 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-152-2831, $P6_3/mmc$, параметры из базы: $a = 2.737 \text{ \AA}$, $c = 4.360 \text{ \AA}$), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.646 \text{ \AA}$, $c = 4.377 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-901-3007, $P6_3/mmc$, параметры ячейки: $a = 2.662 \text{ \AA}$, $c = 4.321 \text{ \AA}$). SIRNR_B-1: первая фаза – $\text{Re}_{0.54}\text{Ru}_{0.46}$ со следующими параметрами: $a = 2.746 \text{ \AA}$, $c = 4.362 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-152-2831, $P6_3/mmc$, параметры из базы: $a = 2.737 \text{ \AA}$, $c = 4.360 \text{ \AA}$), вторая фаза – Ni со следующими параметрами $a = 2.620 \text{ \AA}$, $c = 4.342 \text{ \AA}$ (номер карточки 00-152-2831, $P6_3/mmc$, параметры из базы: $a = 2.737 \text{ \AA}$, $c = 4.360 \text{ \AA}$). В образце присутствует третья фаза, природу которой установить не удалось.

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 38 суммированы данные о рассчитанных параметрах по данным РФА и порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. Все рассчитанные параметры согласуются с параметрами из баз данных.

Таблица 38. Сравнительная таблица параметров решеток. Для всех исследованных образцов

Синтез	Параметры РФА, Å	Параметры XRPD, Å	Базы данных, Å Гексагональная (P6 ₃ /mmc) - Re _{0.9} Ru _{0.1} , Re, Ni, Re _{0.54} Ru _{0.46} . Моноклинная (C2/m) - NiO ₂
SMRR-2	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.755, c = 4.424	Re _{0.9} 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	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.779, c = 4.439	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.753, c = 4.432
SIRR _B -1	Re _{0.9} 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
SMRN-1	Re a = 2.752, c = 4.427 Ni a = 2.660, c = 4.336	Re a = 2.737, c = 4.402 Ni a = 2.674, c = 4.340	Re a = 2.760, c = 4.458 Ni (РФА) a = 2.662, c = 4.321 Ni a = 2.651, c = 4.343

Таблица 38. Продолжение

Синтез	Параметры РФА, Å	Параметры XPRD, Å	Базы данных, Å
SIRN-1	Re a = 2.756, c = 4.423	Re a = 2.751, c = 4.438	Re a = 2.760, c = 4.458
	Ni a = 2.660, c = 4.391	Ni a = 2.553, c = 4.671	Ni a = 2.662, c = 4.321
SMRNR-1	Re _{0.54} Ru _{0.46} a = 2.735, c = 4.384	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.742, c = 4.400	Re _{0.54} Ru _{0.46} (РФА) a = 2.737, c = 4.361
	NiO ₂ a = 4.891, b = 2.813, c = 5.575, β = 125.99°	Ni a = 2.629, c = 4.396	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.753, c = 4.432 NiO ₂ a = 4.875, b = 2.814, c = 5.582, β = 125.83°
SMRNR _B -1	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.773, c = 4.664	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.765, c = 4.593	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.753, c = 4.432
	Ni a = 2.886, c = 4.193	Ni a = 2.642, c = 4.337	Ni a = 2.651, c = 4.343
SIRNR-1	Re _{0.54} Ru _{0.46} a = 2.727, c = 4.365	Re _{0.54} Ru _{0.46} a = 2.736, c = 4.316	Re _{0.54} Ru _{0.46} a = 2.737, c = 4.361
	Ni a = 2.672, c = 4.360	Ni a = 2.646, c = 4.377	Ni (РФА) a = 2.651, c = 4.343 Ni a = 2.662, c = 4.321
SIRNR _B -1	Re _{0.9} Ru _{0.1} a = 2.775, c = 4.404	Re _{0.54} Ru _{0.46} a = 2.746, c = 4.362	Re _{0.9} Ru _{0.1} (РФА) a = 2.753, c = 4.432
	Ni a = 2.606, c = 4.322	Ni a = 2.620, c = 4.342	Re _{0.54} Ru _{0.46} a = 2.737, c = 4.361 Ni a = 2.662, c = 4.321

2.7.2. Обсуждение результатов

1. Впервые низкотемпературным восстановлением в атмосфере водорода получены сплавы рений – рутений с использованием биметаллических алкоксосоединений в качестве прекурсоров. Продукты термического восстановления охарактеризованы с помощью РФА, и показано, что продуктами восстановления являются сплавы рений – рутений.

2. Показано, что восстановление биметаллических Re – Ni алкоксидов в водороде при 650°C позволяет получать сплав никеля с рением.

3. Восстановление триметаллических производных при температуре 650°C и скорости подачи водорода 4 л/час ведет к получению материалов, содержащих, помимо металлических, и оксидные фазы. Необходим избыток водорода, подаваемого в систему для получения металлических фаз. Это открывает путь к получению материалов с востребованным комплексом потребительских свойств.

4. Проведено восстановление в атмосфере водорода в автоклаве при температуре 650°C и 5 атм водорода, получены сплавы рения – рутения, рения– никеля и фаз содержащие в своем составе фазы ReRu и Ni.

5. Установлено влияние электропроводящей добавки на состав получаемого сплава/лигатуры. В тех случаях, когда исходные предшественники получали в присутствии LiCl одной из образующихся фаз в конечном продукте был LiReO₄. В случае с тетрабутиламмоний бромидом не наблюдалось побочных фаз.

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;

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

3. Впервые получены катализаторы $Re-Ru/Al_2O_3$ 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 $Re - Ru/Al_2O_3$ 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. Выявлено, что катализатор $Re - Ru/Al_2O_3$, полученный из изопропилата превосходит катализатор $Re - Ru/Al_2O_3$, полученный из метилата. Установлено, что катализаторы $Re - Ru/Al_2O_3$, полученные из изопропилата и метилата, дают выход углеводородов на 11.21 мас.% больше по сравнению с $Ta - Re/Al_2O_3$ и на 13.17 мас.% больше по сравнению с $Re - W/Al_2O_3$ катализаторами;

4. Впервые низкотемпературным восстановлением в атмосфере водорода получены сплавы $Re-Ru$ с использованием биметаллических алкоксосоединений в качестве прекурсора. 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 алкоксипроизводных в атмосфере водорода в автоклаве при 650°C и 5 атм водорода. Получены сплавы рения – рутения, рения – никеля и соединения, содержащие в своем составе фазы ReRu и Ni;

5. Установлено влияние электропроводящей добавки на конечный состав получаемого сплава/лигатуры. В тех случаях, когда исходные предшественники получали в присутствии LiCl, одной из образующихся фаз в конечном продукте был LiReO₄. В случае с тетрабутиламмоний бромидом не наблюдалось побочных фаз. Установлено, 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.

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 «Структурное материаловедение» 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ряшенцева, М.А. Рений и его соединения в гетерогенном катализе / М.А. Ряшенцева, Х.М. Миначев. – М.: «Наука», 1983. – 248 с.
2. Савицкий, Е.М. Сплавы рения / Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина, А.М. Поварова. – М.: «Наука», 1965. – 335 с.
3. Савицкий, Е.М. Тугоплавкие металлы и сплавы/ Е.М. Савицкий, К.Б. Поварова, Г. Йенн, Г. Хёрц, П.В. Макаров, Е.В. Оттенберг под ред. Г.С. Бурханова, Ю.В. Ефимова. – М.: «Металлургия», 1986. – 352 с.
4. Савицкий, Е.М. Редкие металлы и сплавы: Физико-химический анализ и металловедение / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. – М.: «Наука», 1980. – 255 с.
5. Палант, А.А. Технология рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. – Л.: ООО «Галлея-Принт», 2015. – 329 с.
6. Shcheglov, P.A. The electrochemical synthesis and X-ray single crystal of $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ – a new Rhenium (V,VI) cluster with an unprecedented arrangement of metal – metal bonds / P.A. Shcheglov, D.V. Drobot, G.A Seisenbaeva, V.G. Kessler // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2001. – V. 4. – № 5. – P.227 - 229.
7. Дробот, Д.В. Оксоалкоксокомплексы рения – прекурсоры для получения неорганических материалов / Д.В. Дробот, П.А. Щеглов, Г.А. Сейсенбаева, В.Г. Кесслер // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. – 2002. – No 6. – С. 32 - 37.
8. Ermakov, A.I. Electronic structures and properties of the rhenium alkoxo derivatives $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$, $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, and $\text{ReMoO}_2(\text{OMe})_7$ / A.I. Ermakov, V.V. Belousov, D.V. Drobot, P.A. Shcheglov // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2006. – T. 32. – №10. – С. 701 - 706.
9. Nikonova, O.A. Electrochemical Synthesis, Structural Characterization, and Decomposition of Rhenium Oxoethoxide, $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$. 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. – V. 47 – № 4. – P. 1295 - 1300.

10. Nikonova, O.A. Alkoxide complexes of rhenium - precursors of nanomaterials: doctoral thesis Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala / Nikonova O.A. – Uppsala, 2011. – 80 p.
11. Drobot, D.V. Soft chemistry methods appear as an effective way for production of superdispersive (nano-sized) materials based on Re and d-elements of V-VIII groups / D.V. Drobot, O.V. Chernyshova, O.S. Kriyzhovets, K.A. Smirnova, I.V. Masilin, O.V. Petrakova, A.V. Shevelkov, M.V. Tsodikov, A.V. Chistyakov, E.G. Il'in // From 7-th International symposium on technetium and rhenium - science and utilization. Book of abstracts. – 2011. – P. 44 – 52.
12. Reedijk, Jan. Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications / Jan.Reedijk, Kenneth Poeppelmeier. – Amsterdam: «Elsevier», 2013. – P. 455 - 470.
13. Моисеев, И.И. Энергетика России. Проблемы и перспективы / И.И. Моисеев, Н.А. Платэ, С.Д. Варфоломеев. – М.: «РАН», – 2006. – С. 48 - 60.
14. Родионов, Ю.М. Перспективы применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе / Ю.М. Родионов, Е.М. Слюсаренко, В.В. Лунин // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 9. – С. 865 - 879.
15. Туревская, Е.П. Использование алколюатов металлов для получения оксидных материалов / Е.П. Туревская, М.И. Яновская, Н.Я. Турова // Неорганические материалы. – 2000. – Т 36. – № 3. – С. 330 - 341.
16. Воротилов, К.А. Сегнетоэлектрические пленки титаната бария-стронция: микроструктура и электрофизические свойства / К.А. Воротилов, Л.С. Коханчик, А.С. Сигов // Микросистемная техника. – 2002. – № 6. – С. 2 - 7.
17. Стрельникова, И.Е. Получение высокочистого форстерита методом алкоксотехнологии / И.Е. Стрельникова, Е.Е. Гринберг, А.В. Беляков, Ю.В. Ивлева, Ю.И. Левин, С.В. Иванов, Е.В. Жариков // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т.7. – № S2. – P. 97 - 100.
18. Turova, N.Ya. The Chemistry of Metal Alkoxides / N.Ya. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler. – «Springer». – 2014. – 584 p.

19. Щеглов П.А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксoproизводные рения (синтез, свойства и применение): дис. ...канд. хим. наук.: 05.17.02 / Щеглов Павел Александрович. – М., 2002. – 198 с.
20. Brinker, C.J. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – Academic Press., 1990. – 462 p.
21. Коровин, С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В трех книгах. Книга II. Учебник для вузов. / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Федоров под ред. С.С.Коровина. – М.: «МИСИС», 1999. – 464с.
22. Turova N.Ya., Tantalum (V) alkoxides: electrochemical synthesis, mass-spectral investigation and oxoalkoxocomplexes / N.Ya. Turova, A.V. Korolev, D.E. Tchebukov, A.I. Belocon, A.I. Yanovsky, Yu.I. Struchkov // Polyhedron.– 1996. – Vol. 15. – № 21. – P. 3869 - 3880.
23. Щеглов, П.А. Алкоксoproизводные рения / П.А. Щеглов, Д.В. Дробот // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – № 10. – С. 2177 - 2188.
24. Ringel, C. Zur Koordinationschemie des Rhenium (VII). IV. t-Butylperrhenat / C. Ringel, G. Boden // Z. für anorganische und allgemeine Chemie. – 1972. – Bd. 393. – Hf. 1. – S. 65 - 73.
25. McCarron III, E.M. Oxy-methoxy compounds of hexavalent molybdenum / E.M. McCarron III, R.H. Staley, A.W. Sleight // Inorganic Chemistry. – 1984. – Vol. 23, – No. 8. – P. 1043 - 1045.
26. Johansson, A. Solution thermolysis approach to molybdenum(V) alkoxides: synthesis, solid state and solution structures of the bimetallic alkoxides of molybdenum (V) and niobium(V), tantalum(V) and tungsten(VI) / A. Johansson, M. Roman, G.A. Seisenbaeva, L. Kloo, Z. Szabo, V.G. Kessler // J. of the Chemical Society. Dalton Transactions. – 2000. – P. 387 - 394.
27. Chisholm, M.H. Reactions of metal–metal multiple bonds. 10. Reactions of $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ ($\text{M}\equiv\text{M}$) and $[\text{Mo}(\text{OR})_4]_x$ compounds with molecular oxygen. Preparation and characterization of oxo alkoxides of molybdenum: $\text{MoO}_2(\text{OR})_2$, $\text{MoO}_2(\text{OR})_2(\text{bpy})$, $\text{MoO}(\text{OR})_4$, $\text{Mo}_3\text{O}(\text{OR})_{10}$, $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OR})_4(\text{py})_4$, and $\text{Mo}_6\text{O}_{10}(\text{OR})_{12}$ / M.H. Chisholm, K.

- Folting, J.C. Huffman, C.C. Kirkpatrick // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – V. 23, – No. 8. – P. 1021 - 1037.
28. Turova, N.Ya. Metal oxoalkoxides. Synthesis, properties and structures / N.Ya. Turova // *Russian Chemical Reviews*. – V. 73. – № 11. – 2004. – P. 1041 - 1064.
29. Hoffman, D.M. Reversible alkoxide β -hydrogen elimination in a homoleptic rhenium alkoxide complex. Synthesis of $\text{Re}_3(\mu\text{-O-i-Pr})_3(\text{O-i-Pr})_6$ / D.M. Hoffman, D. Lappas, D.A. Wierda // *J. of the American Chemical Society*. – 1989. – V. 111. – No. 4. – P. 1531-1533.
30. Hoffman, D.M. Investigation of an alkoxide β -hydrogen elimination equilibrium and isolation of rhenium (III) alkoxo-hydride clusters / D.M. Hoffman, D. Lappas, D.A. Wierda // *J. of the American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – No. 23. – P. 10538 - 10544.
31. Nikonova, O.A. Synthesis and X-ray Single Crystal Study of Niobium and Tantalum Oxo-ethoxo-perrhenates, $\text{M}_4^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OEt})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ / O.A. Nikonova, V.G. Kessler, D.V. Drobot, P.A. Shcheglov, G.A. Seisenbaeva // *Polyhedron*. – 2007. – V. 26. – P. 862 – 866.
32. Патент № 2227788 Российская Федерация, МПК7 C01 G33/00, 35/00, 47/00, C07 F19/00. Способ получения оксометилатных комплексов рения, ниобия и/или тантала / Щеглов П.А., Дробот Д.В., Сейсенбаева Г.А., Кесслер В.Г.; заявитель и патентообладатель Московская государственная академия тонких химических технологии им. М.В. Ломоносова – Приоритет от 21 мая 2002 г. Оpubл. 27.04.2004 в Бюл. № 12.
33. Nikonova, O.A. Substitution features in the isomorphous replacement series for metal-organic compounds $(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$, $x = 0,7, 0,5, 0,3$ – Single-source precursors of complex oxides with organized porosity / O.A. Nikonova, V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – V. 181. – P. 3294 - 3302.
34. Seisenbaeva, G.A. Homo- and hetero-metallic rhenium oxomethoxide complexes with a $\text{M}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OMe})_4$ planar core – a new family of metal alkoxides displaying a

- peculiar structural disorder. Preparation and X-ray single crystal study / G.A. Seisenbaeva, A.V. Shevelkov, J. Tegenfeldt, L. Kloo, D.V. Drobot, V.G. Kessler // *J. of the Chemical Society. Dalton Transactions.* – 2001. – No. 19. – P. 2762 - 2768.
35. Кесслер, В.Г. Электрохимический синтез и физико-химические свойства оксометилата рения(V) $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ / В.Г. Кесслер, А.В. Шевельков, Г.В. Хворых, Г.А. Сейсенбаева, Н.Я. Турова, Д.В. Дробот // *Ж. неорган. химии.* – 1995. – Т. 40. – № 9. – С. 1477 - 1479.
36. Шрейдер, В.А. Прямой электрохимический синтез алкоксиатов металлов / Е.П. Туревская, Н.И. Козлова, Н.Я. Турова // *Известия АН СССР. Сер. химическая.* – 1981. – № 8. – С. 1687 - 1692.
37. Shreider, V.A. Direct electrochemical synthesis of metal alkoxides / V.A. Shreider, E.P. Turevskaya, N.I. Koslova, N.Ya. Turova // *Inorganica Chimica Acta.* – 1981. – V. 53. – No. 2. – P. 73 - 76.
38. Kessler, V. G. Synthesis, crystal, molecular and electronic structure of a novel heterobinuclear alkoxide cluster $[(\text{MeO})_2\text{ReO}(\mu\text{-OMe})_3\text{MoO}(\text{OMe})_2]$ / V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, A.V. Shevelkov, G.V. Khvorykh // *J. of the Chemical Society. Chemical Communications.* – 1995. – No. 17. – P. 1779 - 1780.
39. Дробот, Д.В. Получение, структура и свойства наноматериалов на основе редких элементов III-VII групп / Д.В. Дробот, П.А. Щеглов, Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева // *Неорганические материалы.* – 2007. – том 43. – № 5. – С. 565 – 573.
40. Seisenbaeva, G.A. Heterometallic alkoxide complexes of variable composition – a new way to ultrafine powders of metal alloys / G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, A.V. Shevelkov // *J. Sol-Gel Science and Technology.* – 2001. – V. 19. – No. 1. – P. 285 - 288.
41. Jacob, E. Metallhexamethoxide / Jacob, E. // *Angewandte Chemie.* – 1982. – Bd. 94. – Nr. 2. – S. 146 - 147
42. Bryan, J.C. The first homoleptic alkoxide dimers of rhenium (V) and tungsten (V). Stereochemical consequences of metal–metal bonding in edge-shared bioctahedra /

- J.C. Bryan, D.R. Wheeler, D.L. Clark, J.C. Huffman, A.P. Sattelberger // *J. of the American Chemical Society*. – 1991. – V. 113. – No. 8. – P. 3184 - 3186.
43. Edwards, P.G. Trioxorhenium (VII) alkoxides, di-isopropylamides, carboxylates and related compounds / P. Edwards, G. Wilkinson // *J. of the Chemical Society. Dalton Transactions*. – 1984. – No. 12. – P. 2695 - 2702.
44. Edwards, P.G. Improved syntheses of tetrachloro-oxorhenium (VI) and chlorotrioxorhenium (VII). Synthesis of alkoxo- and dialkylamido-rhenium compounds. The crystal and molecular structures of di- μ -methoxo-tetramethoxo- μ -oxo-dioxorhenium (VI) (Re – Re), bis[lithium pentaisopropoxo-oxorhenate (VI) – lithiumchloride–tetrahydrofuran(1/1/2)], and trans-tetraphenoxobis(trimethylphosphine)rhenium (IV) / P. Edwards, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik // *J. of the Chemical Society. Dalton Transactions*. – 1980. – No. 12. – P. 2467 - 2475.
45. Druce, J.G.F. Ethoxides and isopropoxides of manganese and rhenium / J.G.F. Druce // *J. of the Chemical Society*. – 1937. – P. 1407 - 1408.
46. Kessler, V.G. Soft chemistry route to rhenium-based materials / V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, D.V. Drobot // *Rhenium and Rhenium Alloys. Proceedings of the International Symposium*. – 1997. – P. 167 - 172.
47. Сейсенбаева, Г.А. Синтез и молекулярная структура биметаллического метилата рения и молибдена переменного состава $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$ ($0,2 \leq x \leq 1$) / Г.А. Сейсенбаева, А.В. Шевельков, В.Г. Кесслер, Н.Н. Беланишвили, Д.В. Дробот // *Ж. неорган. химии*. – 1999. – Т. 44. – № 3. – С. 383 - 390.
48. Брэдли, Д. Алкоголяты металлов / Д. Брэдли // *Успехи химии*. – 1978. – Т. 47. – № 4. – С. 638 - 678.
49. Cotton, F.A. Multiple bonds between metal atoms / F.A. Cotton, R.A. Walton – J. Wiley and Sons, New York-Chichester. – 1982. – 466 p.
50. Chisholm M.H. Metal alkoxides: models for metal oxides / Chisholm M.H. // *American Chemical Society Symposium Series*. – 1983. – No. 211: Inorganic

Chemistry: Toward the 21st Century / M.H. Chisholm Ed. D. Washington C.: American Chemical Society. – P. 243-268

51. Wright, D.A. Crystal and molecular structure of titanium tetramethoxide / D.A. Wright, D.A. Williams // *Acta Crystallographica. Sect. B.* – 1968. – Vol. 24. – Pt. 8. – P. 1107 - 1114.

52. Cotton, F.A. A second-order Jahn–Teller effect in a tetranuclear metal atom cluster compound / F.A. Cotton, A. Fang // *J. of the American Chemical Society.* – 1982. – V. 104. – No. 1. – P. 113 - 119.

53. Chisholm, M.H. Metal-metal bonds and metal-carbon bonds in the chemistry of molybdenum and tungsten alkoxides / M.H. Chisholm // *Polyhedron.* – 1983. – V. 2. – No. 8. – P. 681 - 721.

54. Pinkerton, A.A. Crystal and molecular structure of niobium pentamethoxide – a structure with two different conformers in the unit cell / A.A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.G. Riess // *Inorganic Chemistry.* – 1976. – V. 15. – No. 5. – P. 1196 - 1199.

55. Шусторович, Е.М. Некоторые аспекты современной теории транс-влияния / Е.М. Шусторович // *Ж. структурной химии.* – 1974. – Т. 15. – № 6. – С. 977 - 984.

56. Shustorovich, E.M. Mutual influence of ligands in transition metal coordination compounds with multiple metal-ligand bonds / E.M. Shustorovich, M.A. Porai-Koshits, Yu.A. Buslaev // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1975. – Vol. 17. – No. 1. – P. 1 - 98.

57. Шусторович, Е.М. Сравнительный анализ взаимного влияния лигандов в координационных соединениях переходных и непереходных элементов. Общее рассмотрение / Е.М. Шусторович, Ю.А. Буслаев // *Координационная химия.* – 1975. – Т. 1. – № 6. – С. 740 - 755.

58. Whitesides, G.M. Copper(I) alkoxides. Synthesis, reactions, and thermal decomposition / G.M. Whitesides, J.S. Sadowski, J. Liburn // *J. of the American Chemical Society.* – 1974. – V. 96. – P. 2829.

59. Bernard, K.A. Decomposition of iridium alkoxide complexes, trans-ROIr(CO)(PPh₃)₂ (R=Me, n-Pr, iso-Pr): evidence for β -elimination / K.A. Bernard, W.A. Rees, J.D. Atwood // *Organometallics*. – 1986. – Vol. 5. – No. 2. – P. 390 - 391.
60. Bryndza, H.E. β -Hydride elimination from methoxo vs. ethyl ligands: thermolysis of (DPPE)Pt(OCH₃)₂, (DPPE)Pt(CH₂CH₃)(OCH₃) and (DPPE)Pt(CH₂CH₃)₂ / H.E. Bryndza, J.C. Calabrese, M. Marsi, D.C. Roe, W. Tam, J.E. Bercaw // *J. of the American Chemical Society*. – 1986. – V. 108. – No. 16. – P. 4805 - 4813.
61. Kölle, U. Reaktionen von [Cp**Ru*OMe]₂. V. Umwandlung eines metallorganischen Alkoxo- in einen Hydrido-Liganden, Bildung und Molekülstruktur von Cp**Ru*(Cod)H / U. Kölle, B.S. Kang, G. Raabe, C. Krüger // *J. of Organometallic Chemistry*. – 1990. – Vol. 386. – No. 2. – P. 261 - 266.
62. Sasson, Y. Reaction of dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium with carbinols. Formation of ethers, hydrogen-deuterium exchange, and racemization of optically active alcohols / Y. Sasson, J. Blum // *J. of the Chemical Society. Chemical Communications*. – 1974. – No. 8. – P. 309 - 310.
63. Щеглов, П.А. Алкоксотехнология оксидных и металлических материалов на основе рения и молибдена / П.А. Щеглов, Д.В. Дробот, Ю.В. Сыров, А.С. Мальцева // *Неорганические материалы*. – 2004. – Т.40. – С. 220 - 227.
64. Shcheglov, P.A. Alkoxide route to mixed oxides of rhenium, niobium, and tantalum. Preparation and X-ray single-crystal study of a novel rhenium-niobium methoxo complex, Nb₂(OMe)₈(ReO₄)₂ / P.A. Shcheglov, D.V. Drobot, G.A. Seisenbaeva, S. Gohil, V.G. Kessler // *Chem. Mater.* – 2002. – V 14. – P. 2378 - 2383.
65. Каблов, Е.Н. Новое поколение жаропрочных сплавов для двигателей / Е.Н. Каблов // *Военный парад*. – 2010. – № 2. – С.32 - 33.
66. Каблов, Е.Н. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения / Е.Н. Каблов, Б.С. Ломберг, О.Г. Оспенникова // *Крылья родины*. – 2012. – № 3-4. – С.34 - 38

67. Smith, J.F. The Re-V (Rhenium-Vanadium) system. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / J.F. Smith Ed. T.B. Massalski // ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 3. – P. 3216 - 3218.
68. Massalski, T.B. Nb-Re (Niobium-Rhenium). Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Ed. T.B. Massalski // ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 3. – С. 2756 - 2757.
69. Brophy, J.H. The Tantalum-Rhenium System / J.H. Brophy, P. Schwarzkopf, J. Wulff // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. – 1960 – Vol. 218. – С. 910 – 914.
70. Савицкий, Е.М. Фазовая диаграмма системы хром-рений / Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина, К.Б. Поварова // Ж. неорганической химии. – 1959. – Т. 4, № 8. – С. 873 – 874.
71. Савицкий, Е.М. Фазовая диаграмма системы рений-молибден / Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина, К.Б. Поварова // Ж. неорганической химии. – 1959. – Т. 4. – № 2. – С. 424 – 434.
72. Williams R.K., Wiffen E.W., Bentley J., Stiegler J.O. Irradiation Induced Precipitation in Tungsten Based, W-Re Alloys // Metallurgical Transactions, Section A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 1983. – Vol. 14. – С. 655 – 666.
73. Лякишев, Н.П. Рений-Рутений. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х томах. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т.3. Кн.2. – М.: «Машиностроение», 2000. – С. 119.
74. Погодин, С.А. / С.А. Погодин, М.А.Скрябина / Известия сектора физико-химического анализа АН СССР, ИОНХ. – 1954. – т. 25. – С. 81 - 88
75. Okamoto, H. Ni-Re (Nickel-Rhenium) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2012. – Vol. 33. – No. 4. – С. 346
76. Лякишев, Н.П. Никель-рений. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х томах. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т.3. Кн.1. – М.: «Машиностроение», – 2001. – С. 629.

77. Николаев С.В. Совместное легирование никеля рением и переходными металлами V – VI групп: дисс. ...канд. хим. наук.: 02.00.01 / Николаев Семён Владимирович. – М., 2014. – 158 с.
78. Каблов, Е.Н. Никелевые жаропрочные сплавы, легированные рутением / Е.Н. Каблов, И.Л. Светлов, Н.В. Петрушин // *Авиационные материалы и технологии.* – 2004. – №1. – С. 80 - 90.
79. Покровская, В.Л. Рений / В.Л. Покровская // *Химия и Жизнь.* – 1972 – №11. – С.70 - 75.
80. Ряшенцева, М.А. Рений, нефтехимия, катализ / М.А. Ряшенцева // *Химия и Жизнь.* – 1982. – №11. – С. 58 - 61.
81. Третьяков, В.Ф. Моторные топлива из ненефтяного сырья / В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная // *Российский химический журнал.* – 2003. – Т. XLVII. – №6. – С. 48 - 52.
82. Моисеев, И.И. От биомассы к продуктам нефтехимии / И.И.Моисеев // *Химия и жизнь.* – 2015. – № 8. – С. 20 - 25.
83. Demirbas, A. Energy priorities and new energy strategies / A. Demirbas // *Energy Edu SciTechnol.* – 2006. – 16. – P. 53 - 109.
84. Флид, В.Р. Восстановительная дегидратация биоспиртов – перспективный путь получения моторных топлив / В.Р. Флид, С.В. Леонтьева, И.Е. Эфрос, О.С. Манулик, М.В. Цодиков, Л.И. Лахман // *Вестник МИТХТ.* – 2008. – т. 3. – № 4. – С. 44 - 48.
85. Цодиков, М.В. Конверсия биосубстратов в топливные компоненты в присутствии промышленных катализаторов / М.В. Цодиков, А.В. Чистяков, М.А. Губанов, С.Н. Хаджиев, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев // *Изв.РАН (сер. хим.).* – 2013. – № 3. – С. 819 - 828.
86. Цодиков, М.В. Прямая высокоселективная конверсия триглицеридов жирных кислот в компоненты моторных топлив / М.В. Цодиков, Ф.А. Яндиева, А.В. Чистяков, М.А. Губанов, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев // *ДАН.* – 2012. – том 447. – № 5. – С. 1 - 4.

87. Чистяков, А.В. Сокаталитический эффект палладия и цинка в реакции конденсации углеродного остова спиртов в углеводороды / А.В. Чистяков, М.В. Цодиков, В.Ю. Мурзин, Ф.А. Яндиева, Я.В. Зубавичус, Н.Ю. Козицына, А.Е. Гехман, В.В. Кривенцов, И.И. Моисеев // Кинетика и Катализ. – 2011. – Т. 52. – № 2. – С. 266 - 281.
88. Ellert, O.G. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergetic effects and structural organization of the active components / O.G. Ellert, M.V. Tsodikov, S.A. Nikolaev, V.M. Novotortsev // RUSS CHEM REV. – 2014. – V 83. – № 8. – С. 718 - 732.
89. 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.
90. Kessler, V.G. Rhenium Nanochemistry for Catalyst Preparation / V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva // Minerals. – 2012. – V 2. – № 3. – P. 244 - 257.
91. Куликова, Е.С. Получение активных компонентов (Ta, 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.
92. Жарова, П.А. Конверсия этанола и глицерина в олефины в присутствии Re- и W- содержащих катализаторов / П.А. Жарова, А.В. Чистяков, Д.Е. Завелев, В.В. Кривенцов, Е.П. Якимчук, О.С. Крыжовец, О.В. Петракова, Д.В. Дробот, М.В. Цодиков // Изв. РАН. (сер.хим.). – 2015. – №2. – С. 337 - 345.
93. Chistyakov, A.V. Conversion of Bio-Oxygenates into Hydrocarbons in the Presence of a Commercial Pt–Re/Al₂O₃ Catalyst / A.V.Chistyakov , P.A. Zharova , A.E. Gekhman , V.V. Kriventsov , M.V. Tsodikov // Kinetics and Catalysis. – 2016. – V. 57. – № 6. – P. 812 - 820.
94. Чистяков А.В., Превращение спиртов в алифатические углеводороды в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих наноразмерные моно- и

биметаллические активные компоненты: дисс. ...канд. хим. наук.: 02.00.13 / Чистяков, Андрей Валерьевич. – М., 2010. – 143 с.

95. Петракова О.В. Ультрадисперсные материалы на основе рения (синтез предшественников, свойства и применение материалов): дисс. ...канд. хим. наук.: 05.17.02 / Петракова Ольга Викторовна. – М., 2010. – 135 с.

96. Яндиева, Ф.А. Кросс-конденсация этанола с глицерином или ацетоном. Новый путь к алканам / Ф.А. Яндиева, М.В. Цодиков, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев // Известия РАН (сер. химическая). – 2012. – 8. – С. 1652 - 1653.

97. Тигунова, Е.А. Альтернативный вид топлива – биобутанол / Е.А. Тигунова, С.М. Шульга, Я.Б. Блюм // Цитология и генетика. – 2013. – Т 47. – № 6. – С. 51 - 71.

98. Волков, В.В. Экологически чистое топливо из биомассы / В.В. Волков, А.Г. Фадеев, В.С. Хотимский, О.И. Бузин, М.В. Цодиков, Ф.А. Яудиева, И.И. Моисеев // Российский Химический Журнал. – 2003. – Том XLVII. – № 6. – С. 71 - 82.

99. Коростелев, П.П. Реактивы для технического анализа: справ / Коростелев П.П. – М.: «Металлургия», 1988. – 384 с.

100. Смолин, А.П. Практические работы по органической химии / А.П. Смолин, В.А. Рождественская – М.: «Химия», 1960. – С. 30.

101. Kelso, E.A. The pressure–volume–temperature relations of n–hexane and of 2–methyl pentane / E.A. Kelso, W.A. Felsing // J. Am. Chem. Soc. – 1940. – V. 62. – P. 3132 - 3134.

102. Гиллебранд, В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман пер. с англ. под ред. Ю.Ю. Лурье – М.: «Химия», 1966. – С. 372 - 381.

103. Борисова, Л.В. Аналитическая химия рения / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков – М.: «Наука», 1974. – 319 с.

104. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка – М.: «Химия», 1970. – С. 244 - 248.

105. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина – М.: «Наука», 1966 – 204 с.

106. Федорова, Г.А. Автоматическое определение углерода, водорода и азота: учебно-методическое пособие / Г.А. Федорова, В.В. Фомичев – М.: «ИПЦ МИТХТ», 2011. – 67 с.
107. Недома, И. Расшифровка рентгенограмм порошков / И. Недома пер. с англ. – М.: «Металлургия», 1975. – 423 с.
108. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото пер. с англ. – М.: «Мир», 1966. – 411 с.
109. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство / К. Наканиси перевод с английского под редакцией А.А. Мальцева. – М.: «Мир», 1965. – 216 с.
110. Kheiker, D.M. Station for X-ray structural analysis of materials and single crystals (Including nanocrystals) on a synchrotron radiation beam from the wiggler at the Siberia-2 storage ring / D.M. Kheiker, M.V. Kovalchuk, V.N. Korchuganov, Y.N. Shilin, V.A. Shishkov, S.N. Sulyanov, P.V. Dorovatovskii, S.V. Rubinsky, A.A. Rusakov // *Crystallogr. Reports.* – 2007. – Vol. 52, – № 6. – P. 1108 - 1115.
111. Hammersley, A.P. FIT2D V9.129 / A.P. Hammersley // *Reference Manual 1998.* V3.1.
112. Putz, H. Match - Phase Identification from Powder Diffraction — Crystal Impact Software / H. Putz, K. Brandenburg 2015.
113. Hubbard, C.R. The reference intensity ratio, I / I_c , for computer simulated powder patterns / C.R. Hubbard, E.H. Evans, D.K. Smith // *J. Appl. Crystallogr.* – 1976. – Vol. 9. – № 2. – P. 169 - 174.
114. Лайков, Д.Н. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений / Д.Н. Лайков, Ю.А. Устынюк // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – №5. – С.804 - 810.
115. Laikov, D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D.N. Laikov // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V.281. – P.151 - 156.

116. Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков – М.: «Высшая школа», 1988. – 271 с.
117. Turova, N.Ya. Tantalum (V) alkoxides: electrochemical synthesis, mass-spectral investigation and oxoalkoxocomplexes / N.Ya. Turova, A.V. Korolev, D.E. Tchebukov, et.al. // *Polyhedron*. – 1996. – V.15. – № 21. – P. 3869 - 3880.
118. Yanovskaya, M.I. Anodic dissolution of metals in methoxyetanol way to new precursors for sol-gel technology / M.I. Yanovskaya, L.I. Solov'eva, E.P. Kovsman // *Integrated Ferroelectrics*. –1994. – v. 4. – P. 275 - 280.
119. Патент № 953008 СССР, МКИ С25В3/00, С07С31/28 Способ получения $M(OR)_n$, где $M = Al, Sc, Y, Ga, Zr, Ta, Ti, Nb, Hf$ / В.А. Шрейдер, Е.П. Туревская, Н.И. Козлова, Н.Я. Турова, М.И. Яновская, И.Н. Рожков. – опубл 1982 г. Б. И. №31.
120. Патент № 1237658 СССР, МКИ С 07С31/28, С 25В3/12 Способ получения алкоголятов металлов / В.А. Шрейдер, Е.П. Туревская, Н.И. Козлова, Н.Я. Турова, М.И. Яновская, И.Л. Кнунянц. – опубл. 1986 г. Б. И. №22.
121. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Накамото, К. пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина – М.: «Мир», 1991. – 536 с.
122. Najba, L. Raman and infrared spectroscopic and theoretical studies of dinuclear rhenium and osmium complexes, $M_2(O_2CCH_3)_4X_2$ ($M = Re, Os; X = Cl, Br$) / L. Najba, J. Mink, F.E. KuĖhn, I.S. Goncĕalves // *Inorganica Chimica Acta* – 2006. – 359. – P. 4741 - 4756.
123. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды / – М.: «Наука», 1973. – 208 с.
124. Козлова, Н.И. Масс-спектрометрическое и ИК спектральное исследование алкоголятов молибдена (VI). Полимерия алкоголятов / Н.И. Козлова, В.Г. Кесслер, Н.Я. Турова, А.И. Белоконь // *Координационная химия*. – 1989. – Т. 15. – № 11. – С. 1524 - 1534.
125. Sheibley, D.W. Infrared spectra of various metal oxides in the region of 2 to 26 microns / D.W. Sheibley, M.H. Fowler // *NASA-Langley*. – 1966. – 65 p.

126. Llewellyn, H.J. Infrared spectrum of solid $\text{Ni}(\text{CO})_4$ / H.J. Llewellyn // *Spectrochimica Acta A.* – 1963. – Vol.19. – P. 1899 - 1904.
127. Garg, G. Synthetic, spectroscopic and magnetic studies of heterometal alkoxides of cobalt(II), nickel(II) and copper containing the sterically crowded tetraalkoxoaluminate ligand / G. Garg, R.K. Dubey, A. Singh, R.C. Mehrotra // *Polyhedron.* – 1991. – Vol. 10. –No. 15. – P. 1733 - 1739.
128. Chadha, S.L. Alcoholysis of Nickel(II)methoxide: Synthesis and Characterization of $\text{Ni}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)$ / S.L. Chadha, V.Sharma // *Inorganica Chimica Acta.* – 1986. – 118. – L 43 - 44.
129. Малютин А.В. Наноструктуры взаимодействия металл- носитель в нанесенных катализаторах $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ (где $\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$): дисс. ...канд. хим. наук.: 05.16.08 / Малютин, Александр Владимирович – М., 2014. – 198 с.
130. Bennett, T. Identification of the Vibrational Modes in the Far-Infrared Spectra of Ruthenium Carbonyl Clusters and the Effect of Gold Substitution / T. Bennett, R.H. Adnan, J.F. Alvino, V. Golovko, G.G. Andersson, G.F. Metha // *Inorg. Chem.* – 2014. – 53. – P. 4340 - 4349.
131. Omberg, K.M. Mid-Infrared Spectrum of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ / K.M. Omberg, J.R. Schoonover, J.A. Treadway, R.M. Leasure, R.B. Dyer, T.J. Meyer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – 119. – P. 7013 - 7018.
132. Quinby, M.S. The Infrared Spectra of Ruthenium Derivatives of Nitrogen, Nitric Oxide, and Carbon Monoxide. Experimental Evidence Regarding dr-pr Bonding / M.S. Quinby, R.D. Feltham // *Inorganic Chemistry.* – 1972. – VoZ. 11. – No. 10. – P. 2468 - 2476.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Для раствора изопропилата рения IR-1 (рис. 1П) сняты ИК спектры (от 4000 до 50 cm^{-1}). В таблице 1П. представлена интерпретация полос поглощения.

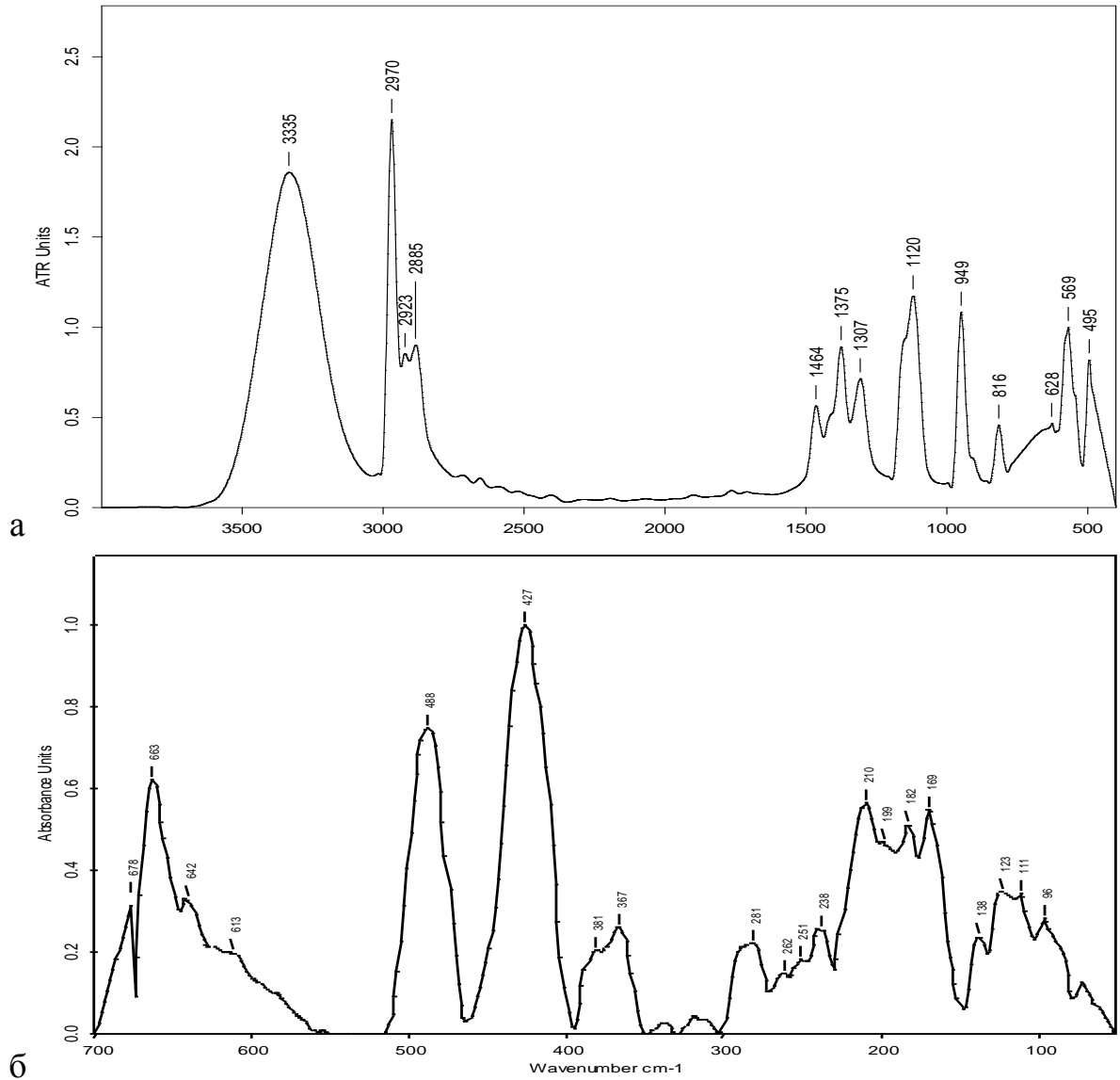


Рисунок 1П. ИК–спектры образца IR-1: а) 4000–550 cm^{-1} б) 700–50 cm^{-1}

Таблица 1П. Интерпретация полос поглощения ИК –спектров изопрропилата рения

Волновое	Отнесение полос	Литература
3335	Колебания О–Н-групп, связанных водородной связью	121
2970–2923	Структурные ассиметричные колебания С–Н	122
2885	Структурные симметричные колебания С–Н	122
1464	Ассиметричные колебания С–С	123
1375–1307	ν (C–C)	123
1120	Колебания С–О	124
949	ν (Re=O)	44
816–678	ν (Re–O(R)–Re) (мостик)	44
663–613	ν (Re–O(R))	35
569	Колебания О–Re–О (мостик)	44
495–488	ν (Re–O–(R))	9, 122
427	ν_a (ReO)	122
381–367	ν_s (ReO)	122
281–238	ν (Re – Re)	122
210–169	δ (O – Re – O) + δ (ORe)	122
138–111	δ (OReO)	122
96	t (Re – Re)	122

Приложение 2. Для раствора изопрропилата рения IR_B-1 (рис.2П) сняты ИК спектры (от 700 до 50см⁻¹). В таблице 2П. представлена интерпретация полос поглощения.

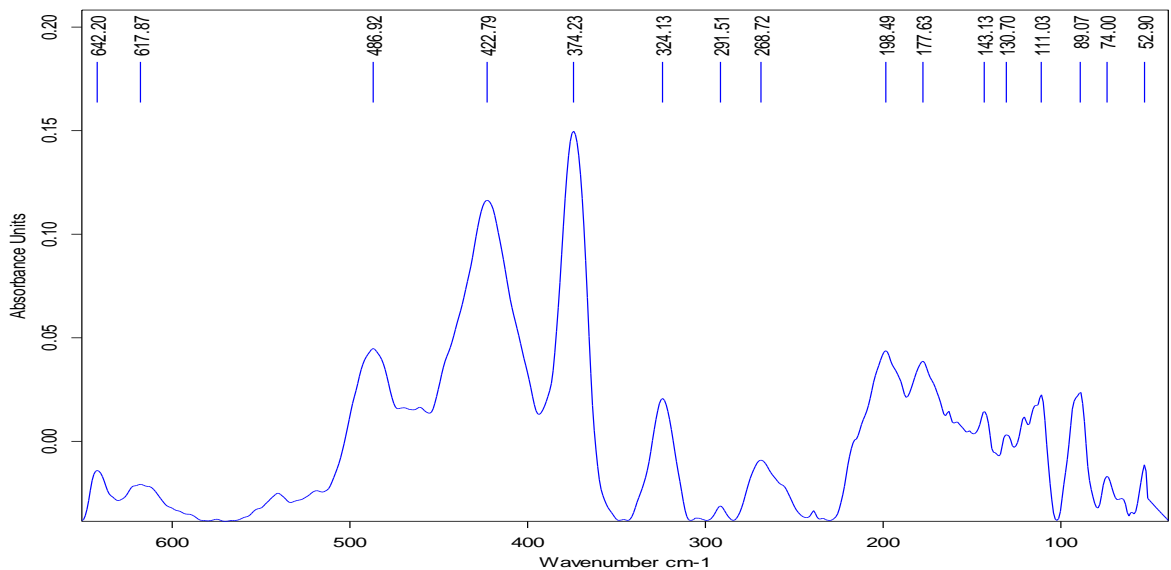
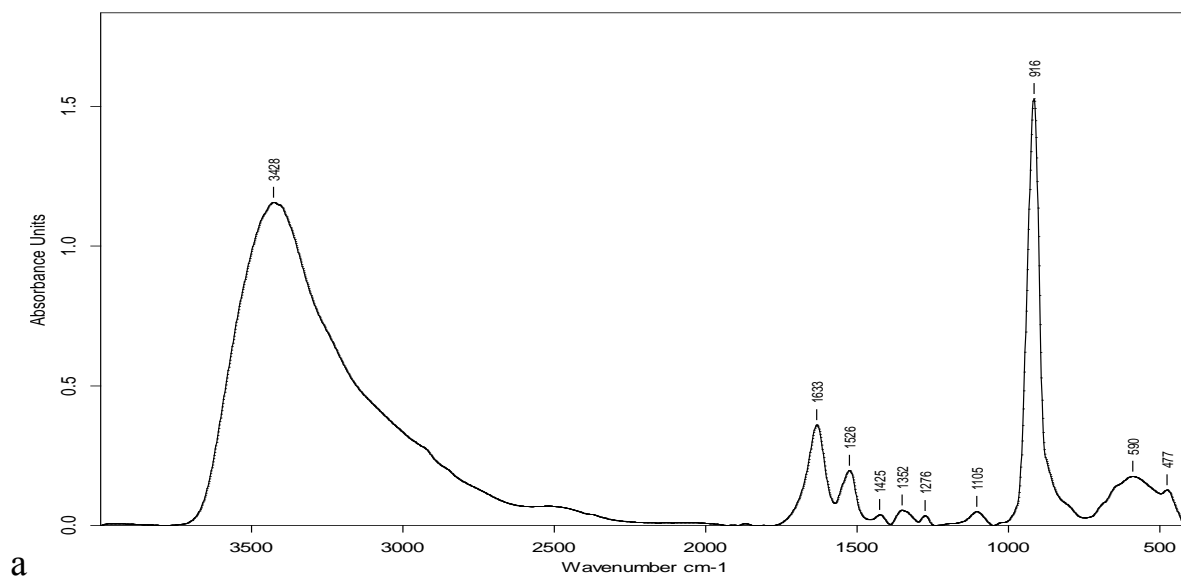
Рисунок 2П. ИК–спектры образца IR_B-1 700–50 см⁻¹

Таблица 2П. Интерпретация полос поглощения ИК – спектров изопрропилата рения

Волновое число см^{-1}	Отнесение полос	Литература
642–618	ν (Re–O(R))	35
487	ν (Re–O–(R))	9, 122
423	ν_a (ReO)	122
374–324	ν_s (ReO)	122
292–269	ν (Re – Re)	122
199–178	δ (O – Re – O) + δ (ORe)	122
143–111	δ (OReO)	122
89–53	t (Re – Re)	122

Приложение 3. Для раствора изопрропилата рения MRR-1 (рис.3П) сняты ИК спектры (от 4000 до 50см^{-1}). В таблице 3П. представлена интерпретация полос поглощения.



а

Рисунок 3Па. ИК–спектр образца MRR-1 в диапазоне $4000\text{--}550\text{ см}^{-1}$

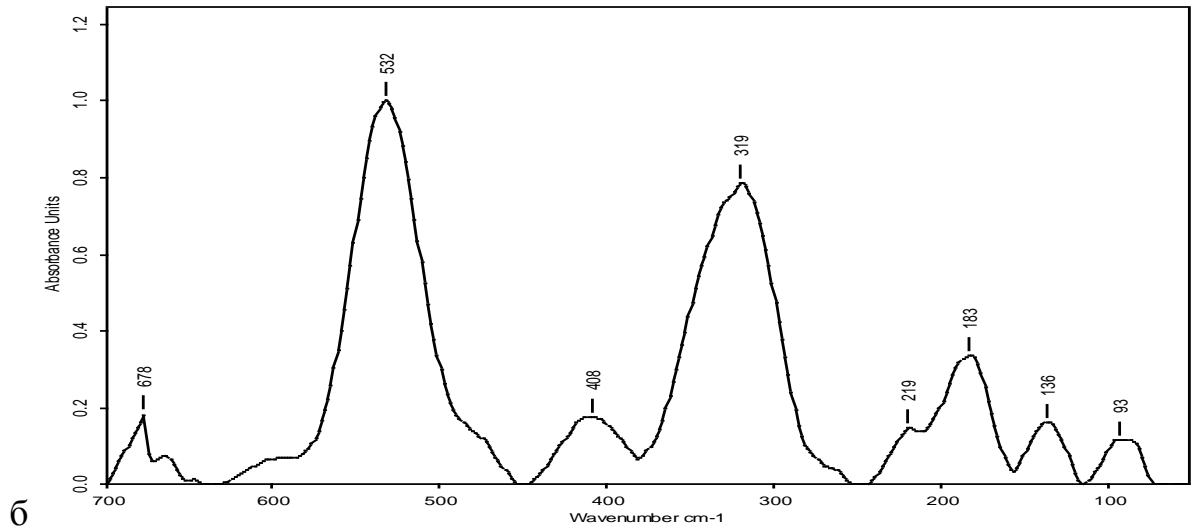


Рисунок 3Пб. ИК-спектр образца MRR-1 в диапазоне 700–50 см⁻¹

Таблица 3П. Интерпретация полос поглощения ИК – спектров метилатов рения – рутения

Волновое	Отнесение полос	Литература
3428	Колебания О–Н-групп, связанных водородной связью	121
1663	Структурные ассиметричные колебания С–Н	122
1526	Структурные симметричные колебания С–Н	122
1425	Ассиметричные колебания С–С	123
1352	ν (C–C)	123
1276	Структурные симметричные колебания С–Н	122
1105	Колебания С–О	124
916	ν (Re=O)	44
678	ν (Re–O(R)–Re) (мостик)	44
590–532	ν (Ru–C)	130-132
477	ν (Re–O–(R))	9, 122
408	ν (C–Ru–C)	130-132
319	ν (Ru–C–O)	130-132
183	δ (O–Re–O) + δ (ORe)	122
135	ν (Ru–Re)	122
93	ν ((CO)–Ru–(CO))	130-132

Приложение 4. Результаты РФА анализа образца метила рения MR_B-1

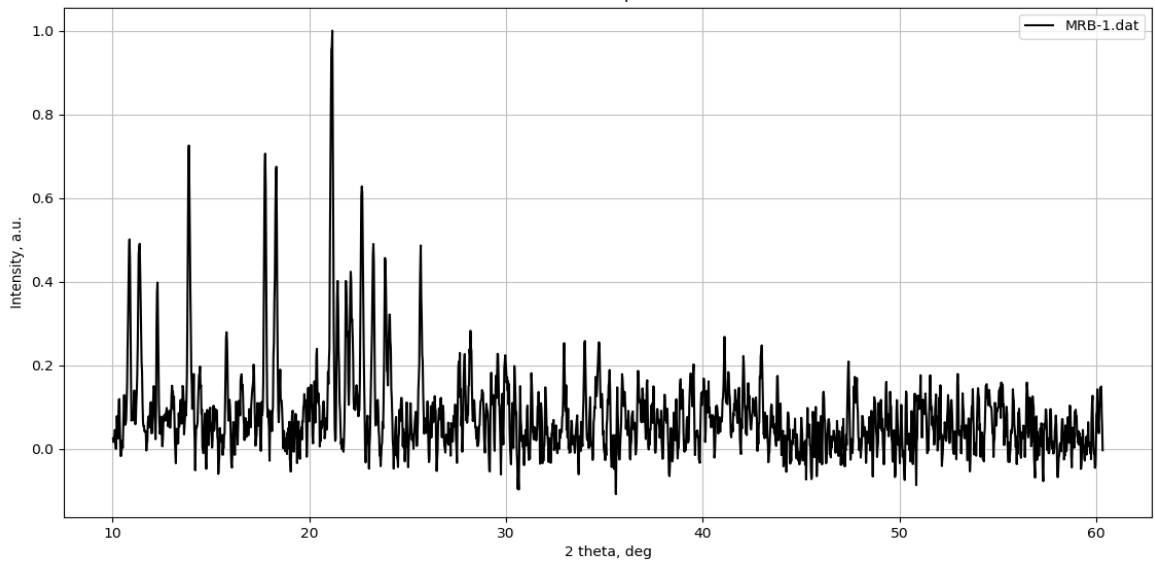


Рисунок 4П. Рентгенограмма MR_B-1

Приложение 5. Результаты РФА анализа образца изопропилата рения IR_B-1

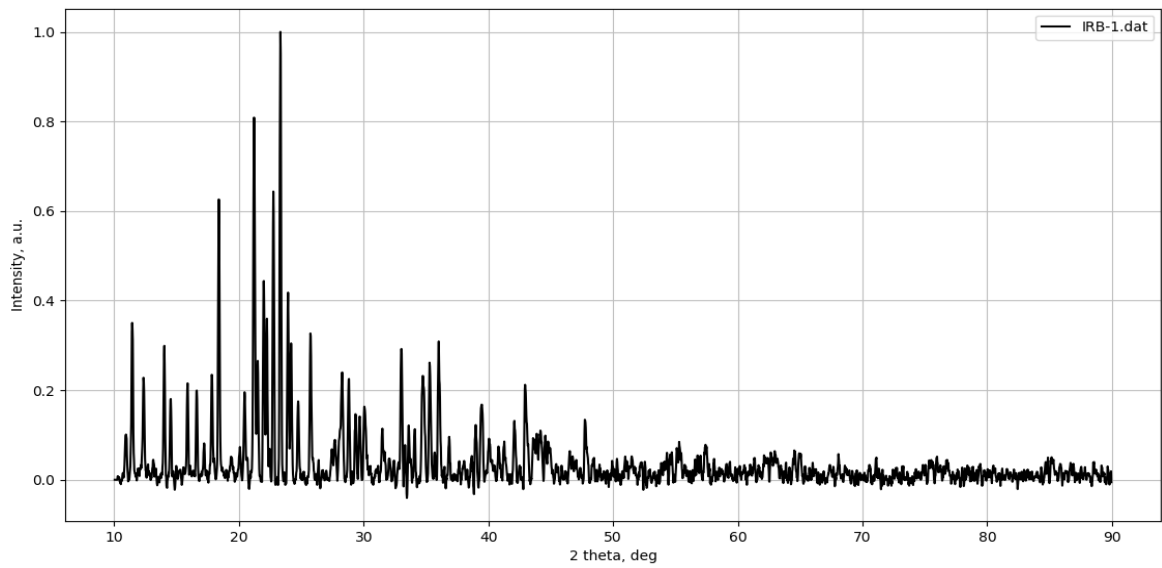


Рисунок 5П. Рентгенограмма образца IR_B-1

Приложение 6. Результаты РФА анализа образца изопропилата рения – никеля
IRN_B-1

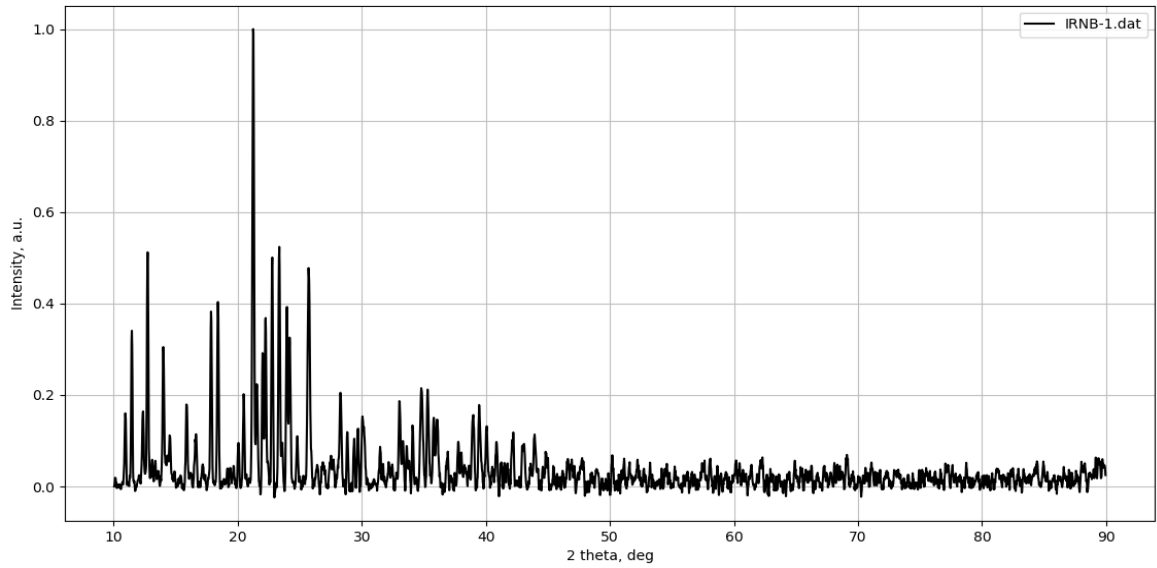


Рисунок 6П. Рентгенограмма образца IRN_B-1

Приложение 7. Для предварительно упорядоченных образцов MR-1 и MR_B-1 (рис. 7П) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. В таблице 4П приведены данные об углах, интенсивности и межплоскостных расстояниях.

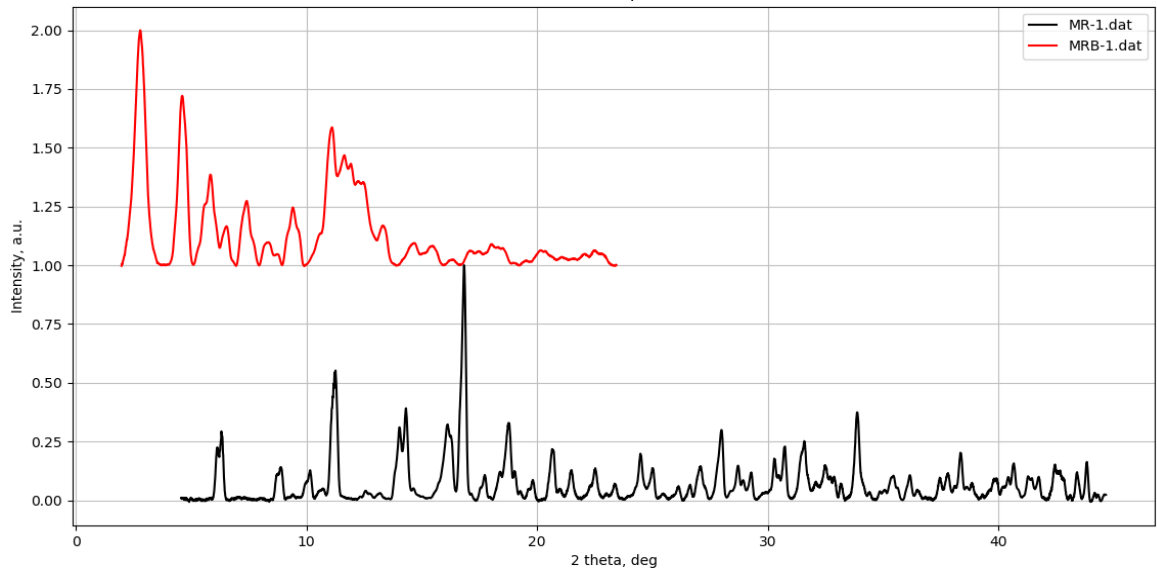


Рисунок 7П. Рентгенограмма образцов MR-1 (нижний) и MR_B-1 (верхний)

Таблица 4П. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Экспериментальные данные					
Брегговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Брегговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å
MR-1			42.463	15.2	1.108
6.128	22.5	7.509	43.846	16.3	1.075
6.307	29.3	7.297			
8.749	11.3	5.262	MR _B -1		
8.883	14.1	5.183	2.207	10.8	20.841
10.154	12.8	4.536	2.787	100.0	16.505
11.258	55.2	4.092	4.607	72.1	9.986
14.024	31.0	3.288	5.617	26.2	8.192
14.314	39.1	3.222	5.847	38.5	7.87
16.121	32.3	2.863	6.537	16.6	7.04
16.266	27.5	2.837	7.407	27.4	6.214
16.834	100.0	2.742	8.327	9.8	5.528
18.396	12.2	2.511	9.407	24.6	4.895
18.786	32.8	2.459	10.607	13.5	4.342
19.02	12.5	2.429	11.107	58.7	4.148
20.649	21.8	2.24	11.637	46.8	3.959
21.496	12.8	2.152	11.927	43.2	3.863
22.522	13.6	2.055	12.237	35.8	3.766
24.485	19.8	1.893	12.457	35.3	3.7
24.998	13.7	1.855	13.317	16.9	3.462
27.095	14.5	1.713	14.557	8.9	3.168
27.998	29.9	1.659	14.607	9.2	3.157
28.712	14.7	1.619	14.667	9.4	3.144
29.292	11.9	1.587	15.447	8.3	2.987
30.284	17.7	1.537	17.117	6.2	2.697
30.753	22.9	1.514	17.467	6.0	2.643
31.589	25.2	1.475	18.037	9.0	2.561
32.504	14.9	1.434	18.297	7.8	2.524
33.887	37.4	1.377	18.497	7.4	2.497
37.823	11.6	1.238	20.157	6.4	2.294
38.359	20.2	1.222	20.357	6.1	2.271
40.678	15.7	1.155	22.467	6.4	2.06

Приложение 8. Для предварительно упорядоченных образцов IR-1 и IR_B-1 (рис. 8П) проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. В таблице 5П приведены данные об углах, интенсивности и межплоскостных расстояниях.

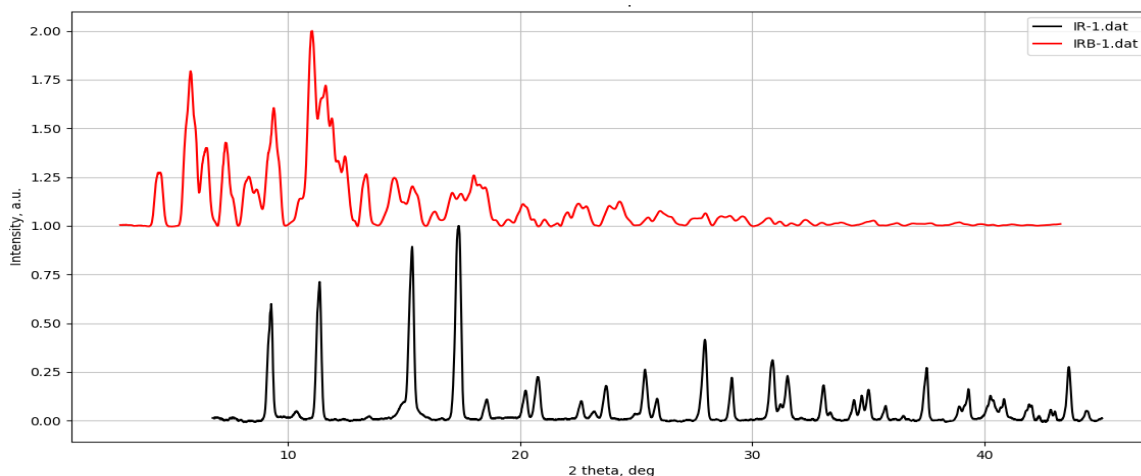


Рисунок 8П. Рентгенограмма образцов для IR-1 (нижний) и IR_B-1(верхний)

Таблица 5П. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Экспериментальные данные					
Брегговский угол, 2 θ °	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Брегговский угол, 2 θ °	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å
IR-1			4.527	27.4	10.163
9.295	60.0	4.953	5.827	79.4	7.897
11.381	71.3	4.048	6.527	40.0	7.051
15.362	89.3	3.003	7.327	42.7	6.282
17.37	100.0	2.658	8.327	25.3	5.528
18.574	11.0	2.487	8.657	18.7	5.318
20.247	15.5	2.284	9.407	60.5	4.895
20.782	22.5	2.225	10.567	14.0	4.359
22.634	10.0	2.045	11.057	100.0	4.166
23.704	17.9	1.954	11.487	65.7	4.011
25.388	26.3	1.827	11.637	72.0	3.959
25.913	11.3	1.79	11.907	55.2	3.87
27.965	41.6	1.661	12.157	33.4	3.79
29.124	22.1	1.596	12.467	35.7	3.697
30.875	31.1	1.508	13.387	26.5	3.444
31.522	23.0	1.478	14.597	24.7	3.159
33.072	18.2	1.41	15.377	20.3	3
34.377	10.7	1.358	17.087	17.0	2.702
34.712	13.0	1.346	17.467	16.5	2.643
35.013	16.0	1.334	18.017	25.9	2.563
37.511	27.2	1.248	18.267	21.2	2.529
39.306	16.3	1.193	18.497	19.8	2.497
40.255	12.9	1.166	20.137	11.2	2.296
40.366	10.6	1.163	22.537	11.4	2.054
40.846	11.2	1.15	22.847	10.1	2.027
43.634	27.6	1.08	23.857	10.3	1.942
IR _B -1			24.287	12.5	1.908
4.457	27.3	10.322			

Приложение 9. Для предварительно упаренных образцов MRN_{B-1} и IRN_{B-1} (рис.9П), проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) на источнике синхротронного излучения. В таблице 6П приведены данные об углах, интенсивности и межплоскостных расстояниях.

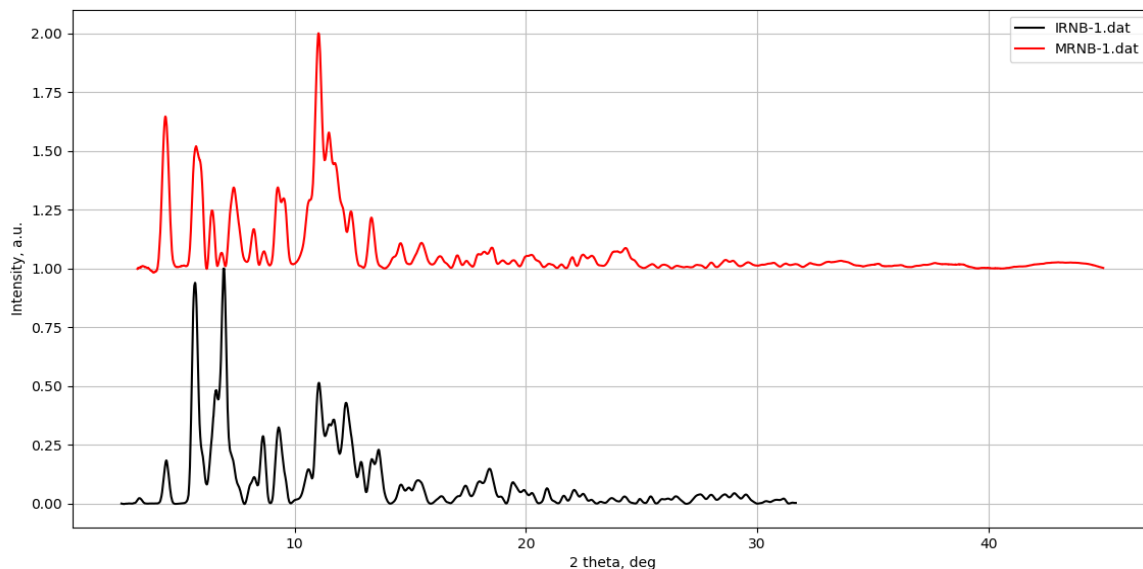


Рисунок 9П Рентгенограмма образцов MRN_{B-1} (верхний), IRN_{B-1} (нижний)

Таблица 6П. Сравнительная таблица рентгенометрических данных

Экспериментальные данные					
Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å	Бреговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, Å
MRN_{B-1}			IRN_{B-1}		
4.417	64.6	10.416	4.457	18.4	10.322
5.737	51.9	8.02	5.697	93.9	8.077
6.437	24.7	7.149	6.617	48.2	6.955
7.377	34.4	6.239	6.947	100.0	6.625
8.237	16.7	5.589	8.257	11.3	5.575
9.277	34.5	4.963	8.647	28.6	5.324
9.527	29.8	4.833	9.317	32.4	4.942
10.677	29.1	4.314	10.607	14.6	4.342
11.037	100.0	4.174	11.057	51.4	4.166
11.487	57.8	4.011	11.507	33.8	4.004
11.757	44.8	3.919	11.697	35.7	3.939
12.447	24.2	3.702	12.237	42.8	3.766
13.317	21.6	3.462	12.877	17.7	3.579
14.597	10.7	3.159	13.337	18.9	3.456
15.497	10.9	2.977	13.637	22.9	3.381
18.517	8.8	2.495	18.417	14.8	2.508
23.817	7.2	1.945	19.447	9.1	2.376
24.317	8.7	1.906	20.907	6.5	2.212

Приложение 10. Результаты РФА для Ru(AsAc)₃Таблица 7П. Сравнительная таблица рентгенометрических данных Ru(AsAc)₃

Экспериментальные данные			Данные PDF 4+ Organic, № карточки 02-066-6916 моноклинная структура, пр. гр. P21/c, параметры ячейки: a=14.025; b=7.533; c=16.309; β=99°			
Ацетилацетонат рутения. Параметры ячейки: a=14.040; b=7.552; c=16.364; β=98.93°						
Брегговский угол, 2θ°	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние, d, Å	Брегговский угол, 2θ°	h	к	l
10.908	100	8.104	10.976	2	0	2
11.754	5.38	7.523	11.805	-1	0	2
12.726	43.38	6.951	12.771	2	0	0
13.292	91.37	6.656	13.368	1	1	0
14.770	4.17	5.993	14.835	1	1	1
15.428	6.68	5.739	15.501	-2	0	2
16.021	4.53	5.528	16.097	0	1	2
16.595	30.12	5.338	16.677	-1	1	2
17.848	12.43	4.966	17.787	2	1	0
20.203	3.529	4.392	20.294	0	1	3
20.531	6.305	4.322	20.490	-1	1	3
21.584	14.85	4.114	21.658	2	1	2
22.498	9.80	3.949	22.605	3	1	0
23.559	28.99	3.775	23.601	0	2	0
24.128	6.82	3.686	24.248	0	2	1
24.875	15.23	3.577	24.989	0	1	4
25.634	4.61	3.472	25.703	4	0	0
25.993	7.03	3.425	26.096	0	2	2
26.391	15.89	3.374	26.354	-4	0	2
28.814	4.32	3.096	28.932	0	2	3
31.621	3.97	2.827	31.665	3	0	4
31.844	2.76	2.808	31.947	4	1	2
33.6955	2.18	2.658	33.721	3	2	2
35.760	5.52	2.509	35.748	5	1	1
37.721	5.45	2.383	37.754	2	0	6
38.213	2.52	2.353	38.205	4	2	2
40.807	3.58	2.210	40.700	5	1	3
43.272	2.17	2.089	43.293	3	3	2
45.3472	2.58	1.998	45.337	-4	1	7

Приложение 11. Результаты РФА анализа образца метила рения –рутения MRR_{B-1}

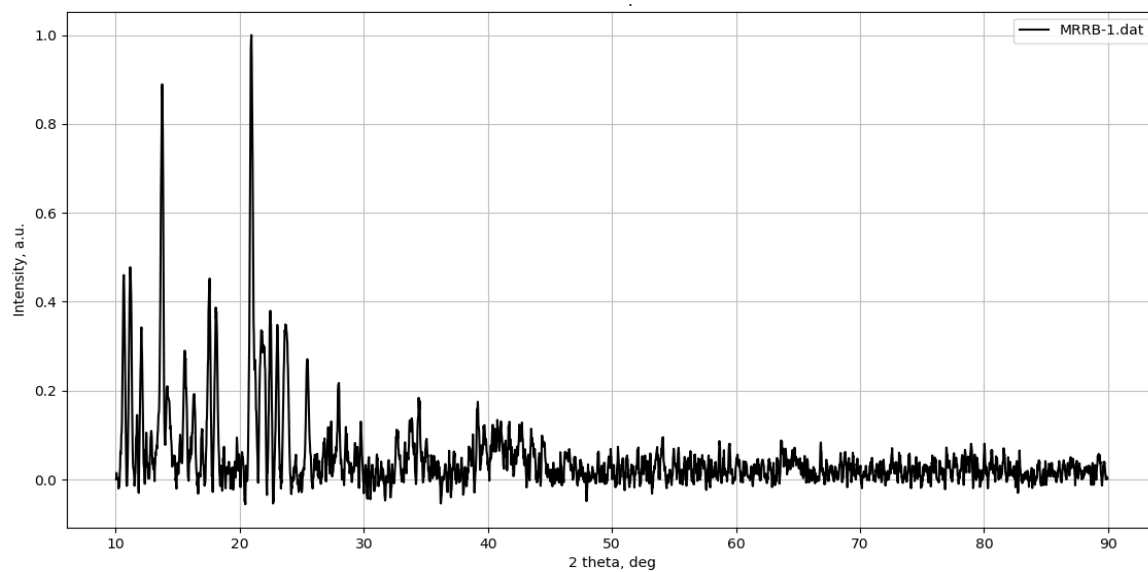


Рисунок 10П. Рентгенограмма MRR_{B-1}

Приложение 12. Результаты РФА анализа образца изопрропилата рения – рутения IRR_{B-1}

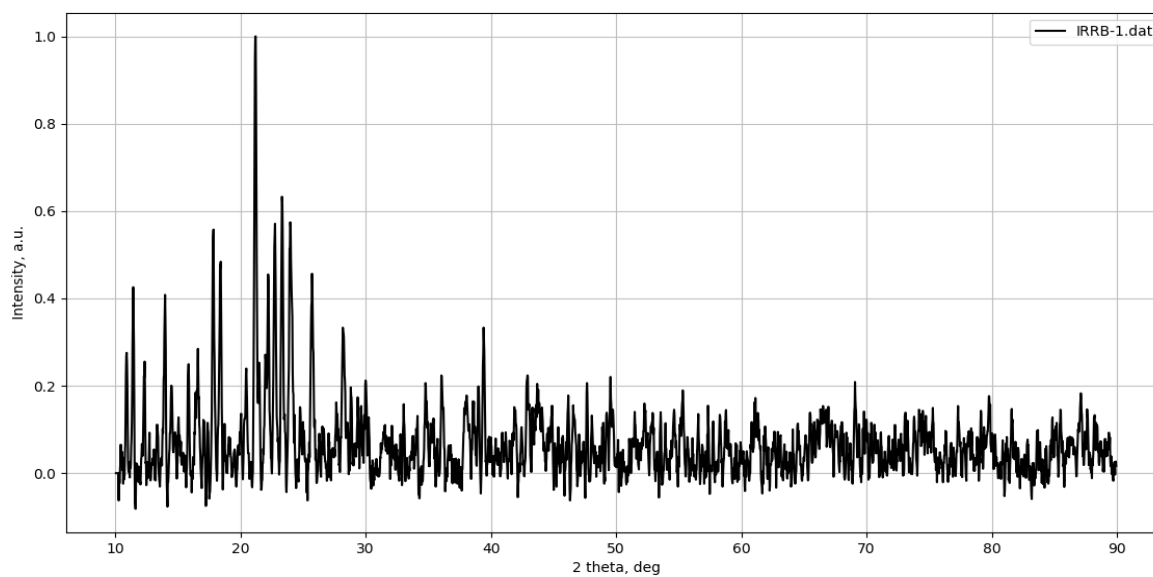


Рисунок 11П. Рентгенограмма IRR_{B-1}

Приложение 13.

Таблица 8П. Фазовый состав метилата рения (мас. %)

Название спектра	C	O	Cu	Re	Сумма мас.%
Спектр 21	12.07	23.06	0.55	64.32	100
Спектр 22	11.42	18.80	0.67	69.11	100
Спектр 23	7.37	11.70	0.59	80.34	100
Спектр 24	14.58	28.36	6.90	50.16	100
Спектр 25	17.44	29.19	4.21	49.16	100
Спектр 26	26.24	7.68	2.26	63.82	100
Спектр 27	14.65	14.84	0.52	69.99	100

Приложение 14.

Таблица 9П. Фазовый состав изопропилата рения (мас. %)

Название спектра	C	O	Al	Cu	Re	Hg	Сумма мас.%
Спектр 41	24.62	14.68			60.70		100
Спектр 42	13.85	5.82	0.21		75.64	4.48	100
Спектр 43	20.30	11.36			68.34		100
Спектр 44	30.11	12.45		0.31	57.13		100
Спектр 45	29.60	14.07		0.31	56.02		100
Спектр 46	32.15	16.15		0.28	51.42		100

Приложение 15.

Таблица 10П. Фазовый состав метилата рения – рутения (мас. %)

Название спектра	C	O	Al	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Ru	Re	Сумма мас.%
Спектр 28	19.51	26.06		0.87	2.55	0.10				50.91	100
Спектр 29	13.66	23.58		0.55	2.6	0.15				59.46	100
Спектр 30	19.39	28.34	1.21	5.05	1.04	0.23	0.21		4.88	39.65	100
Спектр 31	13.79	12.76		0.51	3.11					69.83	100
Спектр 32	31.77	25.43	0.78	8.51	0.66	0.12	0.16	0.75	9.42	22.40	100
Спектр 33	14.44	23.06		0.66	2.40	0.16				59.28	100
Спектр 34	27.35	27.72		1.02	1.90	0.15				41.86	100
Спектр 35	10.96	17.15	0.53	0.50	1.28	0.12				69.46	100
Спектр 36	34.21	23.09	0.77	12.78	0.13	0.10	0.28		14.00	14.64	100

Приложение 16.

Таблица 11П. Фазовый состав метилата рения – рутения (мас %)

Название спектра	C	O	Na	Al	Si	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Ru	Re	Сумма мас. %
Спектр 37	34.48	26.29		0.75		11.26	0.09		0.24		12.31	14.58	100
Спектр 38	21.86	41.26	3.73	4.28	8.12	4.30	0.42	0.12	0.16	0.36	4.57	10.82	100
Спектр 39	19.68	18.73		0.76		5.68	0.41	0.20	0.65		5.12	48.77	100
Спектр 40	24.59	20.94		0.78		4.10	1.90	0.15			4.20	43.34	100

Приложение 17.

Полученный метилат Re – Ru для проведения рентген флуоресцентного анализа наносился на кальциевый фильтр. В результате анализа получили данные в микрограммах на см², поэтому в дальнейшем был произведен перерасчет на массовые проценты. Полученные результаты приведены в таблице 12П (по площади) и таблице 13П (массовым процентам).

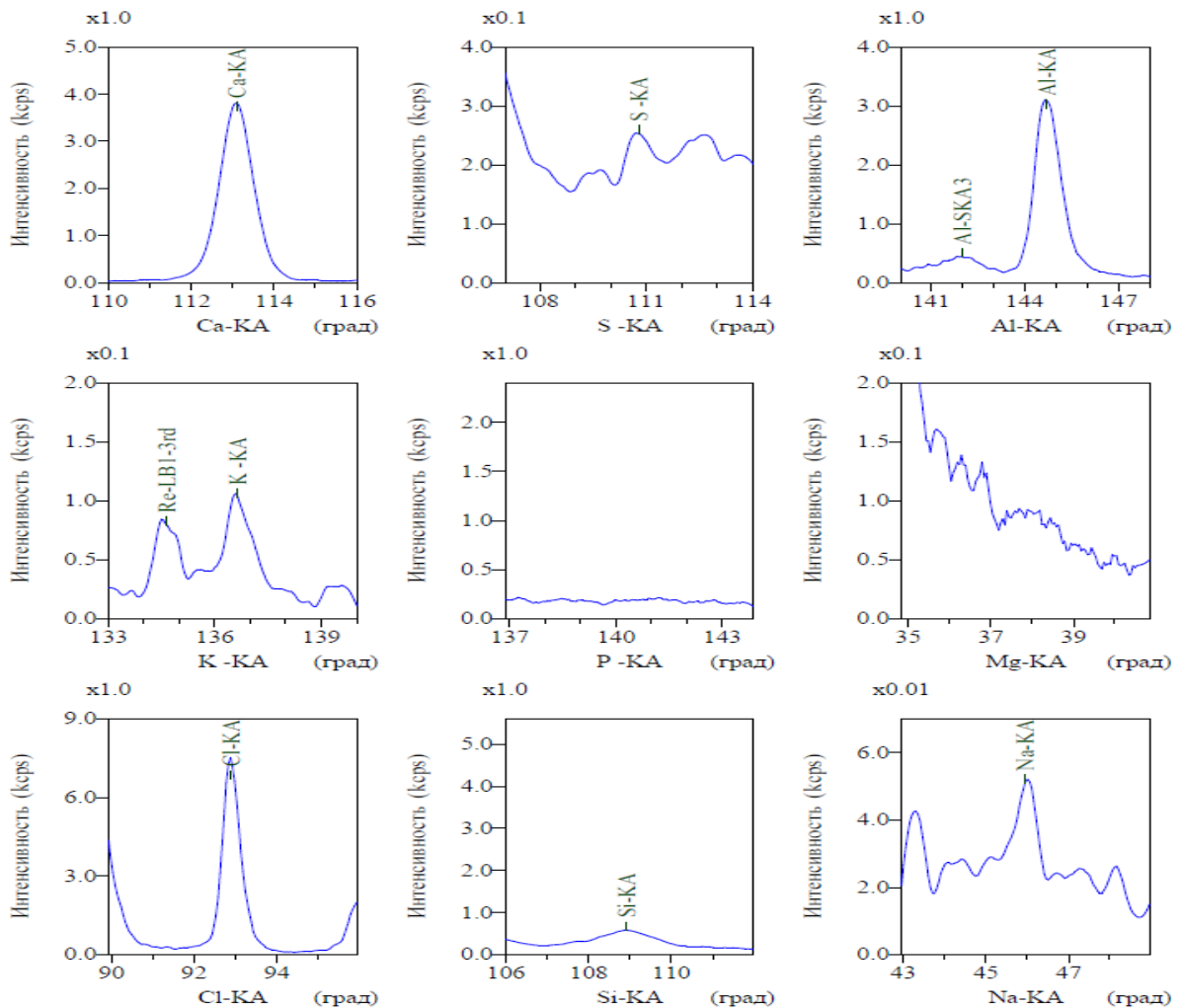
Таблица 12П. Результаты рентгеновского флуоресцентного анализа (по площади)

№	Компонент	Результат ug/cm ²	Порог чувствит.	Линия эл.	Интенсивность
1	Na	1.36	38.89177	Na-KA	0.0322
2	Al	12.1	12.42732	Al-KA	2.9081
3	Si	1.5	12.60344	Si-KA	0.3801
4	S	0.176	6.65717	S-KA	0.0807
5	Cl	61.2	42.06385	Cl-KA	7.0376
6	K	0.565	5.97765	K-KA	0.088
7	Ca	21	8.3221	Ca-KA	3.7694
8	Cr	0.994	16.15718	Cr-KA	0.1648
9	Fe	13.5	14.68035	Fe-KA	4.7028
10	Ni	0.244	14.76464	Ni-KA	0.1311
11	Cu	2.81	13.98117	Cu-KA	1.6089
12	Ru	63.4	109.97178	Ru-KA	0.2545
13	W	0.876	57.11968	W-LA	0.1743
14	Re	960	56.21696	Re-LA	196.2496
15	C ₆ H ₁₀ O ₅	9040			
	Total	10185.916			

Таблица 13П. Результаты рентгеновского флуоресцентного анализа (по массовым процентам).

№	Компонент	Результат mass%	Порог чувствит.	Линия эл.	Интенсивность
1	Na	0.0632	0.00920	Na-KA	0.0322
2	Al	0.774	0.00405	Al-KA	2.9081
3	Si	0.115	0.00489	Si-KA	0.3801
4	S	0.0250	0.00482	S-KA	0.0807
5	Cl	9.40	0.03291	Cl-KA	7.0376
6	K	0.0931	0.00502	K-KA	0.088
7	Ca	3.48	0.00703	Ca-KA	3.7694
8	Cr	0.140	0.01163	Cr-KA	0.1648
9	Fe	1.55	0.00860	Fe-KA	4.7028
10	Ni	0.0224	0.00691	Ni-KA	0.1311
11	Cu	0.245	0.00620	Cu-KA	1.6089
12	Ru	2.14	0.01895	Ru-KA	0.2545
13	W	0.0758	0.02519	W-LA	0.1743
14	Re	81.9	0.02444	Re-LA	196.2496

Спектры метилата Re и Ru (рис. 12П) получены расчетным путем по уравнениям связи на основе проведенного анализа.



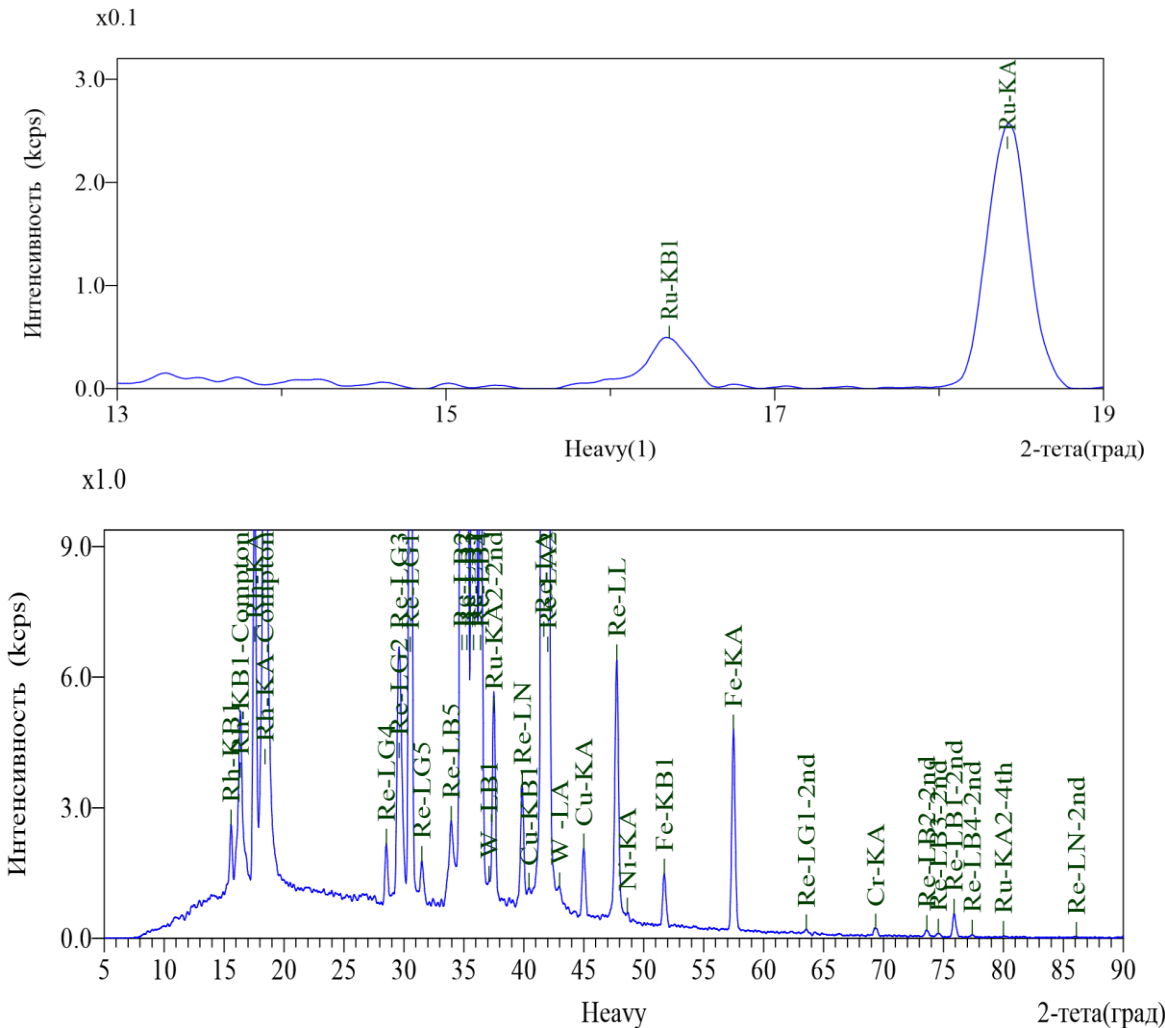


Рисунок 12П. Спектр метилата Re и Ru с указанием присутствующих примесей

Все обнаруженные примеси в метилате Re и Ru спектрофотометрическим анализом можно разделить на несколько групп:

- 1) Примеси с кальциевого фильтра – Al, P, Mg, Si, Ca, S.
- 2) Примеси содержащиеся в штабике рения – Fe, Ni, Cu, W.
- 3) Примеси из трихлорида рутения – Rh.
- 4) Примеси появившиеся в ходе получения ацетилацетоната рутения- Na, Cl.

Приложение 18.

Таблица 14П. Фазовый состав изопропилата рения – рутения (мас. %)

Название спектра	O	Al	Cu	Ru	Re	Сумма мас. %
Спектр 47	7.85	0.66		2.06	89.43	100
Спектр 48	16.02	0.96		4.26	78.76	100
Спектр 49	25.45		0.53	4.19	69.83	100
Спектр 50	32.27		0.27	7.19	60.27	100
Спектр 51	32.05	1.58		7.61	58.76	100
Спектр 52	30.13				69.87	100

Приложение 19.

Таблица 15П. Результаты индирования рентгенограммы сплава полученного из метилата рения – никеля (SMRN-1)

Экспериментальные данные			PDF 2, Re № 05-0702, P6 ₃ /mmc, a = 2.760, c = 4.458 COD, Ni № 00-901-3007, P6 ₃ /mmc a = 2.622, c = 4.321				
Бреговский угол, 2Θ°	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, А	Пик	Бреговский угол, 2Θ°	h	k	l
37.738	9.0	2.386	Re	37.634	1	0	0
40.768	16.1	2.215	Re	40.489	0	0	2
41.493	20.1	2.197	Ni	41.774	0	0	2
43.186	100.0	2.097	Re	42.928	1	0	1
44.605	13.6	2.023	Ni	45.065	0	1	1
68.174	28.1	1.377	Re	67.856	1	1	0
83.294	17.2	1.161	Re	83.743	2	0	1
84.025	12.5	1.1521	Ni	85.441	2	0	0

Приложение 20.

Таблица 16П. Результаты индирования рентгенограммы сплава полученного из изопропилата рения – никеля (SIRN-1)

Экспериментальные данные			PDF 2, Re № 05-0702, P6 ₃ /mmc, a = 2.760, c = 4.458 COD, Ni № 00-901-3007, P6 ₃ /mmc a = 2.622, c = 4.321				
Бреговский угол, 2Θ°	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние d, А	Пик	Бреговский угол, 2Θ°	h	k	l
40.805	24.3	2.211	Re	40.489	0	0	2
41.119	25.0	2.195	Ni	41.774	0	0	2
43.619	100.0	2.195	Re	42.928	1	0	1
44.892	9.4	2.019	Ni	45.065	0	1	1
68.023	8.9	1.377	Re	67.856	1	1	0
84.040	92	1.152	Ni	85.441	2	0	0