

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА
ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії

д.х.н., професор Сергій Вікторович Рябухін

Протокол №__ засідання кафедри

Від «__»_____ 2023 року

**КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ТІОФЕНІВ
НА ОСНОВІ СУЛЬФІДУ РЕНІЮ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра

Студента напряму підготовки 102 «Хімія»

ОП «Хімія» (високі технології)

Тітової Анни Олексіївни

Науковий керівник

д. х. н., проф., чл.-кор. НАН України

Колотілов Сергій Володимирович

Оцінка захисту роботи

АНОТАЦІЯ

Роботу спрямовано на дослідження нового каталізатора гідрування тіофенів – сульфїду ренїю і його композитів з активованим вугїллям – використання яких дозволило б одержувати похідні дигїдро- та тетрагїдротїофени, тобто проводити гідрування тіофену без розриву гетероциклїчного кїльця. В роботї досліджено каталїтичнї властивостї сульфїду ренїю Re_2S_7 в процесах гідрування тіофенів, розроблено спосїб одержання композиту Re_2S_7 з активованим вугїллям (що дало можливїсть збільшити питому поверхню сульфїду ренїю за рахунок його диспергування по поверхнї носїя), досліджено каталїтичнї властивостї такого композиту та визначено межї застосування таких систем для одержання похідних дигїдро- та тетрагїдротїофенів. Сульфїд ренїю досліджено методами електронної мїкроскопїї, рентгенфотоелектронної спектроскопїї та рентгенофазового аналізу. Органїчні сполуки, утворенї в результатї гідрування тіофенів, досліджено методами ЯМР і газової хроматографїї. В результатї виконання роботи запропоновано каталїзатори для одержання сполук з фрагментом ди- та тетрагїдротїофену. Re_2S_7 і його композити також можуть знайти застосування для гідрування широкого ряду органїчних сполук на заміну системам на основї платинових металів.

Ключовї слова: каталїзатор гідрування, тіофени, сульфїд ренїю.

ANNOTATION

The work is aimed at researching a new catalyst for the hydrogenation of thiophenes - rhenium sulfide and its composites with activated carbon - the use of which would allow obtaining derivatives of dihydro- and tetrahydrothiophenes, i.e. hydrogenation of thiophene without rupture of the heterocyclic ring. The work investigated the catalytic properties of rhenium sulfide Re_2S_7 in the hydrogenation processes of

thiophenes, developed a method of obtaining a composite Re₂S₇ with activated carbon (which made it possible to increase the specific surface of rhenium sulfide due to its dispersion on the surface of the carrier), investigated the catalytic properties of such a composite, and determined the limits of the application of such systems for obtaining dihydro- and tetrahydrothiophene derivatives. Rhenium sulfide was investigated by electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray phase analysis. Organic compounds formed as a result of hydrogenation of thiophenes were investigated by NMR and gas chromatography methods. As a result of the work, catalysts for obtaining compounds with a di- and tetrahydrothiophene fragment were proposed. Re₂S₇ and its composites can also find applications for the hydrogenation of a wide range of organic compounds as a replacement for systems based on platinum metals.

Key words: hydrogenation catalyst, thiophenes, rhenium sulfide.

Зміст

ВСТУП.....	5
I. Огляд літератури	7
1.1 Підходи до відновлення тіофенів	7
1.2 Гідрування тіофену у присутності каталізаторів на основі металічних частинок.....	9
1.3 Каталізатори гідрування ненасичених органічних сполук на основі ренію	11
1.4. Висновки з огляду літератури	15
II. Методи та матеріали.....	16
2.1 Одержання сульфїду ренію та його композиту	16
2.2 Гідрування гетероциклічних сполук у присутності сульфїду ренію.....	17
III. Результати і обговорення	20
3.1 Формування і будова сульфїду ренію та його композитів.....	20
3.2 Каталітичні властивості Re_2S_7 та композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$	28
Висновки.....	37
Список використаних джерел	38

ВСТУП

Гідрування ненасичених органічних сполук широко використовується в крупнотонажному хімічному виробництві, зокрема для одержання насичених органічних сполук для виробництва розчинників, компонентів лаків і фарб, а також в тонкому органічному синтезі для селективного гідрування ненасичених органічних сполук. Наразі як каталізатори гідрування переважно використовуються системи на основі платинових металів, а також нікель Ренея. Недоліками каталізаторів на основі металів платинової групи є їх висока вартість та токсичність, що особливо важливо у випадку одержання речовин для фармацевтики. Так, склад платинових металів в активних фармацевтичних інгредієнтах строго контролюється і зазвичай становить не більше 10^{-5} мольн. % [1]. В багатьох випадках виникає потреба очищення продукту від слідових кількостей каталізатору, особливо при синтезі сполук для фармацевтики.

Як альтернатива композитам, що містять метали платинової групи, для процесів каталітичного гідрування розглядаються матеріали на основі нікелю [2], кобальту [3], графенів [4] тощо.

Недоліком нікель-вмісних систем як каталізаторів гідрування є їх недостатньо висока активність. При цьому більшість каталізаторів гідрування, які використовуються в теперішній час, не придатні для гідрування "чутливих" молекул типу тіофену, взаємодія якого з воднем у присутності каталізаторів, як правило, веде до утворення бутану і H_2S , а також сульфідів металів платинової групи, що отруюють каталізатор. Таким чином, розробка нових каталізаторів гідрування тіофену, використання яких дозволить зберігати гетероциклічне кільце і одержувати похідні дигідро- або тетрагідротіофену, є актуальною задачею.

Перспективною заміною композитів на основі платинових металів для гідрування ненасичених органічних сполук є сполуки ренію і композити, що містять реній [5]. Ідея, покладена в основу дипломної роботи, полягала в тому,

що гідрування тіофену та його похідних у присутності сульфїду ренїю може проходити із збереженням тіофенового гетероциклїчного кільця через відмінності механїзму активації водню на поверхні металів та сульфїдів металів [6], таких, як сульфїд ренїю.

Мета роботи полягала в розробці каталїзаторів гідрування тіофенів на основі сульфїду ренїю, використання яких дозволило б одержувати похідні дигїдро- та тетрагїдротїофенів, та визначенні меж застосування таких систем для одержання похідних дигїдро- та тетрагїдротїофенів.

В роботі досліджено каталїтичні властивості сульфїду ренїю Re_2S_7 в процесах гідрування тіофенів, розроблено спосіб одержання композиту Re_2S_7 з активованим вугїллям (що дало можливість збільшити питому поверхню сульфїду ренїю за рахунок його диспергування по поверхні носія) та досліджено каталїтичні властивості такого композиту.

I. Огляд літератури

1.1 Підходи до відновлення тіофенів

Гідрування сірковмісних сполук зі збереженням гетероциклу є складною задачею, бо застосування більшості відомих каталізаторів призводить до утворення сірководню та насичених сполук.

Реакція Берча [7-8] – це один зі способів гідрування гетероциклічних сірковмісних сполук, яка проходить у розчині лужних металів у рідкому аміаку з використанням спиртів як джерела протонів. При обробці тіофену натрієм в рідкому аміаку при -40°C у присутності метанолу утворюється суміш ізомерних дигідротіофенів, а також продукти розщеплення ароматичного кільця [9, 10]. Основним недоліком цього способу є використання рідкого аміаку, який окрім отруйності, також є вогнебезпечним і утворює вибухові суміші з повітрям.

Ще одним способом одержання гомологів тіофену є іонне гідрування [11, 12], яке полягає у використанні пари протон-гідридної пари, а точніше, системи $\text{CF}_3\text{COOH} \cdot \text{HSiEt}_3$. За цим методом монозаміщені (2-алкіл, 3-алкіл, 3-арил) тіофени відновлюються до відповідних тетрагідротіофенів, при цьому 3-алкілтіофени гідруються набагато повільніше і з гіршим виходом. В цих умовах також можна відновлювати 2,5-діалкілтіофени, але при використанні 2,5-діарилтіофенів відновлення не відбувається. Гідрування незаміщеного тіофену проходить в рази повільніше з утворенням суміші тетрагідротіофену та 2,5-дигідротіофену. Галогенідний ліганд, карбоксильна та ефірна групи у другому положенні тіофенового кільця заважають проходженню реакції, але, якщо ці групи розташовані на кінці 2-заміщених бічних ланцюгів, вони не перешкоджають гідруванню. Як середовище для йонного гідрування використовувалась система $\text{HSiEt}_3 \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ (рис. 1) [13], а також $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zn}$ [14]. Недоліком цього способу є потреба у використанні триетилсилану, який є токсичним та пожежонебезпечним.

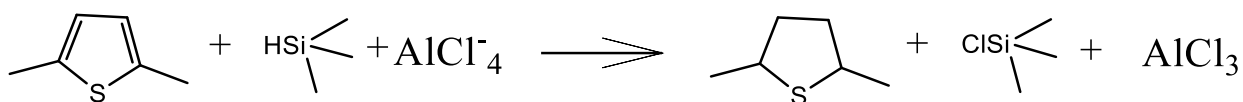


Рис. 1. Гідрування тіофенів з використанням системи $\text{HSiEt}_3 \cdot \text{AlCl}_3 \text{-HCl}$

Також описано гідрування тіофену у складі координаційних сполук. При відновленні координованого тіофену, який міститься у комплексі $(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Mn}(\text{CO})_3$, боргідридом натрію, отримують 2,3-дигідротіофен [15]. Серед недоліків можна виділити складність процедури: одержання комплексу з тіофеном та виділення дигідротіофену.

Серія способів гідрування тіофенових похідних базується на застосуванні комплексів платинових металів в якості каталізаторів. Відомі способи гідрування з використанням комплексів рутенію $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ [16] та $[\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-methylallyl})_2]$ (рис. 2) [17] та комплексів іридію $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{H})_2(\eta^1\text{-SC}_4\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$ як каталізаторів [18]. Недоліком цих способів є висока вартість платинових металів і каталізаторами на їх основі, яка також пов'язана із складністю одержання подібних комплексів і їх відсутністю на ринку.

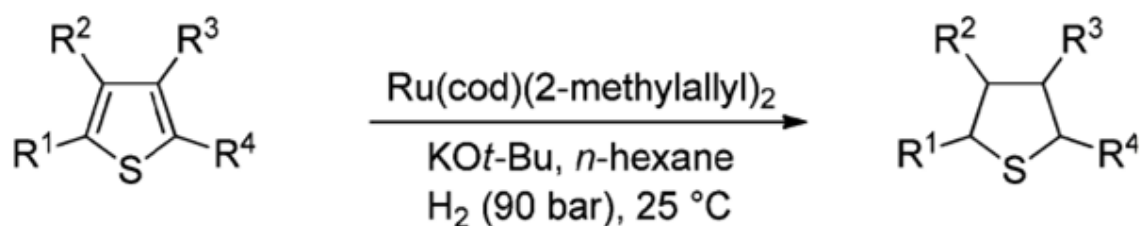


Рис.2. Гідрування тіофенів з використанням комплексів рутенію. Схема з роботи [17]

Крім гомогенного гідрування, відомі способи гідрування тіофену в умовах гетерогенного каталізу, де в якості каталізаторів використовуються

перехідні метали і їх сполуки. Використання цих металів (нікелю, платини та паладію) для гідрування тіофенів призводить до так званого "отруєння каталізатора" [19, 20]. Можна досягти успіхів при гідруванні молекулярним воднем зі підвищеної температури та підвищення тиску, але реакція все одно проходить з дуже низькою селективністю і побічними продуктами, сірководнем та вуглеводнями.

Ще одним способом гідрування є відновлення тіофену до тетрагідротіофену з паладієм на вугіллі, як каталізатором. Особливістю цього каталізатора є його високе відношення до тіофену для подолання отруйного ефекту. Зі збільшенням часу реакції збільшувались і виходи тетрагідротіофенів і продуктів гідрогенолізу [19]. Недоліком такого способу є знову ж таки дороговизна каталізатора і невідтворюваність реакції.

Відомий метод гідрування тіофену в газовій фазі з сульфідом паладію, як каталізатором, який призводить до утворення тетрагідротіофену, бутану і сірководню [20]. При гідруванні з використанням сульфиду молібдену при 350°C тіофен відновлюється до тетрагідротіофену і бутантіолу. Недоліками даних способів є низький вихід цільового тетрагідротіофену, отруєння каталізатора та потреба у використанні високих температур та тиску.

1.2 Гідрування тіофену у присутності каталізаторів на основі металічних частинок

Застосування більшості поширених каталізаторів для гідрування, як нікель Ренея чи паладій на вугіллі, неефективне у випадку гідрування тіофену та його похідних, оскільки приводить до розриву кільця і утворення бутану і сірководню. Розглянемо декілька реакцій тіофену з такими каталізаторами.

Гідрування тіофену в газовій фазі в присутності паладій-сульфідного каталізатора. Каталізатор готували шляхом просочення носія (аморфний алюмосилікат) водним розчином хлориду паладію, сушінням при 110°C

протягом 5 год та обробкою сірководнем. при 150°C протягом 1 год. Гідрування тіофену проводили при підвищеному тиску водню, який подавався в реактор з каталізатором, що розігрівається безінерційною піччю. За результатами досліджень автори зробили висновок, що гідрування в досліджуваних умовах відбувається за паралельно-послідовною схемою (рис. 1.1) і приводить до переважних продуктів бутану і сірководню [20].

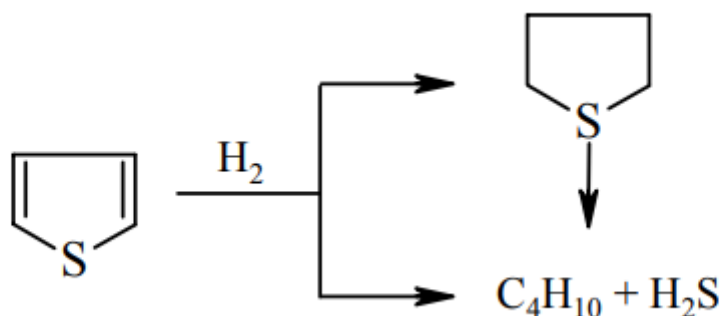


Рис. 3. Гідрування тіофену в присутності паладій-сульфідного каталізатора.

Схема з роботи [20]

В літературі є відомості про гідрування тіофенів на нікелі Ренея. При застосуванні нікеля Ренея як каталізатора, відбувається розрив кільця, що супроводжується десульфуризацією і розширення ланцюга чотирма атомами карбону (рис. 4). В результаті цей метод не призводить до утворення тетрагідротіофену, але широко використовується для отримання алканів, кетонів, карбонових кислот і їх похідних [21].

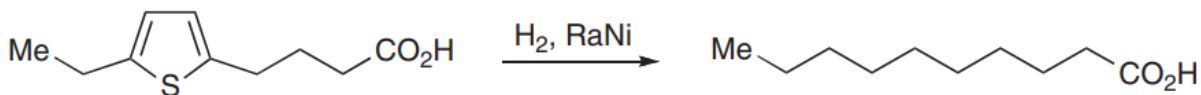


Рис. 4. Гідрування тіофенів на нікелі Ренея. Схема з роботи [21]

Для гідрування тіофенів може бути застосований каталізатор $Ni-Mo/Al_2O_3$. Вважається, гідродесульфуризація тіофену відбувається двома

паралельними шляхами: шляхом прямої десульфуризації з утворенням проміжних продуктів бутадієну та бутенів і шляхом гідрування з утворенням проміжних продуктів дигідротіофену та тетрагідротіофену (рис. 5). В кінцевому результаті серед одержаних продуктів тетрагідротіофену не було. [22].

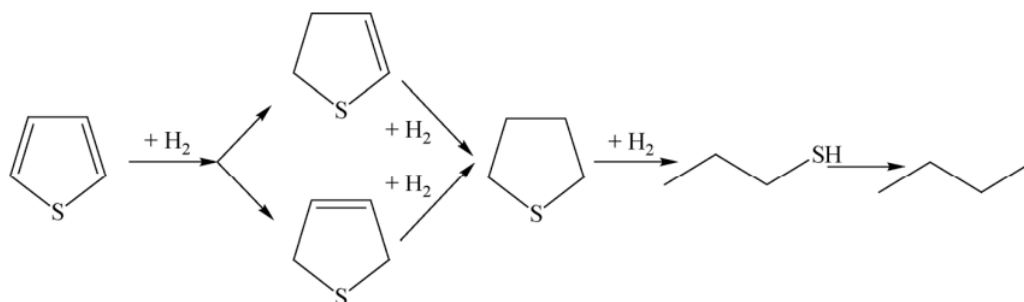


Рис. 5. Гідрування тіофенів на каталізаторі Ni-Mo/Al₂O₃. Схема з роботи [22]

1.3 Каталізатори гідрування ненасичених органічних сполук на основі ренію

Сполуки ренію та композити, що його містять, є перспективними каталізаторами для гідрування органічних ненасичених сполук, а також хорошою заміною для платинових металів через свою низьку вартість та достатньо високу ефективність.

Одним з таких каталізаторів є композит, який містить у складі реній, мідь та вуглець і позначається Re-Cu-MS. Цей композит був синтезований за допомогою методу одношарового поверхнево-активного сполучення. Розмір частинок металу в композиті становив 3,6–4,4 нм, площа поверхні композиту – 1169 м²/г, об'єм пор – 1,04 см³/г. Застосовувався як каталізатор рідкофазного гідрування бурштинової кислоти. Продуктами гідрування є бутиролактон та 1,4-бутандіол. Реакція проходила з додаванням 0,2 г каталізатору на 0,5 г бурштинової кислоти при температурі 200°C та тиску 80 атм протягом 20

годин. Загальний вихід 42 % [23]. Недоліком композиту є складна процедура його одержання.

Також описані біметалічні ренійвмісні композити паладію і ренію на TiO_2 , одержані відновленням сполук цих металів на поверхні TiO_2 . Ці композити використовувались як каталізатори для гідрування водного розчину бурштинової кислоти і отримання бутандіолу. Вдалося досягти 66% виходу 1,4-бутандіолу після 48 годин реакції та при використанні композиту з таким масовими частками металів: 2% Pd і 3,4-3,6% Re. Ці композити мали більш високу активність, ніж їх монометалічні аналоги, що є проявом синергізму [24]. Недоліком композиту є наявність паладію у його складі.

Відомі композити з Ru, Pd та Re на активованому вугіллі [25], що також застосовувались для гідрування водного розчину бурштинової кислоти з утворенням 1,4-бутандіолу. Далі коротко описаний процес приготування композитів. Для введення карбоксильних груп активоване вугілля окиснювали розчином NaClO (15%). Після цього через катіонний обмін окисненого вугілля з розчинами $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ або $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ готували монометалічний каталізатор. Потім вугілля фільтрувалось, сушилось і відновлювалось в потоці водню при температурі 300°C і пасивувалось в газовій суміші O_2/N_2 (1%). Для приготування біметалічних каталізаторів, монометалічний просочувався водним розчином NH_4ReO_4 , далі сушилися і відновлювалися так само, як монометалічні. В монометалічних каталізаторах спостерігалась хороша дисперсія металевих частинок, про яку свідчать результати рентгенівської дифракції, на якій були відсутні дифракційні піки Pd або Ru. Також аналіз ТЕМ показав лише малі частинки Pd або Ru (2-3 нм). В біметалічному каталізаторі з масовими частками Re 4% та Ru/C 2% були наявні 2 типи частинок. Перший – це малі частинки Ru або Ru з невеликою кількістю Re, розміром до 2 нм, а другий – більші частинки Ru і Re або агломераті дрібних частинок Re, розміром 15-60 нм. Вихід бутандіолу і селективність реакції при температурі 160°C і тиску 150 бар і використанні цих каталізаторів гідрування

становив 62-66%. Недоліком композиту є знову ж таки наявність в його складі Pd і Ru – металів платинової групи.

Ще одним з каталізаторів є біметалічний Ru–Re/C. Композит складається з активованого вугілля із нанесеними наночастинками Ru і Re розміром 2 нм. Композит використовувався як каталізатор гідрування бурштинової та левулінової кислот з утворенням лактонів або діолів, та проявив високу активність в таких реакціях. Найвищої селективності реакції (82%) було досягнуто при вмісті 1,9% Ru та 3,6% Re/C за температури 140°C [26].

Інший каталізатор – композит Re–Ru/МС на мезопористому вугіллі, використовувався для гідрування бурштинової кислоти з утворенням бутандіолу. Площа поверхні композиту становила 800 м²/г, а діаметр пор – 5,2 нм, розміри металічних наночастинок становили 5-8 нм [27].

Описано біметалічні композити Re/Ru та Re/Rh, які являють собою нанокластери із розмірами наночастинок в діапазоні від 2 до 4 нм. Виявлено, що вони є ефективними каталізаторами гідрування первинних амідів до первинних амінів з селективністю до 95%. Готували каталізатори *in situ* із Ru₃(CO)₁₂/Re₂(CO)₁₀ для приготування Re/Ru та Rh₆(CO)₁₆/Re₂(CO)₁₀ для Re/Rh. Найвища селективність спостерігалась за проведення реакції при температурі 160°C та тиску H₂ 100 атм [28]. Недоліком усіх наведених вище композитів є все та ж проблема – платинові метали у їх складі.

У літературі також описано композит Re/МС, отриманий нанесенням ренію на мезопористий вуглець, оброблений сірчаною кислотою. Для нанесення на вугілля Re, його просочували ацетоновим розчином ReCl₅. Було отримано серію композитів з площею поверхні в діапазоні 448-1124 м²/г, та об'ємом пор 0,42-1,62 см³/г. Розмір частинок Re – 3,9-27,8 нм (в залежності від розміру пор носія). Зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти (0, 0,2, 0,4), збільшувались і площа поверхні та об'єм пор каталізатора для каталізаторів Re/МС-Х, де Х – молярна концентрація сірчаної кислоти. Але для Re/МС-Х, де Х=0,4, 0,6, 0,8 та 1,0, площа поверхні і об'єм пор навпаки зменшувались з

підвищенням концентрації сірчаної кислоти. На основі цих даних авторами було зроблено висновок, що при обробці вугілля високими концентраціями сірчаної кислоти руйнуються канали та збільшується мікропористість через зменшення мезопористості композиту. Каталітичну активність цих композитів перевіряли на реакції гідрування бурштинової кислоти до тетрагідрофурану, при цьому найбільший вихід становив 38,3%, при використанні Re/МС-0,4 [29]. Основним недоліком даного композиту є складність приготування мезопористого активованого вугілля.

Описано композит, що містить у складі ReS_2 . Він має вигляд щільних мікросфер, розміщених на поверхні активованого вугілля. Одержували композит за допомогою сольвотермічного синтезу в одній ємності шляхом взаємодії декакарбонілу диренію, елементарної сірки та ароматичного розчинника (бензолу, толуолу або п-ксилолу) протягом 24 годин при 180°C [30]. Недоліком є потреба у використанні декакарбонілу диренію, який є токсичним.

Також описані композити сульфідів молібдену та ренію. Вони були отримані сольвотермічним окисним декакарбонілюванням карбонілів відповідних металів сіркою. Як розчинник використовувався п-ксилол. Реакцію проводили в присутності гексадециламіну, одержуючи нанокompозити MoS_2/HDA і ReS_2/HDA [31]. Недоліком є використання карбонілів ренію та молібдену для одержання композитів, а вони токсичні.

Відомо про композит графену з кластерами $[\text{Re}_x\text{Se}_y\text{Cl}_z]$. Композит отримують самозбіркою цих кластерів на поверхні графену. Аміни аліфатичного ряду спрямовують процес самозбірки [32]. Недоліком композиту є використання графену, який є відносно дорогим.

Описано композит одношарового ReS_2/C , у склад якого входить ReS_2 у вигляді нанопластинок, що вбудовані в аморфне вугілля. Каталізатори були синтезовані шляхом гідротермальної обробки перрената амонію, тіосечовини, броміду тетраоктиламонію при температурі 180°C протягом 48 год, та подальший відпал при 400°C в тоці аргону. ReS_2/C був протестований у

гідродесульфуризації легких вуглеводнів, з використанням 3-метилтіофену як модельної молекули, і продемонстрував підвищену каталітичну активність у порівнянні з каталізатором $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33]. Недоліком каталізатору є необхідність використання тетраоктиламонію броміду та потреба у відпалі в атмосфері аргону для одержання композиту.

1.4. Висновки з огляду літератури

Результатом проведеного аналізу літературних даних є такі висновки:

1. Гідрування сполук з фрагментом тіофену на більшості каталізаторів, що зараз широко використовуються в органічному синтезі, відбувається з розривом тіофенового циклу і утворенням H_2S . У той же час наразі відома досить обмежена кількість каталізаторів гідрування тіофенів, що забезпечують утворення похідних тетрагідротіофену. Серед таких каталізаторів особливо привабливими є системи, які містять метали платинової групи.
2. Гідрування тіофенів з утворенням тетрагідротіофенів на більшості існуючих каталізаторів гідрування відбувається за дуже високого тиску та температури, наслідком чого є низька селективність процесів. Відтворюваність реакцій гідрування також достатньо низька, що є суттєвим недоліком.
3. Хімічні методи відновлення тіофенів до тетрагідротіофенів досить складні, тому каталітичне гідрування має велику перспективу використання.
4. Розробка способу гідрування гетероциклічних сірковмісних органічних сполук, який базується на використанні ефективного і дешевого каталізатору, що не містить благородних металів, є актуальною задачею.

II. Методи та матеріали

Для роботи використовували наступні реактиви: калію перренат (ч.д.а.), натрію тіосульфат (ч.д.а.), хінолін (ч), метанол безводний, дихлорметан безводний, хлоридна кислота (ч.д.а.), активоване вугілля RWAM-1019. Реагенти надано компанією ТОВ НВП "Єнамін".

Будова та склад композитів підтверджується даними елементного аналізу, який проведено із використанням приладу CarloErba 1106. Рентгенофазовий аналіз проведено з використанням порошкового дифрактометру Bruker D8 Advance з Cu анодом ($\lambda = 0,154$ нм)). Мікрофотографії методом скануючої електронної мікроскопії одержано на мікроскопі Tescan Mira 3 LMU. Ізотерми сорбції N_2 були виміряні на приладі "Sorptomatic 1990" при 77 К.

Каталітичну активність композитів досліджували шляхом гідрування фенілтіофену, 2-(4-фторфеніл)тіофену та 5-бромобензотіофену воднем під тиском 190 атм у присутності композиту сульфиду ренію(VII) і активованого вугілля RWAM-1019.

Склад реакційних сумішей аналізували методом 1H ЯМР (спектрометр Bruker Advance 500) і газової хроматографії з мас-спектрометричним контролем (хроматограф Agilent з квадрупольним детектором 6130В і іонною пасткою ХСТ). Утворення продуктів гідрування підтверджується шляхом аналізу спектрів 1H ЯМР і газових хроматограм реакційних сумішей.

2.1 Одержання сульфиду ренію та його композиту

Одержання Re_2S_7 .

Re_2S_7 був отриманий простим методом осадження. 1 г $KReO_4$ розчиняли у 80 мл 2М HCl , а 5,6 г $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ розчиняли у 25 мл деіонізованої води. Обидва отримані розчини нагрівали до кипіння і змішували разом інтенсивним перемішуванням до утворення чорної суспензії.

Потім суспензію фільтрували, ретельно промивали 2М HCl і сушили при 100 °C у вакуумі протягом ночі.

Одержання композиту Re₂S₇/C

0,174 г (6 ммоль) KReO₄ перемішували в 120 мл 2М хлоридної кислоти до повного розчинення, після чого до розчину при перемішуванні додавали 36г активованого вугілля RWAM-1019. Потім стакан із одержаною сумішшю поміщали до ультразвукової бані на 10 хвилин. Далі суміш нагрівали на магнітній мішалці до кипіння і додавали киплячий розчин 8,87г (36 ммоль) пентагідрату тіосульфату натрію. Перемішування продовжували 5 хвилин, після чого одержаний композит відокремлювали фільтруванням. Осад на фільтрі промивали декілька разів 2М хлоридною кислотою та сушили під вакуумом при 95 °C 24години.

2.2 Гідрування гетероциклічних сполук у присутності сульфідуренію

Гідрування хіноліну в присутності композиту Re₂S₇/C

В тефлоновий стакан об'ємом 100 мл засипали 280 мг каталізатора (Re₂S₇/C), 129 мг (1 ммоль) хіноліну, 0,042 г (0,25 ммоль) додекану, який використовували у якості внутрішнього стандарту для газової хроматографії, та 10 мл метанолу. Стакан поміщали в металічний автоклав, який продували аргоном і заповнювали воднем. Після того автоклав поміщали в нагрівний термостатний блок і реакцію проводили при температурі 50 °C і тиску водню 30 атм. Після завершення часу реакції, автоклав охолоджували до кімнатної температури. Після реакції реакційну суміш переносили на скляний фільтр, промивали дихлорметаном, одержаний розчин переносили в круглодонну колбу. Частина реакційної суміші відбирали на дослідження методами спектроскопії ЯМР (¹H) та газової хроматографії. Вихід 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну склав 97%.

Отримання 1,2,3,4-тетрагідроізохіноліну та 5-бром-1,2,3,4-тетрагідроізохіноліну

Ізохінолін (2 г, 15 ммоль) розчиняли в метанолі з водою (9 : 1, 20 мл) в автоклаві, до розчину додавали $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ 10% (0,89 г, 0,15 ммоль). Реакційну суміш перемішували в атмосфері водню при 100 бар і 100 °С протягом 15 годин. Реакційну суміш охолоджували і фільтрували через тонкий шар SiO_2 і промивали метанолом. Розчинник випарювали, а продукт очищали флеш-хроматографією (гексан:етилацетат, 8:1). Вихід 92%.

Отримання 2,3-дигідро-1-бензотіофенів

1-бензотіофен (1 г, 7,5 ммоль) розчиняють в толуолі (15 мл) в автоклаві, до розчину додають Re_2S_7 (0,44 г, 0,7 ммоль). Реакційну суміш перемішували в атмосфері водню при 200 бар і 170 °С протягом 40 годин. Реакційну суміш охолоджували і фільтрували через тонкий шар SiO_2 і промивали діетиловим ефіром. Розчинник випарювали, а сирий продукт очищали хроматографією в гексані. Вихід 78%.

Гідрування 2-фенілтіофену

В тефлоновий стакан об'ємом 100 мл засипали 1,90 г каталізатора ($\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$), 960 мг (6 ммоль) 2-фенілтіофену, 0,042 г (0,25 ммоль) додекану, який використовували у якості внутрішнього стандарту для газової хроматографії, та 30 мл гексану. Стакан поміщали в металічний автоклав, який продували аргоном і заповнювали воднем. Після того автоклав поміщали в нагрівний термостатний блок і реакцію проводили при температурі 140 °С і тиску водню 190 атм. Після завершення часу реакції, автоклав охолоджували до кімнатної температури. Після реакції реакційну суміш переносили на скляний фільтр, промивали дихлорметаном, одержаний розчин переносили в круглодонну колбу. Частину реакційної суміші відбирали на дослідження методами спектроскопії ЯМР (^1H) та газової хроматографії. Вихід 2-фенілтетрагідротіофену склав 49%.

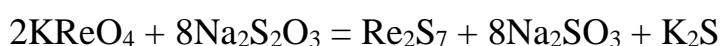
Гідрування 5-бромобензотіофену

В тефлоновий стакан об'ємом 100 мл засипається 1,26 г каталізатора ($\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$), 844мг (4 ммоль) 5-бромобензотіофену, 0,042 г (0,25 ммоль) додекану, який використовували у якості внутрішнього стандарту для газової хроматографії, та 30 мл гексану. Стакан поміщали в металічний автоклав, який продували аргоном і заповнювали воднем. Після того автоклав поміщали в нагрівний термостатний блок і реакцію проводили при температурі 140 °С і тиску водню 190 атм. Після завершення часу реакції, автоклав охолоджували до кімнатної температури. Після реакції реакційну суміш переносили на скляний фільтр, промивали дихлорметаном, одержаний розчин переносили в круглодонну колбу. Частина реакційної суміші відбирали на дослідження методами спектроскопії ЯМР (^1H) та газової хроматографії. Вихід 5-бромо-2,3-дигідробензотіофену склав 23%.

III. Результати і обговорення

3.1 Формування і будова сульфїду ренїю та його композитів

Сульфїд ренїю одержано шляхом взаємодїї $KReO_4$ з тїосульфатом натрію в кислому середовищі. Ймовірно, що реакція проходила через стадію гідролїзу тїосульфат-їону з утворенням H_2S , який реагував з ReO_4^- з утворенням Re_2S_7 . Утворення Re_2S_7 можна формально представити рівнянням реакції:



Склад Re_2S_7 підтверджується даними енергодисперсійного аналізу (ЕДС), який проводився одночасно із дослідженням зразку методом скануючої електронної мікроскопії. За даними ЕДС атомне співвідношення Re:S становить 2:6,8, що в межах похибки експерименту відповідає Re_2S_7 .

За даними рентгенофазового аналізу зразок Re_2S_7 є рентгеноаморфним. В районі $2\theta \approx 40^\circ$ спостерігається "гало" (Рис. 6), яке може бути ознакою існування розвпорядкованої кристалічної ґратки.

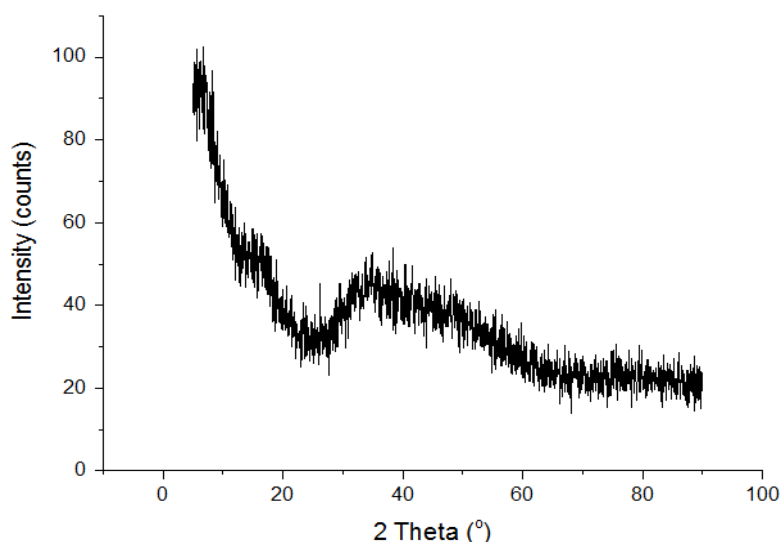


Рис. 6. Дифрактограма чистого Re_2S_7

В роботі [34] запропоновано будову Re_2S_7 , таку будову наведено на рис. 7. В цьому дослідженні за сукупністю даних, в першу чергу за результатами дослідження поглинання рентгенівських променів, автори прийшли до висновку, що Re_2S_7 утворює нескінченні полімерні ланцюги. Результати, одержані в дипломній роботі, повністю узгоджуються з результатними дослідження будови Re_2S_7 , опублікованими в літературі.

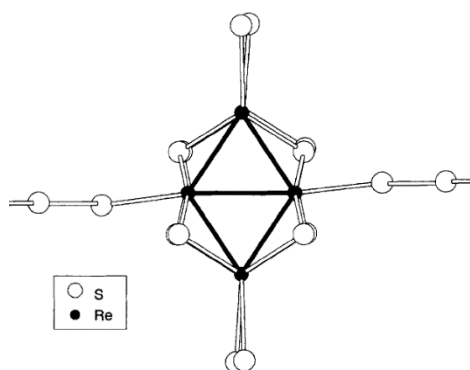
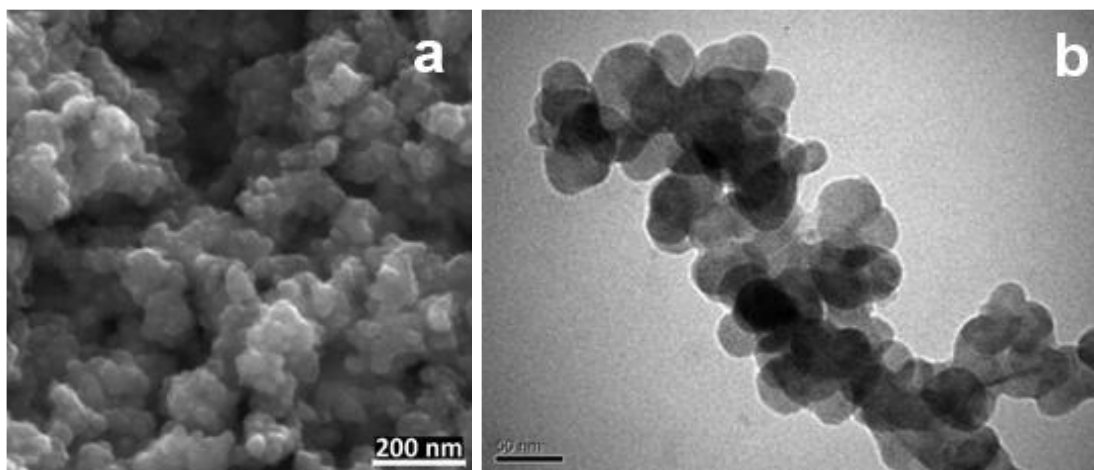


Рис. 7. Будова Re_2S_7 , запропонована в роботі [34]

На мікрофотографіях Re_2S_7 видно окремі частинки, форма яких близька до сферичної, розміром біля 40 нм (Рис. 8(б)). Такі частинки агрегуються в "кульки" розміром біля 100 нм (Рис. 8(а)).



(а)

(б)

Рис 8. Зображення Re_2S_7 , одержані методом СЕМ (а) і ТЕМ (б).

Для збільшення питомої поверхні Re_2S_7 , що використовується як каталізатор гідрування, було одержано його композит з активованим вугіллям. Було використане активоване вугілля марки RWAM-1019 – мікропористе промислове вугілля товарної марки RWAM-1019, що одержують карбонізацією кокосової шкарлупи. Це вугілля характеризується досить високими адсорбційними характеристиками, а саме, величина питомої площі поверхні $S_{\text{БЕТ}}$ становить $1040 \text{ м}^2/\text{г}$, об'єму пор за Гурвічем – $0,46 \text{ см}^3/\text{г}$, об'єму мікропор за Дубініним-Радушкевичем – $0,38 \text{ см}^3/\text{г}$.

Композит $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ одержано взаємодією розчинів перренату калію та тіосульфату натрію у кислому середовищі в умовах гідротермального синтезу за температури $100 \text{ }^\circ\text{C}$. За даними визначення вмісту ренію методом атомно-адсорбційного аналізу композит містить $3,67 \%$ Re, що відповідає $5,9 \%$ Re_2S_7 .

На порошковій дифрактограмі $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ відсутні чітко виражені рефлекси, які можна віднести до Re_2S_7 (рис. 9). Таким чином, Re_2S_7 утворює рентгеноаморфні частинки на поверхні активованого вугілля.

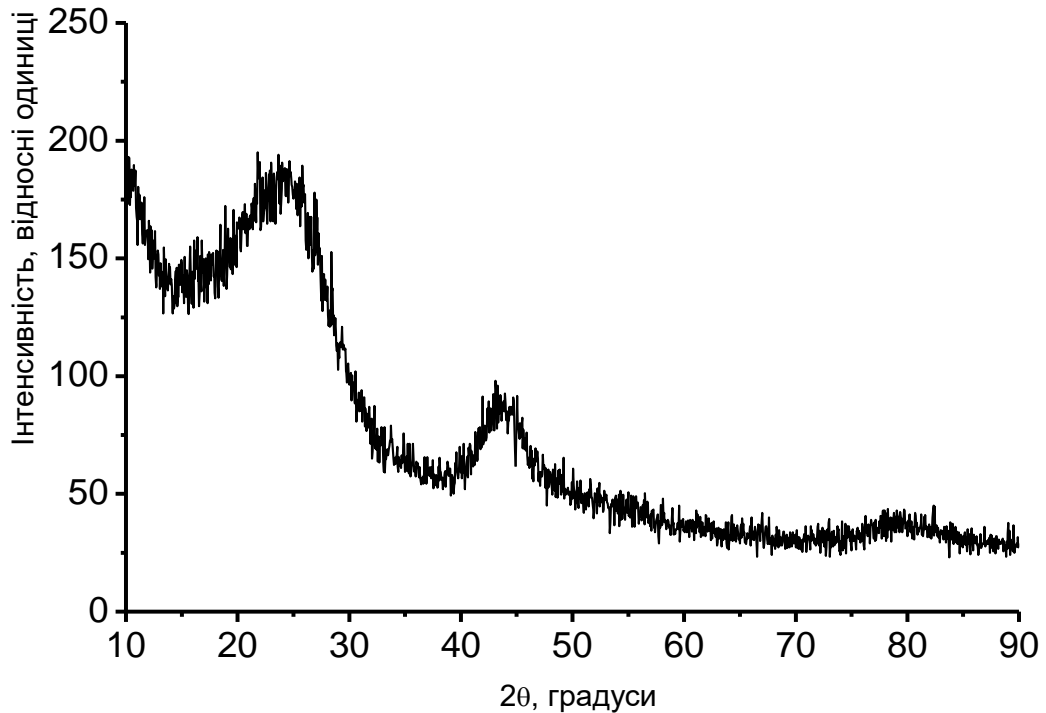


Рис. 9. Дифрактограма композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$.

За даними скануючої електронної мікроскопії, топографія поверхні композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ в режимі вторинних електронів несуттєво відрізняється від поверхні активованого вугілля (Рис. 10(а)), тобто сульфід ренію рівномірно розподілений по поверхні вугілля. В режимі зворотно-розсіяних електронів видно білі "плями", які відповідають фазі з більш важкими елементами (ренійвмісна фаза) (Рис. 10(б)). Помітно, що така фаза досить рівномірно розподілена по поверхні композиту. Мікрофотографії композиту, одержані методом СЕМ в режимі зворотно розсіяних електронів і вторинних електронів, майже однакові. Таким чином, можна зробити висновок про те, що частинки Re_2S_7 рівномірно розподіляються по поверхні композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$, на поверхні композиту немає окремих крупних частинок Re_2S_7 .

Аналогічний висновок можна зробити і з мікрофотографії, одержаної методом ТЕМ - окрему фазу, яку можна було б віднести до Re_2S_7 , не видно (Рис. 10(в)).

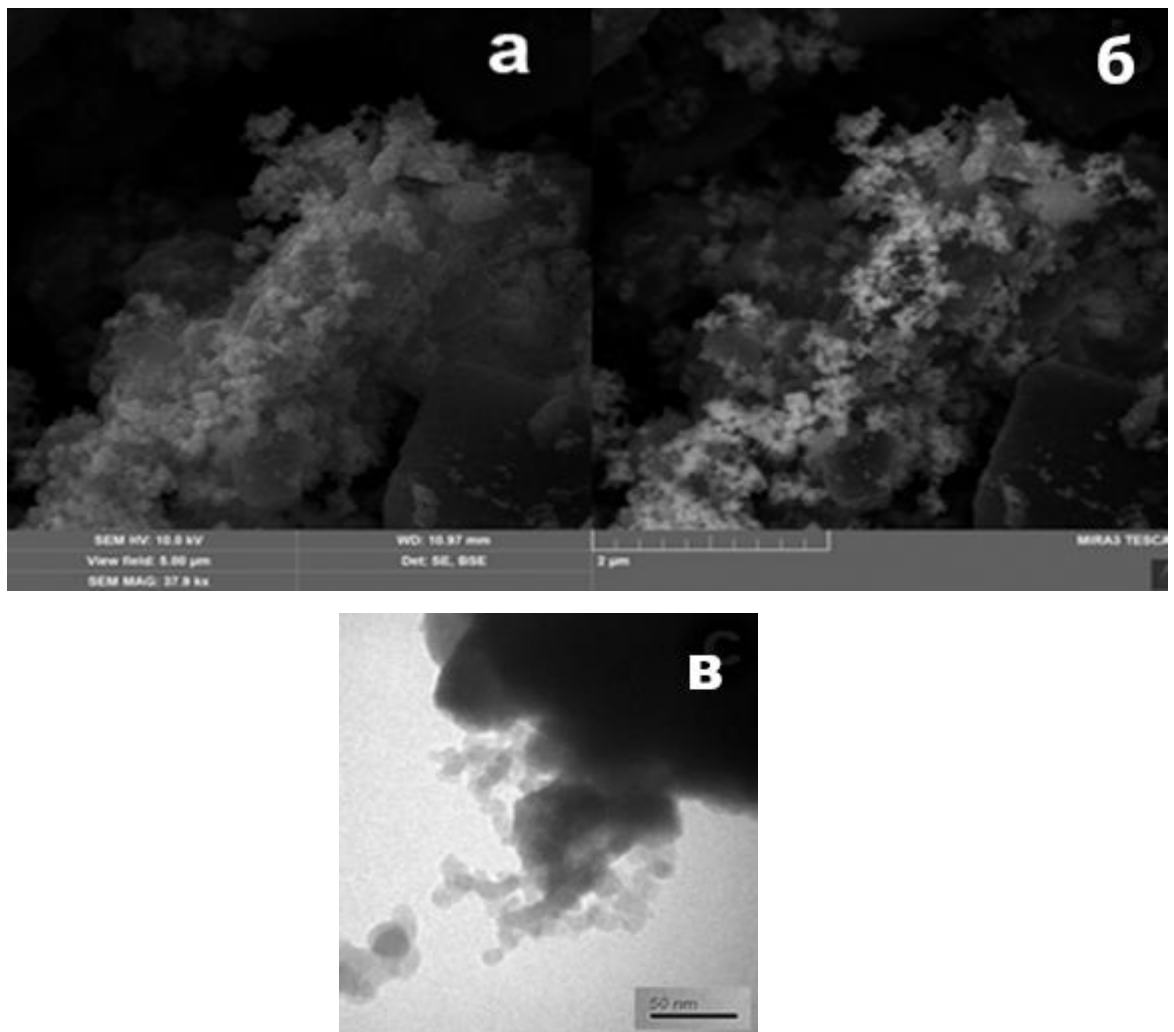


Рис. 10. Мікрофотографії композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$, одержані методом СЕМ в режимі вторинних електронів (а), зворотно розсіяних електронів (б), а також мікрофотографія, одержана методом ТЕМ (в)

За даними дослідження адсорбції азоту (рис. 11), після осадження Re_2S_7 об'єм пор композиту за Гурвічем становить $0,42 \text{ см}^3/\text{г}$, що на $0,04 \text{ см}^3/\text{г}$ менше ніж у вихідного вугілля (табл. 1); величина питомої площі поверхні $S_{\text{БЕТ}}$ становить $955 \text{ м}^2/\text{г}$, що на $85 \text{ м}^2/\text{г}$ менше, ніж у вихідного вугілля; об'єму мікропор за Дубініним-Радушкевичем – $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$, що на $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ менше, ніж у вихідного вугілля. Таке зменшення питомого об'єму пор і питомої площі поверхні обумовлене "розбавленням" пористого зразку важким непористим Re_2S_7 підтверджує формування шару непористого Re_2S_7 .

Таблиця 1. Сорбційні характеристики активованого вугілля і композиту

$\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$

Зразок	$V_{\text{пор}}$ (за Гурвічем), $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мікропор}}$ (за Дубініним-Радушкевичем), $\text{см}^3/\text{г}$
Активоване вугілля	0,46	1040	0,38
$\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$	0,42	955	0,35

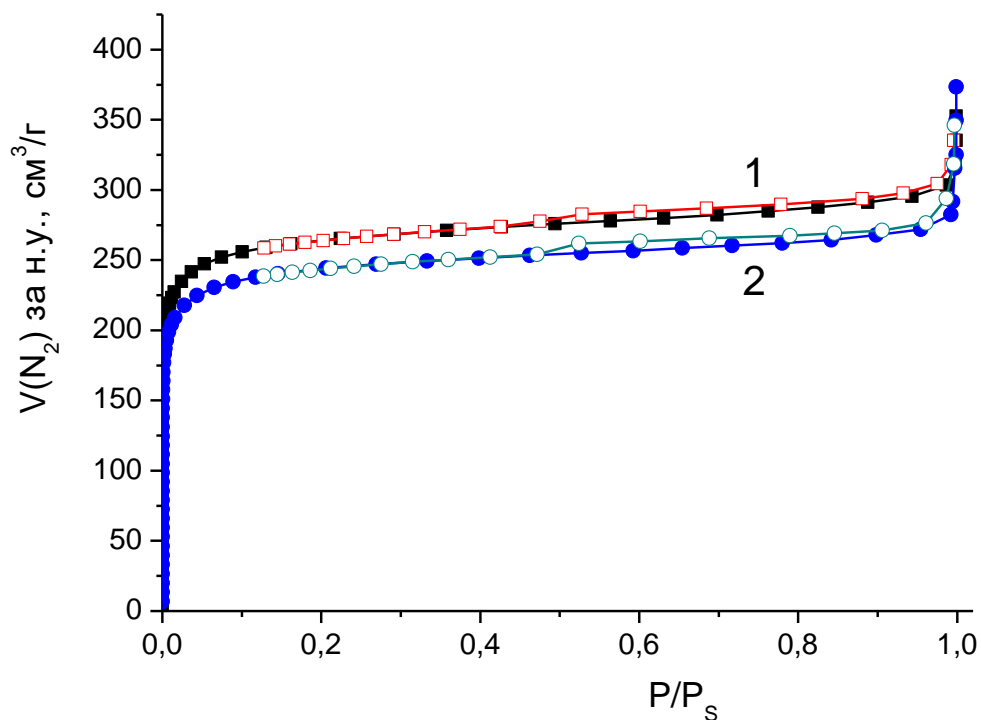


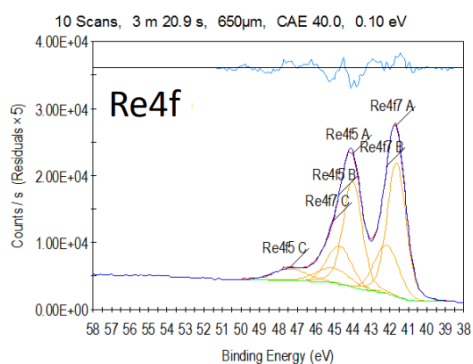
Рис. 11. Ізотерми адсорбції композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ у порівнянні з вихідним вугіллям RWAM-1019. 1 - ізотерми адсорбції і десорбції RWAM-1019, 2 - ізотерми адсорбції і десорбції композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$.

Близькість значень повного об'єму пор (об'єм пор за Гурвічем, тобто об'єм за $P/P_s = 0,95$) і об'єму мікропор за Дубініним-Радушкевичем є ознакою того, що майже усі пори в зразку є мікропорами. Відповідно, Re_2S_7 сам по собі

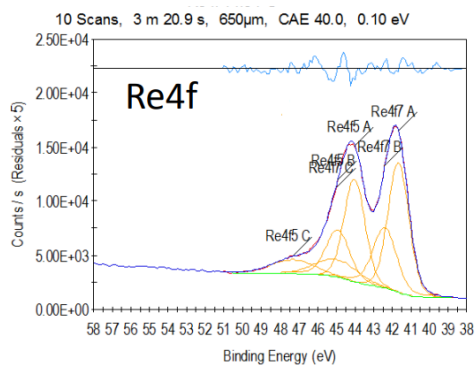
не є пористою фазою, і ця сполука, скоріше за все, рівномірно розподіляються по поверхні носія - активованого вугілля.

Щоб глибше зрозуміти взаємодію видів Re_2S_7 з вуглецевим носієм і перевірити хімічний склад поверхневого шару, були проведені дослідження РФЕС отриманих катализаторів (рис. 12, 13). РФЕ-спектри високої роздільної здатності Re 4f і S 2p Re_2S_7 і $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ показані на рисунках 12, 13. У випадку катализаторів Re_2S_7 сигнали Re 4f можна розкласти на три піки, два піки домінантного рівня розташовані при 41,66 і 44,23 еВ (відповідно Re 4f_{7/2} і Re 4f_{5/2}), що відповідає Re⁺⁴. Інший слабкий пік (47,62 еВ) відповідав оксидам ренію з вищими ступенями окиснення Re⁺⁵ і Re⁺⁶. Подібна картина спостерігається для зразка $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$, але інтенсивність піків зовсім інша. Таким чином, зразок Re_2S_7 в основному містить реній у ступенях окиснення +4, при цьому в зразку також є реній у ступенях окиснення +5 і +6. Варто відзначити, що в РФЕ-спектрі не було знайдено ренію в ступені окиснення +7, і таким чином сполука Re_2S_7 утворена ковалентними зв'язками Re-S на відміну від іонних зв'язків.

Сигнали S 2p обох зразків можна розкласти на п'ять піків, пов'язаних із видами S^{2-} , S_2^{2-} та SO_4^{2-} (рис. 13(а)). Для Re_2S_7 енергії зв'язку S 2p_{1/2} при 161,72 еВ і S 2p_{3/2} при 162,51 еВ відповідають S^{2-} , S_2^{2-} -лігандам, S 2p_{1/2} (169,31 еВ) і S 2p_{3/2} (168,28 еВ) були віднесені до видів SO_4^{2-} відповідно. У випадку $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ s, показаному на рис. 13(б), два піки енергії зв'язку, розташовані при 163,35 еВ і 164,21 еВ, що відповідають пікам основних рівнів 2p_{3/2} і 2p_{1/2} S^{2-} і S_2^{2-} -лігандів, S 2p_{1/2} (168,83 еВ) і S 2p_{3/2} (167,92 еВ) були віднесені до SO_4^{2-} . Можна зробити висновок про те, що на повітрі відбувається часткове окиснення сульфїду до сульфату.

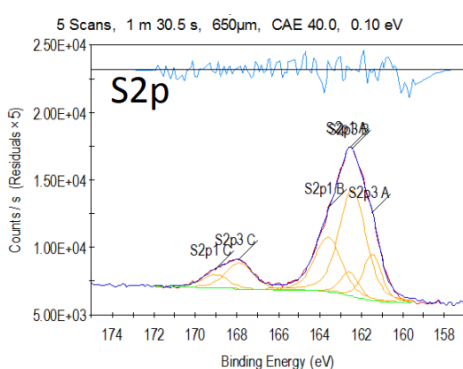


а

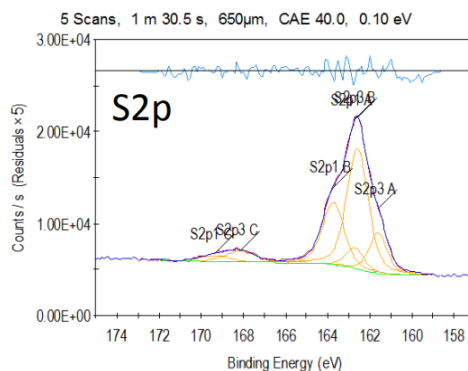


б

Рис. 12. Рентгенфотоелектронні спектри основного рівня Re 4f у Re_2S_7 (а) та композиті $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ (б)



а



б

Рис. 13. Рентгенфотоелектронні спектри основного рівня S 2p у Re_2S_7 (а) та композиті $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ (б)

Подібність РФЕ-спектрів Re_2S_7 до і після гідрування є показником того, що при гідруванні не відбувається зміни ступеню окиснення ренію.

Таким чином, в роботі розроблено метод одержання композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$. перевагою такого композиту на описаним в літературі аналогом ReS_2/C є суттєво більш простий спосіб одержання, в якому немає потреби у використанні тетраактиламонію броміду для одержання композиту та

необхідності прогрівання одержаного проміжного продукту в атмосфері аргону.

3.2 Каталітичні властивості Re_2S_7 та композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$

Для оцінки того, чи буде Re_2S_7 взагалі каталізувати органічні сполуки, було досліджено гідрування хіноліну і ряду заміщених хінолінів в присутності такого сульфїду. Встановлено, що відбувається гідрування піридинового кільця з утворенням похідних 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну. Ізохіноліни відновлюються націло в присутності води і/або сильної неорганічної кислоти, з 1 мольним відсотком каталізатора при 100 градусах і 100 атм. Додавання кислоти не змінило продукти реакції, різниця лише в тому, що був отриманий гідрохлорид із незначно більшою кількістю домішок.

Встановлено, що гідрування заміщених хінолінів в таких саме умовах проходить з виходами від 36-37 % (6-метоксіхіноліні на 2-метилхінолін, відповідно) до 99 % (6-трифторметилхінолін), табл. 2. Приклад ЯМР-спектру продуктів гідрування заміщених хінолінів, а саме 6-бромохіноліну, наведений на рис. 14.

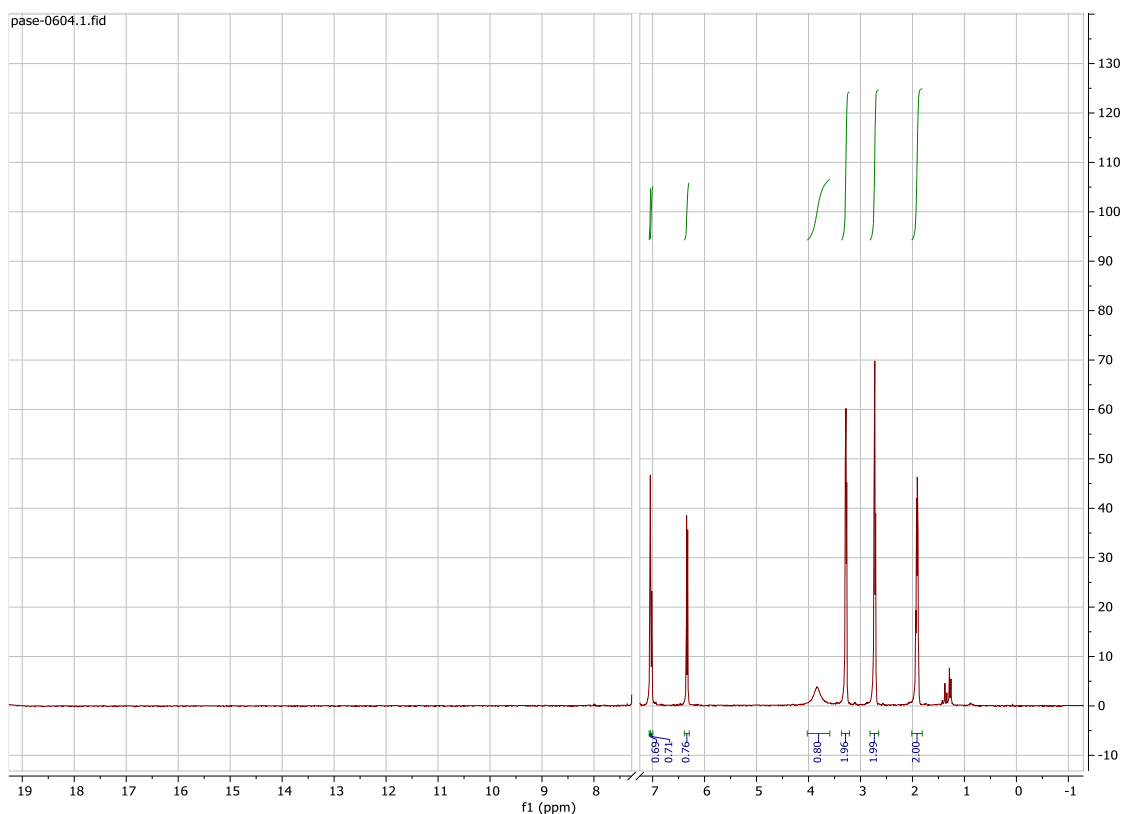
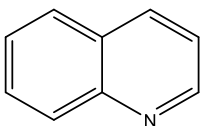
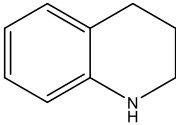
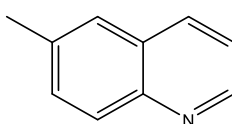
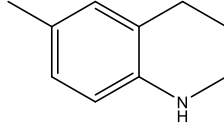
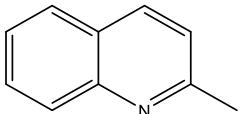
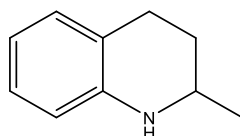
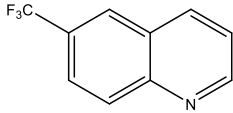
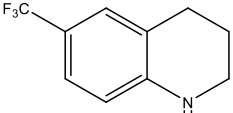
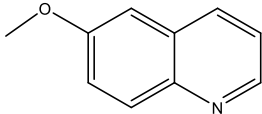
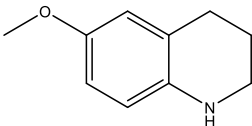
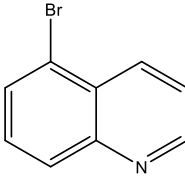
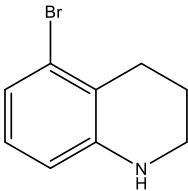
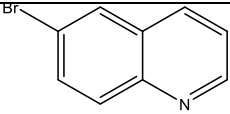
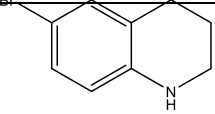
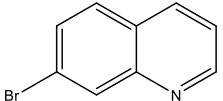
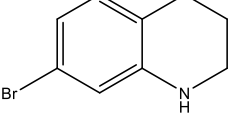
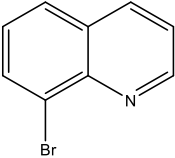
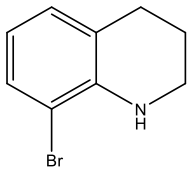
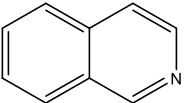
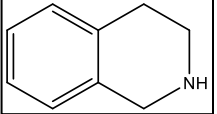


Рис. 14 Спектр ЯМР продукту реакції гідрювання 6-бромохіноліну, проведеного в присутності композиту $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$.

Таблиця 2. Результати гідрювання хіноліну та його похідних на композиті $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ ($T=100^\circ\text{C}$, $t=16\text{h}$, $p=30\text{атм}$, $0.5\text{ mol}\%$ Re_2S_7)

	Субстрат	Продукт	Вихід, %
1			97
2			77
3			37

4			99
5			36
6			95
7			96
8			85
9			99
10			98

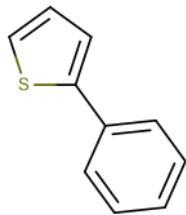
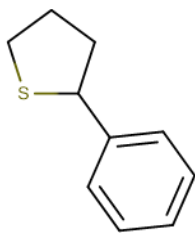
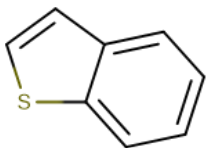
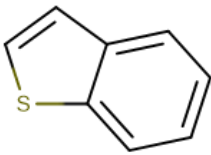
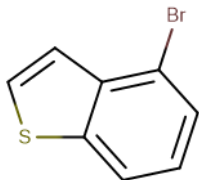
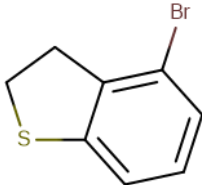
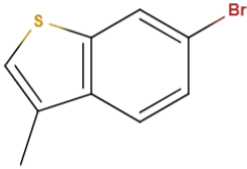
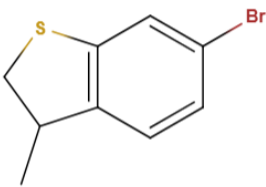
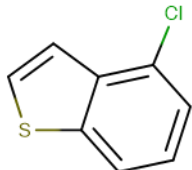
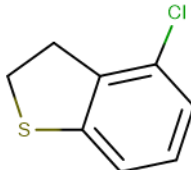
Гідрування заміщених тіофенів та їх похідних на композиті Re_2S_7/C

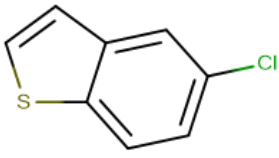
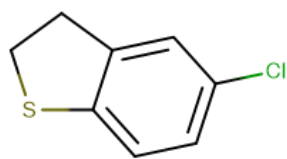
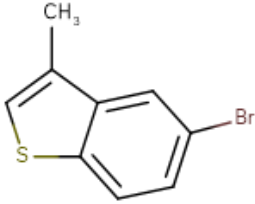
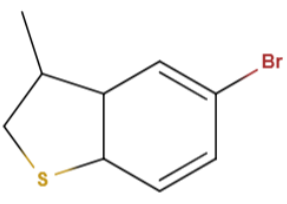
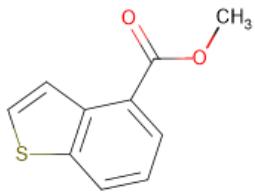
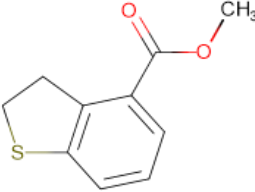
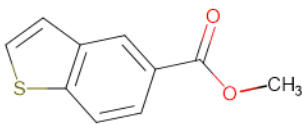
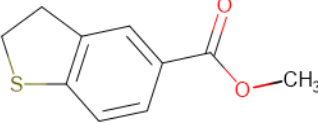
Досліджено реакції гідрування ряду заміщених тіофенів у присутності одержаного в роботі композиту Re_2S_7/C . Результати зображено в таблиці 3. Було проведено ряд експериментів для визначення оптимальних умов реакції (температура, тиск, розчинник), а також субстратів, на яких можливо проводити гідрування. Для гідрування тіофенів потрібен інший розчинник, ніж для хінолінів. Метанол виявився невідходячим, як і будь-який нуклеофільний розчинник, тому що при гідруванні в його присутності відбувається

приєднання метильної групи до тіофенового кільця або розкриття тіофенового ядра з приєднанням метильної групи до сірки.

Табл.3 Результати гідрування заміщених тіофенів та їх похідних на композиті

$\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ ($T = 175^\circ\text{C}$, $t = 16$, $p = 185\text{атм}$, $10\text{ mol}\% \text{Re}_2\text{S}_7$)

	Субстрат	Продукт	Вихід
1			49%
2			78%
3			70%
4			12%
5			45%

6			66%
7			11%
8			24%
9			39%

Були використані різні розчинники, щоб перевірити вплив їх полярності на вихід продукту. Як розчинники використовувались толуол, хлорбензол, 1,2-дихлорбензол і N-метилпіролідон (в порядку збільшення полярності). В результаті було визначено, що збільшення полярності розчинника не призводить до суттєвих змін протікання реакції чи виходу продуктів.

Гідрування не призвело до успіху для тіофенів з ціано- та альдегідною групами, оскільки відбувається відновлення не тіофенового кільця, а функціональних груп з утворенням аміно- та гідрокисльною групами, відповідно. Карбонові кислоти також не гідруються напряму, але гідруються їх естери.

Оскільки механізм реакції повністю недосліджений, важко сказати, чому на деяких субстратах гідрування працює з високими виходами

(наприклад, хлор- і бромзаміщені бензтіофени), а на інших з набагато меншими. Також гідрування бензтіофенів, на відміну від хінолінів, відбувається не націло, але з допомогою хроматографії можна розділити продукт і вихідну сполуку.

Для гідрування використовувались чистий сульфід ренію та сульфід ренію, нанесений на вугілля. Після порівняння результатів, було визначено, що чистий сульфід ренію має таку ж каталітичну активність, як і нанесений на вугілля. Тому застосування $\text{Re}_2\text{S}_7/\text{C}$ для бензтіофенів не має сенсу, оскільки маса такого каталізатора буде значно більше. Отже, застосування порівняно великої маси по відношенню до субстрату при застосуванні 5 і більше відсотків 10%-го сульфиду ренію, є недоцільним.

Для визначення оптимальних умов також було проведено ряд експериментів, в ході яких визначено, що бензтіофени можливо відновити лише дуже в жорстких умовах, принаймні 170 градусів і 5 мольних відсотків каталізатора. На даний момент найбільш оптимальні умови: 175 градусів, 10М відсотків каталізатору за тиску 185 атм. Вища температура призводить до більшої кількості домішок в тому числі смол, склад яких поки що встановити не вдалося.

В табл. 3 наведені результати гідрування тіофенів в оптимальних умовах реакції. На препаративних масах вийшло досягти 70% виходу в хлорзаміщеному бензтіофені. Вихід продуктів фіксувався за результатами GCMS і ^1H ЯМР, перевага надавалася кількісним даним ЯМР. Для фіксування проходження реакції з неідентифікованими продуктами використовувалась конверсія (відсоток на який зменшився сигнал вихідного продукту по відношенню до нових сигналів).

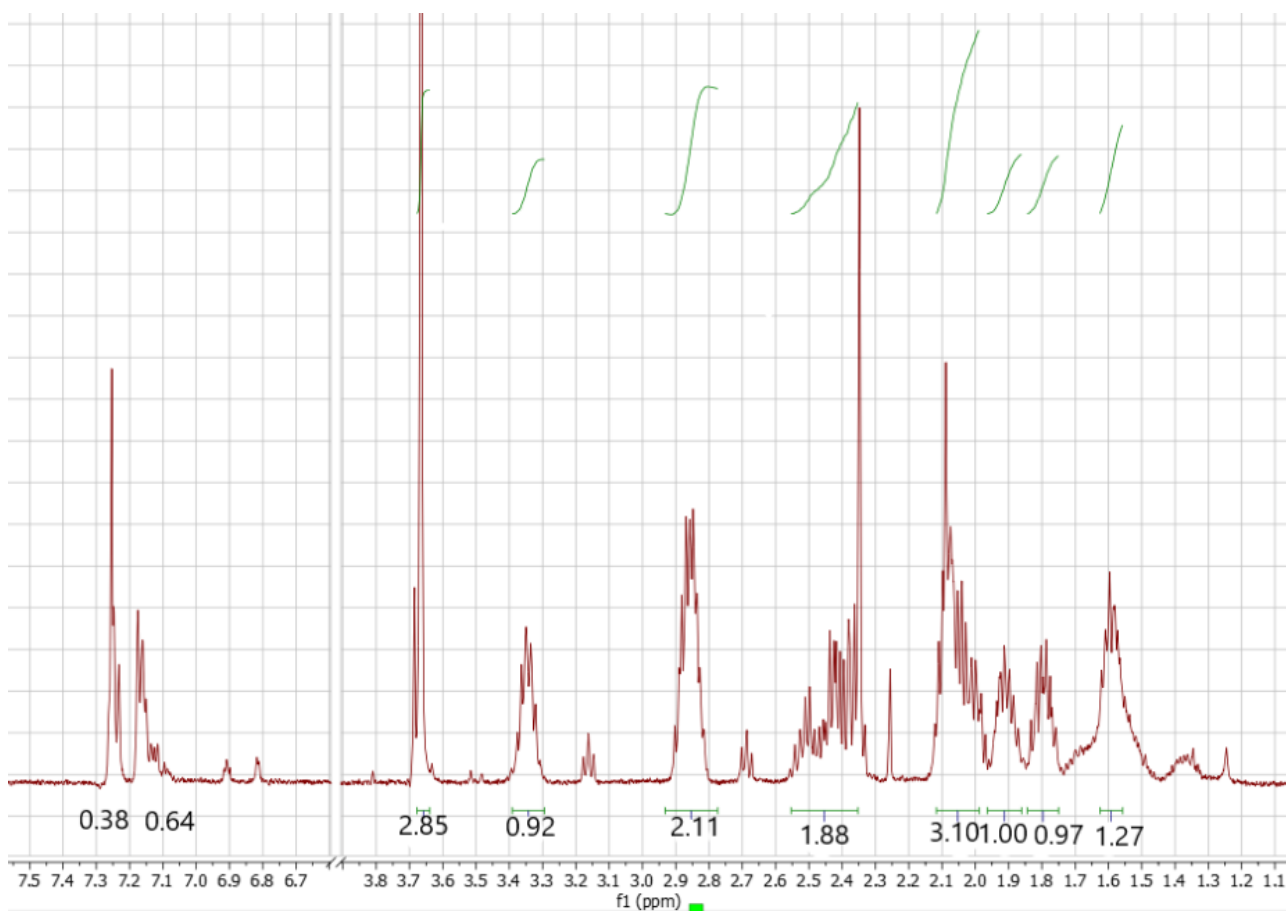


Рис. 15. Спектр ^1H ЯМР продуктів гідрування метил 3-(тіофен-2-іл)пропаноату

На рис. 15 наведений Спектр ЯМР суміші продуктів гідрування естеру метил 3-(тіофен-2-іл)пропаноату. На спектрі виділено піки продукту та ароматичні піки вихідної сполуки. Також наявні піки побічних сполук, що утворюються в ході реакції. За допомогою аналізу спектру ЯМР було визначено конверсію вихідної сполуки, що становила 89%. Шляхом хроматографічного розділення виділено фракції продукту і домішок для їх аналізу на GCMS.

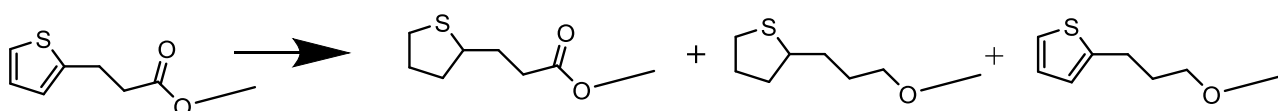


Рис. 16. схема утворення продуктів гідрування метил 3-(тіофен-2-іл)пропаноату

З естеру була отримана 3-(тіолан-2-іл) пропанова кислота, ^1H ЯМР спектр якої наведено на рис 16. За допомогою цього спектру, а також мас-спектру сполуки (рис.17), була ще раз підтверджена будова сполуки.

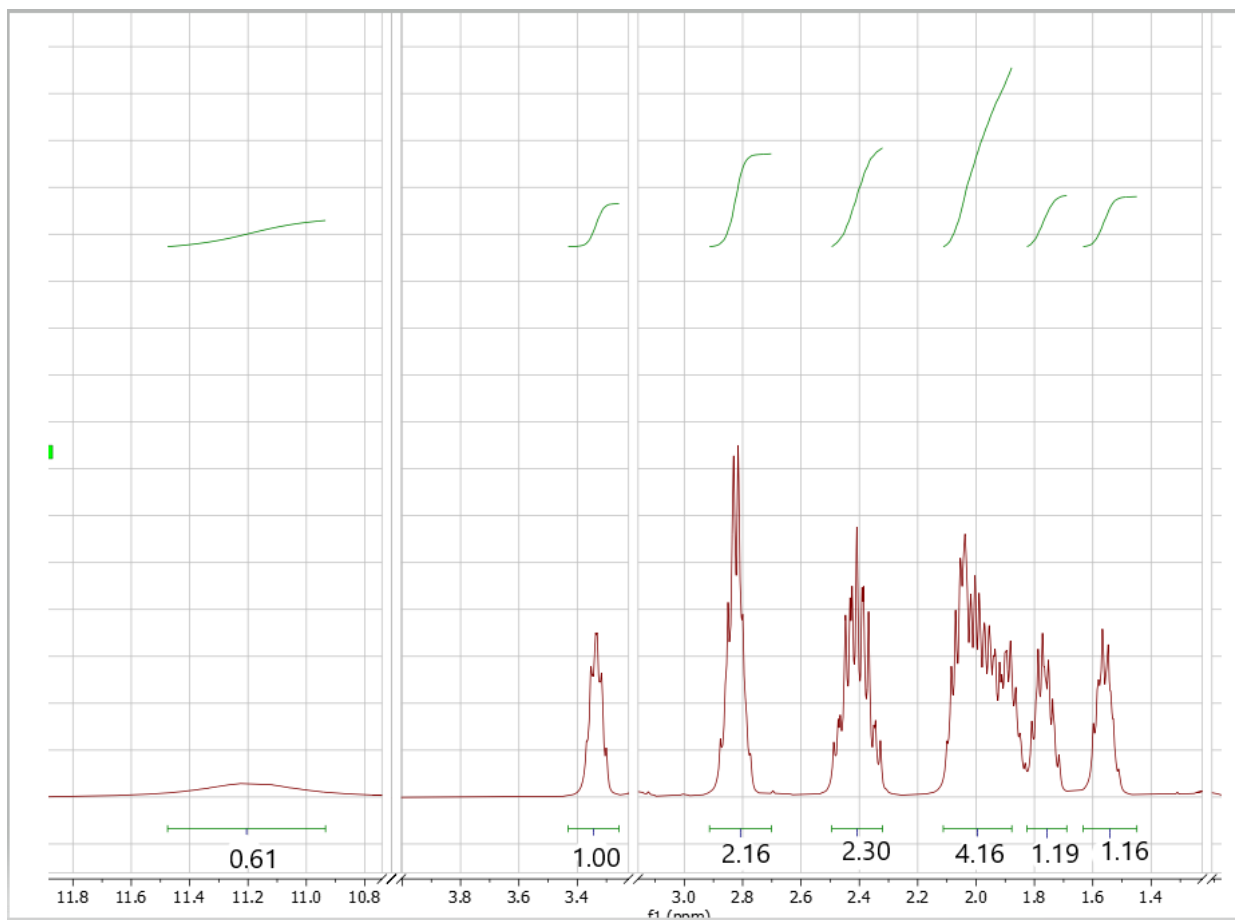


Рис 17. спектр ^1H ЯМР 3-(тіолан-2-іл) пропанової кислоти

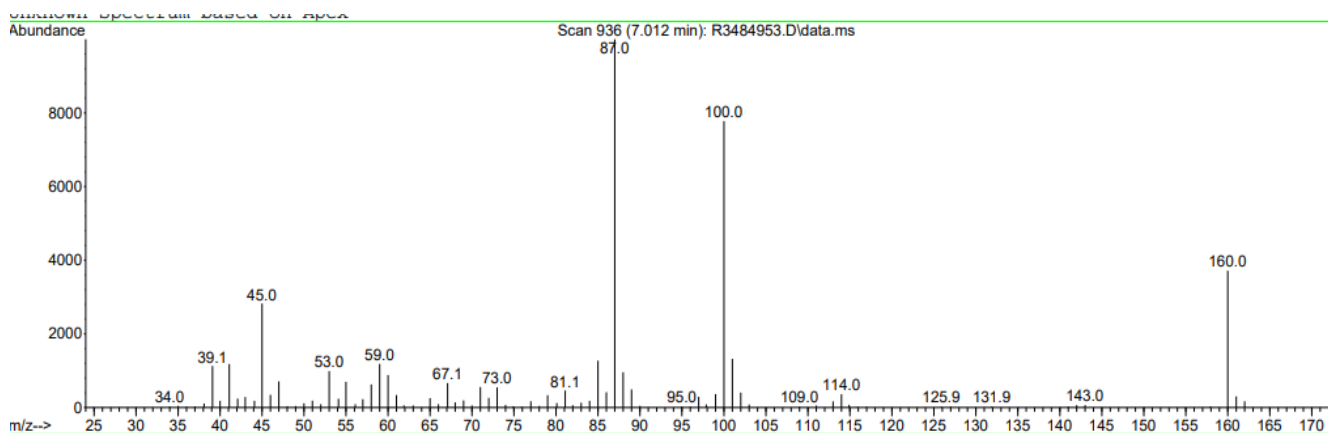


Рис.18. Мас-спектр 3-(тіолан-2-іл) пропанової кислоти

За таким же принципом визначались і продукти гідрування інших сполук, наприклад, 5-бромобензотіофену, ЯМР- та мас-спектр, якого наведені на рисунках 19, 20.

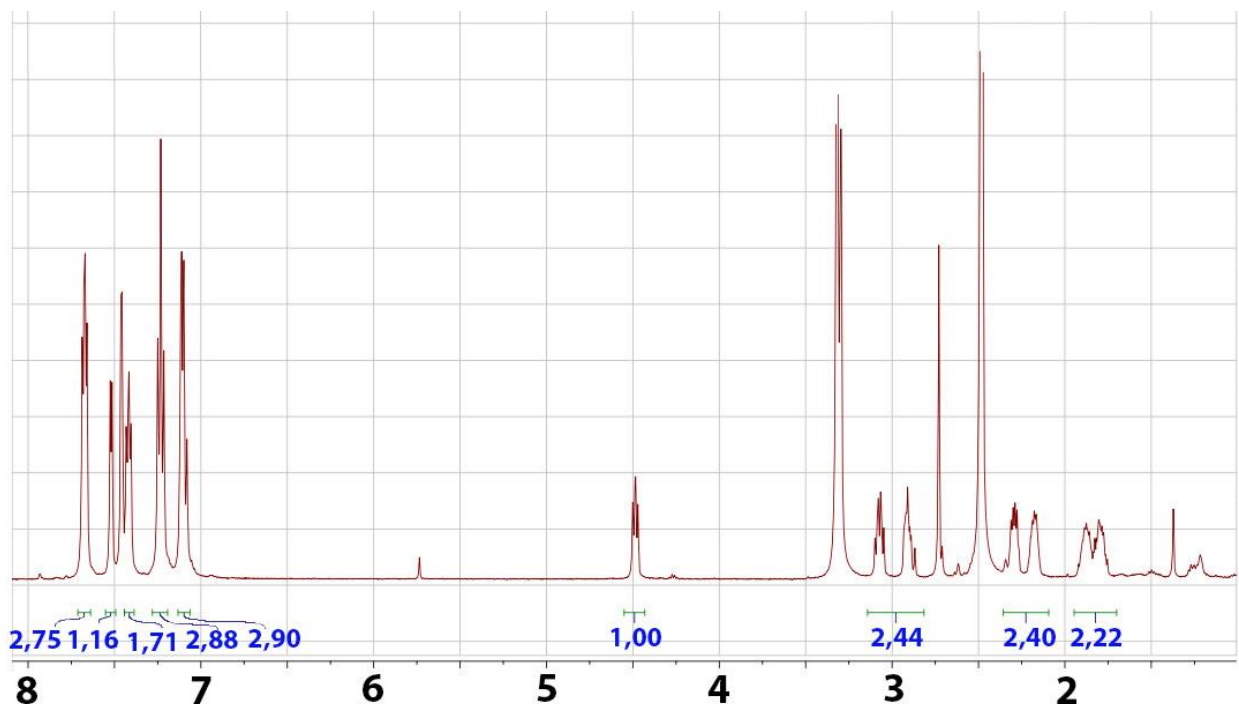


Рис. 19. Спектр ¹H ЯМР суміші продуктів реакції гідрування 5-бромобензотіофену в присутності каталізатора Re₂S₇/C.

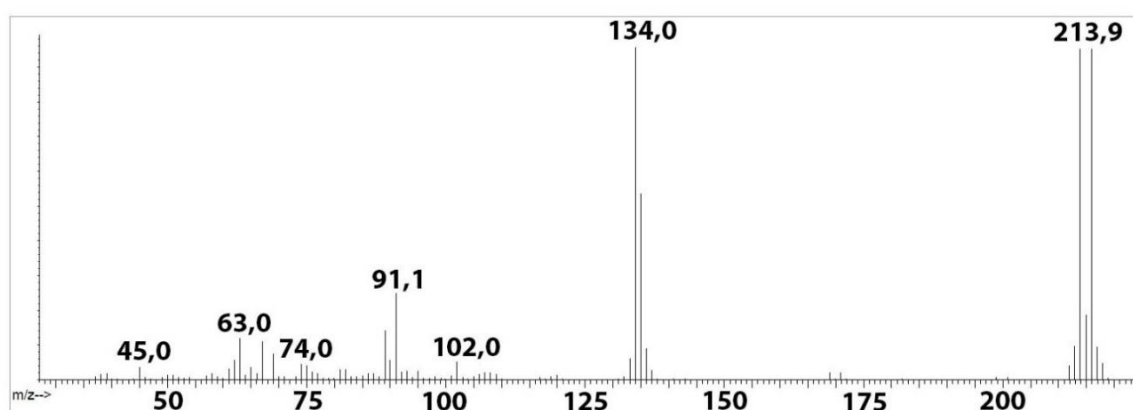


Рис. 20. Мас-спектр основного продукту реакції гідрування 5-бромобензотіофену в присутності каталізатора Re₂S₇/C (пік № 6 при 8,438 хв, ділянка: 11218690, 21,63%).

Висновки

1. В роботі одержано рентгеноаморфний Re_2S_7 , який складається з сферичних частинок розміром біля 40 нм та містить переважно Re^{+4} , а також Re^{+5} та Re^{+6} . Ця сполука є ковалентним сульфідом ренію.
2. Формування Re_2S_7 в присутності активованого вугілля веде до формування композиту, який містить нанорозмірні частинки Re_2S_7 , рівномірно розподілені по поверхні активованого вугілля.
3. Re_2S_7 та композит на його основі виявляє каталітичну активність в процесах гідрування хіноліну та тіофенів. При використанні таких сполук як каталізаторів утворюються похідні тіофену без розкриття тіофенового циклу.
4. В результаті виконання роботи запропоновано каталізатори для одержання сполук з фрагментом ди- та тетрагідротіофену, що утворюються внаслідок гідрування відповідних заміщених тіофенів. Re_2S_7 і його композити також можуть знайти застосування для гідрування широкого ряду органічних сполук на заміну системам на основі платинових металів.

Список використаних джерел

1. Guideline for elemental impurities, Committee for Human Medicinal Products, European Medicines Agency, Amsterdam, 2019
2. Pandey, D., & Deo, G. (2015) *Chemical Engineering Communications*, 203(3), 372–380.
3. Zhang, S., Gan, J., Xia, Z., Chen, X., Zou, Y., Duan, X., & Qu, Y. (2020) *Chem.* 6, 11, 5 2994-3006.
4. Abakumov, A. A., Bychko, I. B., Selyshchev, O. V., Zahn, D. R. T., Qi, X., Tang, J., & Strizhak, P. E. (2019) *Carbon*, 157, 277-285.
5. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе М.: Наука, 1983. - 248с.
6. Y. Liu, A. J. McCue, J.g Feng, S. Guan, D. Li, J. A. Anderson (2018) *Journal of Catalysis*, 364, 204-215
7. Birch S.F., McAllan D.T. (1950) *Nature* 165:899.
8. Birch S.F., McAllan D.T. (1951) *J. Chem. Soc.* 2556.
9. Blenderman W.G., Joullie´ M.M. (1979) *Tetrahedron Lett.* 4985.
10. Blenderman W.G., Joullie´ M.M. (1983) *J. Org. Chem.* 48:3206.
11. Kursanov D.N., Parnes Z.N., Loim N.M. (1974) *Synthesis* 633.
12. Kursanov D.N., Parnes Z.N., Bolestova G.I., Belen´kii L.I. (1975) *Tetrahedron* 31:311.
13. Parnes Z.N., Lyaknovetsky Y.I., Kalinkin M.I., Kursano D.N. (1978) *Tetrahedron* 34:1703.
14. Jayakumar S., Modak A., Guo M., Li H., Hu X., Yang Q. (2018) *Chem.- Eur. J.* 23:7791.
15. Lesch D.A., Richardson J.W, Jacobson J, Robert A, Angelici R.J. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* 106:2901.
16. Borowski A.F., Sabo-Etienne S., Donnadieu B., Chaudret B. (2003) *Organometallics* 22:4803.

17. Urban S., Beiring B., Ortega N., Paul D., and Glorius F., (2012) *J. Am. Chem. Soc.* 134:15241–15244.
18. Bianchini C., Meli A., Peruzzini M., Vizza F., Herrera V., Sa´nchez-Delgado R.A. (1994) *Organometallics* 13:721.
19. Mozingo R., Harris S.A., Wolf D.E., Hoffhine C.E., Easton J., Nelson R., Folkers K. (1945) *J. Am. Chem. Soc.* 67:2092.
20. Mashkina A. V. and Salakhtueva L. G. (2001) *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 37:5.
21. Katritzky, A. R., Ramsden, C. A., Joule, J. A., Zhdankin, V. V. (2010), *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 383–472.
22. Shang, H., Ye, P., Yue, Y., Wang, T., Zhang, W., Omar, S., & Wang, J. (2019) *Frontiers of Chemical Science and Engineering*.
23. Kang, K. H., Hong, U. G., Jun, J. O., Song, J. H., Bang, Y., Choi, J. H., Song, I. K., et. al. (2014). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395, 234–242.
24. Ly, B. K., Minh, D. P., Pinel, C., Besson, M., Tapin, B., Epron, F., & Especel, C. (2012) *Topics in Catalysis*, 55(7-10), 466–473.
25. Minh, D. P., Besson, M., Pinel, C., Fuertes, P., & Petitjean, C. (2010) *Topics in Catalysis*, 53(15-18), 1270–1273.
26. Corbel-Demaiilly, L., Ly, B.-K., Minh, D.-P., Tapin, B., Especel, C., Epron, F., Pinel, C., et. al. (2013). *Chem. Sus. Chem.*, 6(12), 2388–2395.
27. Kang, K. H., Hong, U. G., Bang, Y., Choi, J. H., Kim, J. K., Lee, J. K., Song, I. K., et. al. (2015) *Applied Catalysis A: General*, 490, 153–162.
28. Beamson, G., Papworth, A. J., Philipps, C., Smith, A. M., & Whyman, R. (2011). *Journal of Catalysis*, 278(2), 228–238.
29. Hong, U. G., Park, H. W., Lee, J., Hwang, S., Yi, J., & Song, I. K. (2012) *Applied Catalysis A: General*, 415-416, 141–148.
30. Aliaga, J. A., Araya, J. F., Lozano, H., Benavente, E., Alonso-Nuñez, G., & González, G. (2015). *Materials Chemistry and Physics*, 151, 372–377.

31. Aliaga, J. A., Araya, J. F., Villarroel, R., Lozano, H., Alonso-Núñez, G., & González, G. (2014). *Journal of Coordination Chemistry*, 67(23-24), 3884–3893.
32. Seral-Ascaso, A., Downing, C., Nerl, H. C., Pokle, A., Metel, S., Coelho, J., Nicolosi, V., et. al. (2017). *Materials and Applications*, (1), 1-9.
33. Aliaga, J., Zepeda, T., Araya, J., Paraguay-Delgado, F., Benavente, E., Alonso-Núñez, G., González, G., et. al. (2017) *Catalysts*, 7(12), 377.
34. S.J.Hibble, R.I.Walton, *Chem Comm.* 1996, 2135