Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
Національної академії наук України

УДК 544.47, 546.732, 547.461.2, 661.655, 66.094.25

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

АРАБАДЖИ МИКОЛА ІВАНОВИЧ

ДИСЕРТАЦІЯ
ГІДРУВАННЯ ХІНОЛІНІВ НА НАНОФАЗНИХ КОБАЛЬТ-ВУГЛЕЦЕВИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора філософії в галузі хімії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____(Микола АРАБАДЖИ)

Науковий керівник
Колотілов Сергій Володимирович
заступник директора Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

КИЇВ – 2026

АНОТАЦІЯ

Арабаджи М. І. «Гідрування хінолінів на нанофазних кобальт-вуглецевих каталізаторах» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – хімія. – Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, 2026.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню будови і каталітичних властивостей кобальтовмісних матеріалів, що виявляють каталітичну активність в процесах гідрування хінолінів і широкого ряду ненасичених органічних сполук воднем. Актуальність роботи обумовлена потребою сучасного хімічного виробництва в розробці нових ефективних каталізаторів гідрування, що не містять платинових металів. Кобальтвмісні матеріали, одержані піролізом сполук кобальту(II) з органічними лігандами на інертних носіях, є перспективною альтернативою каталізаторами на основі паладію і платини. Такі матеріали містять вуглецеву складову, роль якої в каталітичних процесах за участю таких систем не з'ясована. Дисертаційну роботу сплановано таким чином, щоб дослідити кобальт-вуглецьвмісні матеріали, такі ж матеріали з модифікованою вуглецевою складовою, ізольовану вуглецеву складову та близькі аналоги таких каталізаторів, що не містять вуглецю.

В дисертаційній роботі розглядаються кобальтовмісні матеріали, одержані за трьома підходами:

1. кобальт-вуглецьвмісний каталізатор гідрування, отриманий піролізом сполуки Co(II) з 1,2-діамінобензолом на аеросилі (SiO_2) і його аналог, одержаний в результаті опромінення вихідного каталізатора електронним пучком з енергією 2,3 МеВ. В роботі також виділено і досліджено вуглецеву складову каталізатора, що

містить залишкову кількість кобальту, який не розчиняється в HCl і HF;

2. каталізатори гідрування, одержані нанесенням кобальту на аеросил та активоване вугілля відновленням солей Co^{2+} борогідридом натрію;
3. каталізатори гідрування, одержані відновним термолізом оксалату кобальту або біметалічних оксалатів Co-Mg, Co-Mn в атмосфері водню за 400–500 °C.

Піролізом координаційної сполуки Co(II) з 1,2-діамінобензеном, нанесеної на аеросил, одержано каталізатор гідрування хіноліну і інших органічних сполук, який далі позначається Co-C/SiO_2. Встановлено, що Co-C/SiO_2 містить близько 9,8 мас.% Co, за даними РФА і ТЕМ він має в своєму складі наночастинки металічного кобальту кубічної модифікації (Co-fcc), а встановлений за Шеррером розмір кристалітів становить близько 30 нм. За даними ТЕМ переважна частина частинок Co має розміри в діапазоні 15–35 нм. На мікрофотографіях знайдено видовжені складчасті вуглецьвмісні структури з лінійними розмірами понад 200 нм (такі структури присутні як у вихідному, так і в опроміненому зразках).

Досліджено вплив опромінення електронним пучком (2,3 МеВ) на структуру та каталітичні властивості такого матеріалу. Показано, що опромінення не спричиняло помітних змін у дифрактограмах і не змінювало розподіл частинок за розміром за даними ТЕМ; за даними ІЧ-спектроскопії також не виявлено істотних відмінностей у наборі функціональних груп. Натомість за даними спектрів Рамана показано, що опромінення електронами веде до відтворюваного зменшення відношення I_D/I_G, що може бути наслідком зменшення відношення кількості sp^3/sp^2-гібридизованого вуглецю. Аналогічні зміни - систематичне зменшення I_D/I_G після опромінення - спостерігалися і при дослідження плівок оксиду графену та їх опромінених аналогів. Такі зміни можуть бути пов'язані з «загоєнням» дефектів

вуглецевого матеріалу або видаленням найбільш реакційноздатних дефектних ділянок (зокрема через їх окиснення з утворенням CO) та/або перебудову дефектів за участю атмосферної вологи й кисню. За результатами дослідження хемосорбції CO на каталізаторі Co-C/SiO_2 після відновлення в атмосфері водню при 380 °C знайдено, що питома площа поверхні кобальту становила 21,3 $м^2$/г, а середній розмір частинок Co склав 32 нм, що добре узгоджується з результатами аналізу мікрофотографій TEM та рентгенівських дифрактограм цього матеріалу.

В результаті дослідження виходів продуктів гідрування 26 органічних субстратів, включаючи хінолін, у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* знайдено, що у 17 випадках виходи продуктів гідрування на Co-C/SiO_2* були вищими порівняно з Co-C/SiO_2; у 9 випадках виходи продуктів гідрування не змінювалися в межах похибки вимірювання методом ЯМР. У ряді випадків зафіксовано побічні процеси, такі, як *N*-метилювання амінів MeOH, часткове дегалогенування для окремих Br- та I-заміщених субстратів, гідроліз нітрилу до аміду за наявності води, а також утворення дициклогексиламіну при гідруванні оксиму циклогексанону. Знайдено, що гідрування бромвмісних хінолінів може відбуватися без дегалогенування (атом галогену в карбоциклі, на відміну від гетероциклу), що може бути використано для синтезу відповідних бром-1,2,3,4-тетрагідрохінолінів, цінних вихідних речовин для подальшої функціоналізації.

Вуглецевий матеріал було окремо виділено зі складу каталізатора Co-C/SiO_2 шляхом послідовного оброблення розчинами HCl – для видалення металічного кобальту та його оксидів, та HF – для видалення носія (аеросилу). Таким чином отримано виокремлений вуглецевий матеріал із залишковим вмістом Co.

Досліджено ряд кобальт-борвмісних матеріалів, одержаних відновленням солей Co^{2+} борогідридом у присутності аеросилу та

активованому вугілля, в результаті чого утворені продукти відновлення були імобілізовані на таких носіях - серії каталізаторів Co/SiO_2-x та Co/C-x (де x – вміст кобальта, номінально 1, 3, 5 і 10 мас. %). За результатами елементного аналізу показано, що фактичні значення вмісту кобальту були значно менші ніж очікувані, приблизно 28–36% від теоретичного в випадку нанесення на SiO_2 та 35–49% у випадку нанесення на активоване вугілля. Відмінність між розрахованим і фактичним вмістом Co може пояснюватися формуванням колоїдної високодисперсної фази, внаслідок чого частина металу не адсорбується на поверхні носія і втрачається під час процесу фільтрування та промивання на стадії отримання. цих каталізаторів гідрування. Наявність бору у складі каталізаторів підтверджено методом енергодисперсійного аналізу. Методом РФА показано присутність у складі ряду каталізаторів фази Co_2B, а також домішки – кристалічної фази $Na_2B_4O_7$. Водночас значна частка кобальту і його сполук перебуває у рентгеноаморфному (можливо, високодисперсному) стані. На мікрофотографіях, одержаних методом ТЕМ, є контрастні ділянки, які можна віднести до кобальтовмісних фаз; їхній характерний розмір у ряді зразків становив близько 50 нм.

Каталітичні властивості матеріалів Co/SiO_2 та Co/C досліджено на прикладі гідрування хіноліну за завантаження Co у межах 0.5–5 мольн. % відносно субстрату. Встановлено, що у присутності кобальту, нанесеного на аеросил, досягаються вищі виходи тетрагідрохіноліну порівняно із аналогами на активованому вугіллі, причому кількісне перетворення досягалося при нижчих завантаженнях кобальту. У той же час при використанні матеріалів з низьким вмістом Co гідрування відбувалося з неочікувано низькими виходами, що може бути пов’язано із адсорбцією субстрату та/або продукту на поверхні носія або утворенням частинок Co найменшого розміру, що повністю окиснювалися до каталітично неактивного оксиду кобальту при контакті каталізатора з повітрям. При порівнянні Co/SiO_2-5 з $Co–C/SiO_2$ в процесах гідрування ряду похідних хіноліну, ізохіноліну та інших сполук

показано, що при використанні Co/SiO_2-5 майже в половині випадків досягається більший вихід продукту за однакового вмісту Co, що може бути пов'язано з більшою дисперсністю та можливим проявом каталітичної активності бориду кобальту. У той же час, варто відзначити, що відмінність в каталітичних властивостях систем, одержаних піролізом та осадженням бориду кобальту є не настільки високою, як можна було б очікувати виходячи з різниці в розмірі частинок кобальту. Можна припустити, що вуглецева складова сама по собі дає внесок в гідрування хінолінів і інших органічних сполук.

Відновним термолізом оксалатів кобальту і біметалічних оксалатів у потоці водню одержано серію каталізаторів гідрування на основі кобальту Co-400 і Co-500 (число позначає температуру піролізу в атмосфері водню), а також біметалічні каталізатори CoMgX–Y і CoMnX–Y (X = 10 або 20 моль.% модифікатора; температура піролізу Y = 400 або 500 °C). За даними РФА показано, що Co-400 містить суміш двох поліморфних модифікацій металічного кобальту (Co-hcp/Co-fcc, де Co-fcc – кубічна модифікація металічного кобальту, а Co-hcp – гексагональна модифікація металічного кобальту). При 500 °C відбувається майже повна трансформація із утворенням фази Co-fcc (вміст порядку 95%). У випадку біметалічних систем виявлено одночасне утворення двох модифікацій Co поряд з оксидними фазами (MO та/або CoO). Ідентифікація оксидних фаз у ряді випадків ускладнена близькістю параметрів кристалічних ґраток CoO, MgO та MnO. Методом СЕМ показано, що матеріали складаються з частинок розміром 50–600 нм, які утворюють полідисперсні агломерати розміром 1–50 мкм. Введення Mg або Mn суттєво зменшує середні розміри частинок порівняно з монометалічними зразками і пригнічує укрупнення, причому у випадку Mg ефект є більш виразним, особливо за 500 °C.

При дослідженні каталітичних властивостей одержаних матеріалів – продуктів відновлення оксалатів кобальту і біметалічних оксалатів – в реакції

гідрування хіноліну знайдено, що виходи продуктів були в широкому діапазоні від 2 до 100%. В цілому виходу зростали при зменшенні розміру частинок Co, однак у випадку високодисперсних зразків із суттєвою часткою оксидних фаз спостерігалося зниження ефективності, що може пояснюватися нульовою активністю оксидної компоненти в процесі гідрування. За близьких середніх розмірів частинок, у випадку системи з більшою часткою фази Co-hcp, спостерігалися вищі виходи тетрагідрохіноліну, тоді як при гідруванні в присутності систем, де переважала фаза Co-fcc (зокрема, утворених за 500 °C) вихід тетрагідрохіноліну був нижчим, що узгоджується з якісним уявленням про більшу каталітичну активність гексагональної модифікації Co в процесах гідрування.

В результаті виконання роботи одержано ряд нових наукових результатів. Так, встановлено, що опромінення матеріалу, який містить наночастинки кобальту і допований азотом вуглець швидкими електронами (енергія 2,3 МеВ) веде, у більшості випадків, до підвищення виходів продуктів гідрування широкого ряду органічних речовин. Це може бути пояснено зниженням співвідношення вмісту sp^3- та sp^2-гібридизованого вуглецю у складі каталізатора та збільшенням ступеню графітизації, яке, в свою чергу, веде до збільшення його каталітичної активності.

Показано можливість селективного гідрування бромозаміщених хінолінів зі збереженням зв’язку C–Br у присутності каталізатора, який містить наночастинки кобальту і вуглецевий матеріал, що може пояснюватися тим, що адсорбція таких субстратів відбувається в такий спосіб, який не веде до активації зв’язків C–Br (можливо, шляхом координації атому азоту до наночастинки кобальту і орієнтації ароматичної системи в напрямку від наночастинки кобальту через π-π взаємодії з вуглецевим матеріалом).

Встановлено, що в процесі гідрування хіноліну більш високі виходи досягаються при використання каталізаторів з більшим вмістом

гексагональної фази кобальту, що може пояснюватися більш високою каталітичною активністю такої модифікації порівняно з кубічною.

Показано, що вуглецевий матеріал, виділений зі складу каталізатора, одержаного піролізом комплексу кобальту з 1,2-діамінобензолом, складається з аморфного вуглецю і тонких вуглецевих шарів, які згортаються в нанотрубки при видаленні носія (аеросилу). При гідруванні хіноліну в присутності одержаного матеріалу досягається високий вихід 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну за суттєво меншого вмісту кобальту порівняно з кількістю, потрібною при використанні вихідного каталізатора, що може пояснюватися важливою роллю одноатомних каталітично-активних кобальтвмісних центрів або власною каталітичною активністю вуглецевого матеріалу.

Практично значущим результатом є роботи є розробка каталізаторів гідрування органічних сполук, які можуть бути використані замість систем на основі платинових металів. Поряд із цим, важливим результатом роботи є розробка каталізаторів, використання яких відкриває можливість селективного одержання галогензаміщених тетрагідрохінолінів без розщеплення зв’язку C–Br, що доведено на прикладі ряду ізомерних бромопохідних. Можливість проведення таких реакцій є критично важливою для створення сполук, придатних для подальшої функціоналізації і використання як будівельних блоків при створенні активних речовин для медичної хімії, агрохімії та інших і визначається особливостями адсорбції та конкурентних побічних процесів.

Ключові слова: кобальт, вуглець, гетерогенний каталіз, гідрування, водень, опромінення електронами, наночастинки, рентгенофазовий аналіз, борид кобальту, поліморфізм, хінолін, бромхінолін.

SUMMARY

Arabadzhy M. I. “Hydrogenation of Quinolines on Nanophase Cobalt–Carbon Catalysts.” – Qualifying scientific work submitted as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Specialty 102 – Chemistry. – L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to investigating the structure and catalytic properties of cobalt-containing materials that catalyze the hydrogenation of quinolines and a broad range of unsaturated organic compounds using molecular hydrogen. The relevance of this study stems from the current demand of the chemical industry for new, efficient hydrogenation catalysts that do not contain platinum-group metals. Cobalt-containing materials obtained by pyrolysis of cobalt(II) compounds with organic ligands supported on inert carriers have emerged as promising alternatives to palladium- and platinum-based catalysts. Such materials contain a carbon component, whose role in catalytic processes involving these systems remains insufficiently understood. Accordingly, the dissertation was designed to investigate cobalt-carbon materials, related materials with a modified carbon component, the isolated carbon component, and structurally related carbon-free catalyst analogs.

The dissertation considers cobalt-containing materials prepared using three approaches:

1. a cobalt–carbon hydrogenation catalyst obtained by pyrolysis of a Co(II) compound with benzene-1,2-diamine supported on aerosil (SiO_2) and its analog obtained by irradiation of the parent catalyst with a 2.3 MeV electron beam. The carbon component of the catalyst, containing a residual amount of cobalt insoluble in HCl and HF, was also isolated and investigated;
2. hydrogenation catalysts prepared by deposition of cobalt onto aerosyl and activated carbon through borohydride reduction of Co^{2+} salts;

3. hydrogenation catalysts obtained by reductive thermolysis of cobalt oxalate or bimetallic Co–Mg and Co–Mn oxalates under a hydrogen atmosphere at 400–500 °C.

Pyrolysis of a Co(II) coordination compound with benzene-1,2-diamine supported on aerosil afforded a catalyst active in the hydrogenation of quinoline and other organic compounds, hereafter designated Co–C/SiO_2. The Co–C/SiO_2 material was found to contain approximately 9.8 wt% Co. According to X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) data, the material contains nanoparticles of face-centered cubic metallic cobalt (Co-fcc), with an average crystallite size of approximately 30 nm estimated using the Scherrer equation. TEM analysis showed that the most of Co particles were 15–35 nm in size. Elongated, folded, carbon-containing structures with linear dimensions exceeding 200 nm were also observed in the micrographs; these structures were present in both the pristine and irradiated samples.

The effect of electron-beam irradiation at 2.3 MeV on the structure and catalytic properties of this material was investigated. Irradiation did not cause appreciable changes in the XRD patterns or affect the particle-size distribution determined by TEM. Likewise, IR spectroscopy revealed no substantial differences in the types of functional groups present. In contrast, Raman spectroscopy showed that electron irradiation resulted in a reproducible decrease in the I_D/I_G ratio, which may arise from a decrease in the relative content of sp^3- versus sp^2-hybridized carbon. Similar changes, namely a systematic decrease in the I_D/I_G ratio following irradiation, were also observed for graphene oxide films and their irradiated counterparts. These changes may be associated with the “healing” of defects in the carbon material, removal of the most reactive defective regions, including through their oxidation with CO formation, and/or defect rearrangement involving atmospheric moisture and oxygen. CO chemisorption studies of the Co–C/SiO_2 catalyst after reduction under hydrogen at 380 °C showed that the specific cobalt surface area was 21.3 $m^2\ g^{-1}$ and the average Co particle size was 32 nm. These

values are in good agreement with the results obtained from TEM micrograph analysis and XRD measurements.

The hydrogenation of 26 organic substrates, including quinoline, was investigated in the presence of Co–C/SiO_2 and the irradiated Co–C/SiO_2* catalyst. In 17 cases, higher hydrogenation product yields were obtained with Co–C/SiO_2* than with Co–C/SiO_2, whereas in nine cases the product yields remained unchanged within the experimental error of the NMR-based determination. Several side processes were observed, including *N*-methylation of amines with MeOH, partial dehalogenation of selected Br- and I-substituted substrates, hydrolysis of nitriles to the corresponding amides in the presence of water, and formation of dicyclohexylamine during hydrogenation of cyclohexanone oxime. Hydrogenation of bromine-containing quinolines was found to proceed without dehalogenation when the halogen atom was located in the carbocyclic ring rather than in the heterocyclic ring. This finding may be exploited to synthesize the corresponding brominated 1,2,3,4-tetrahydroquinolines, which are valuable starting materials for further functionalization.

The carbon material was isolated from the Co–C/SiO_2 catalyst by sequential treatment with HCl solutions to remove metallic cobalt and its oxides, followed by HF treatment to remove aerosol support. This procedure afforded an isolated carbon material containing a residual amount of cobalt.

A series of cobalt–boron-containing materials was prepared by borohydride reduction of Co^{2+} salts in the presence of aerosil or activated carbon, thereby immobilizing the reduction products on these supports. The corresponding catalyst series were designated Co/SiO_2-*x* and Co/C-*x*, where *x* denotes a nominal cobalt content of 1, 3, 5, or 10 wt%. Elemental analysis showed that the actual cobalt contents were substantially lower than the expected values and corresponded to approximately 28–36% of the theoretical values for deposition onto SiO_2 and 35–49% for deposition onto activated carbon. The discrepancy between the calculated and experimentally determined Co contents may be attributed to the formation of a

colloidal, highly dispersed phase, as a consequence, a portion of the metal is not is not adsorbed onto the support surface and is lost during the filtration and washing stages of the hydrogenation catalyst preparation process. The presence of boron in the catalysts was confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy. XRD analysis revealed the presence of a Co_2B phase in several catalysts, together with crystalline $Na_2B_4O_7$ as an impurity. At the same time, a substantial fraction of cobalt and cobalt-containing species was present in an X-ray-amorphous, possibly highly dispersed, state. TEM micrographs showed regions of enhanced contrast attributable to cobalt-containing phases; in several samples, their characteristic dimensions were approximately 50 nm.

The catalytic properties of the Co/SiO_2 and Co/C materials were evaluated in quinoline hydrogenation at Co loadings of 0.5–5 mol% relative to the substrate. Cobalt deposited on aerosil afforded higher tetrahydroquinoline yields than the corresponding activated-carbon-supported materials, and quantitative conversion was achieved at lower cobalt loadings. At the same time, materials with low Co contents showed unexpectedly low hydrogenation yields. This behavior may be associated with adsorption of the substrate and/or product onto the support surface or with the formation of the smallest Co particles, which could undergo complete oxidation to catalytically inactive cobalt oxide upon exposure of the catalyst to air.

Comparison of Co/SiO_2-5 with $Co–C/SiO_2$ in the hydrogenation of a series of quinoline and isoquinoline derivatives and other compounds showed that Co/SiO_2-5 afforded higher product yields in almost half of the cases at the same Co loading. This effect may be related to the higher dispersion of the cobalt-containing phase and the possible catalytic contribution of cobalt boride. Nevertheless, the difference in catalytic performance between the systems obtained by pyrolysis and by deposition of cobalt boride was less pronounced than could be expected from the difference in cobalt particle size. These findings suggest that the carbon component itself may contribute to the hydrogenation of quinolines and other organic compounds.

Reductive thermolysis of cobalt oxalate and bimetallic oxalates under a hydrogen flow afforded a series of cobalt-based hydrogenation catalysts designated Co-400 and Co-500, where the number indicates the thermolysis temperature under hydrogen. Bimetallic catalysts CoMgX–Y and CoMn–Y were also prepared, where X = 10 or 20 mol% of the modifier and Y = 400 or 500 °C, the thermolysis temperature. XRD analysis showed that Co-400 contained a mixture of two polymorphic forms of metallic cobalt, Co-hcp and Co-fcc, where Co-fcc is the face-centered cubic modification and Co-hcp is the hexagonal close-packed modification. At 500 °C, an almost complete phase transformation occurred, resulting in the formation of approximately 95% Co-fcc. In the bimetallic systems, both cobalt modifications formed together with oxide phases, MO and/or CoO. In several cases, identification of the oxide phases was complicated by the similar crystal lattice parameters of CoO, MgO, and MnO. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the materials consisted of particles 50–600 nm in size, forming polydisperse agglomerates measuring 1–50 μm. Introduction of Mg or Mn substantially decreased the average particle size compared with the monometallic samples and suppressed particle growth. This effect was more pronounced for Mg-containing systems, particularly at 500 °C.

The catalytic properties of the materials obtained by reduction of cobalt and bimetallic oxalates were studied in quinoline hydrogenation. Product yields varied widely, from 2% to 100%. In general, the yields increased with decreasing Co particle size. However, highly dispersed samples with a substantial proportion of oxide phases exhibited lower catalytic efficiency, which may be attributed to the catalytic inactivity of the oxide component during hydrogenation. For materials with similar average particle sizes, higher tetrahydroquinoline yields were observed for systems containing a larger proportion of the Co-hcp phase. In contrast, systems dominated by Co-fcc, particularly those obtained at 500 °C, afforded lower yields of tetrahydroquinolines. These observations are consistent

with the qualitative concept of higher hydrogenation activity of the hexagonal cobalt modification.

The study provided several new scientific findings. It was established that irradiation of a material containing cobalt nanoparticles and nitrogen-doped carbon with high-energy electrons at 2.3 MeV increased hydrogenation product yields across a broad range of organic compounds in most cases. This effect is attributed to a decrease in the relative amount of sp^3-hybridized carbon with respect to sp^2-hybridized carbon in the catalyst and an increase in its degree of graphitization, which, in turn, enhances catalytic activity.

The possibility of selective hydrogenation of brominated quinolines, retaining the C–Br bond, was demonstrated using a catalyst comprising cobalt nanoparticles and a carbonaceous material. This selectivity may originate from the adsorption mode of these substrates, which does not promote activation of the C–Br bond. A possible adsorption model involves coordination of the nitrogen atom to the cobalt nanoparticle and orientation of the aromatic system away from the cobalt surface through π–π interactions with the carbon material.

It was established that higher yields in quinoline hydrogenation were achieved using catalysts containing a larger proportion of the hexagonal cobalt phase. This effect may be explained by the higher catalytic activity of this cobalt modification compared with the cubic phase.

The carbon material isolated from the catalyst obtained by pyrolysis of a cobalt complex with benzene-1,2-diamine was shown to consist of amorphous carbon and thin carbon layers that curl into nanotubular structures upon removal of the aerosil support. Hydrogenation of quinoline in the presence of the isolated material afforded 1,2,3,4-tetrahydroquinoline in high yield at a substantially lower cobalt content than that required for the parent catalyst. This behavior may be explained by an important contribution from atomically dispersed, catalytically active cobalt-containing sites or by the intrinsic catalytic activity of the carbon material itself.

A practically significant outcome of this study is the development of catalysts for the hydrogenation of organic compounds that may serve as alternatives to platinum-group-metal-based systems. Another important result is the development of catalysts that enable the selective preparation of halogen-substituted tetrahydroquinolines without cleavage of the C–Br bond, as demonstrated for a series of brominated derivatives. The ability to perform such transformations is critical for preparing compounds suitable for further functionalization and use as building blocks in the development of active compounds for medicinal chemistry, agrochemistry, and related fields. This selectivity is determined by the specific features of substrate adsorption and competing side processes.

Keywords: cobalt, carbon, heterogeneous catalysis, hydrogenation, hydrogen, electron irradiation, nanoparticles, X-ray diffraction, cobalt boride, polymorphism, quinoline, bromoquinoline.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті в іноземних фахових періодичних виданнях за темою дисертації

1. Arabadzhy, M. I.; Pashkevych, V. P.; Pariiska, O. O.; Melnychenko, O. V.; Buryanov, V. V.; Subotin, V. V.; Vashchenko, B. V.; Ostapchuk, E. M.; Frolov, A. I.; Gavrilenko, K. S.; Serhiy V. Ryabukhin.; Dmytro M. Volochnyuk.; Sergey V. Kolotilov.; The Influence of Electron Beam Irradiation on the Performance of Hydrogenation Catalysts Containing Co and Carboneous Particles on Silica. *Chemistry* **2025**, *7* (1), 26.

Особистий внесок здобувача: аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробка експериментальних даних, написання статті.

Статті в державних фахових періодичних виданнях за темою дисертації

2. М. І. Арабаджи, А. І. Фролов, С. О. Алексєєв, Є. М. Остапчук, В. В. Бур'янов, С. В. Колотілов. Гідрування заміщених хінолінів на кобальт-борвмісних каталізаторах. *Теорет. експерим. хімія*, **2025**, 61 (4), 240–246.

Особистий внесок здобувача: аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробка експериментальних даних, написання статті.

3. М. І. Арабаджи, С. В. Гринь, А. С. Потурай, А. І. Фролов, С. О. Алексєєв, Є. М. Остапчук, В. В. Бур'янов, С. В. Колотілов. Вплив фазового складу і морфології наночастинок кобальту на процес каталітичного гідрування хіноліну. *Теорет. експерим. хімія* **2025**, 61 (5), 308–315.

Особистий внесок здобувача: аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробка експериментальних даних, написання статті.

4. Arabadzhy M. I., Kotenko I. E., Yaremov P. S., Mazur D. O., Kolotilov S. V. Catalytic hydrogenation of quinoline in the presence of carbonaceous material obtained by pyrolysis of a cobalt complex with 1,2-diaminobenzene. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* **2026**. No. 1. P. 32–39.

Особистий внесок здобувача: аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробка експериментальних даних, написання статті.

Патент України на корисну модель:

Спосіб одержання бромвмісних 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів. Арабаджи М.І., Пашкевич В.П., Парійська О.О., Фролов А.І., Остапчук Є.М., Рябухін С.В., Волочнюк Д.М., Колотілов С.В., Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. МПК A61K31/00. № u202501235, заявл. 21.03.2025, патент на корисну модель № 162397, зареєстр. 25.03.2026, опубл. 25.03.2026, бюл. № 12/2026.

Тези наукових доповідей за темою дисертації:

1. Арабаджи М. І., Пашкевич В. П., Суботін В. В., Парійська О. О., Курмач М. М., Мельниченко О. В., Колотілов С. В. Вплив будови композитів нанорозмірного кобальту на їх каталітичні властивості в процесах гідрування азотвмісних гетероциклічних сполук. *Збірник тез доповідей VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення"*. Вінниця, 19–21 березня 2024 р., с.105.
2. Арабаджи М.І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Остапчук Є.М., Парійська О.О., Курмач М.М., Мельниченко О.В., Колотілов С.В., Вплив складу і будови кобальтвмісних композитів на їх каталітичну продуктивність в процесі гідрування хіноліну, *Матеріали XXVI Української конференції з*

органічної та біоорганічної хімії. Участь у конференції. Ужгород, 16-20 вересня 2024 р., С. Д-11.

3. Arabadzhy M., Gryn S., Alekseev S., Pashkevych V., Subotin V., Ostapchuk Ye., Melnychenko O., Pariyska O., Kurmach M., Kolotilov S., The influence of composition and structure of cobalt-containing composites on their catalytic productivity in the process of quinoline hydrogenation, *Proceedings of IIIrd international research and practice conference «nanoobjects & nanostructuring» Участь у конференції. (N&N–2024)*, October 7–10, 2024, Lviv, Ukraine, P. 6.

4. Арабаджи М.І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Остапчук Є.М., Парійська О.О., Курмач М.М., Мельниченко О.В., Колотілов С.В. Вплив складу і будови кобальтвмісних композитів на їх продуктивність в процесі гідрування органічних сполук, *Збірник наукових праць XX наукової конференції «Львівські Хімічні Читання». Участь у конференції. – 2025"*, 2–4 червня 2025 р., Львів, Україна, С. У47

5. Арабаджи М.І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Остапчук Є.М., Парійська О.О., Курмач М.М., Мельниченко О.В., Колотілов С.В. Вплив складу і будови кобальтвмісних каталізаторів на їх продуктивність в процесі гідрування хіноліну. *XV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць*. Харків 7–10 жовтня 2025 р., с.64.

6. Арабаджи М.І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Парійська О.О., Курмач М.М., Мельниченко О.В.[3], Колотілов С.В. Вплив складу і будови кобальтвмісних композитів на їх каталітичну продуктивність в процесі гідрування хіноліну. *Збірник тез конференції «Об'єднана наукова конференція Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевсього НАН України». Участь у конференції.* Київ, 30 квітня–2 травня 2024 р., с.5-6.

7. Арабаджи М.І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Парійська О.О., Курмач М.М., Мельниченко О.В., Колотілов С. В., Гринь С.В., Алєксєєв С.О.

Каталітичні властивості кобальт-вуглецевих матеріалів в процесах гідрування ненасичених органічних сполук. *Збірник тез конференції «Об'єднана наукова конференція Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевсього НАН України». Участь у конференції.* Київ, 5-7 травня 2026 р., с. 10-11.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ **2**

SUMMARY **9**

ВСТУП **24**

РОЗДІЛ 1. КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ) **30**

1.1. Загальний огляд застосування каталізаторів гідрування в сучасній лабораторній практиці і промисловості 30

1.2. Критерії, важливі для порівняння каталізаторів 32

1.3. Сучасні каталізатори гідрування на основі кобальту 34

1.4. Порівняння каталізаторів гідрування на основі кобальту з аналогами на основі Pd/Pt, Ni та Fe 47

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА **52**

РОЗДІЛ 3. БУДОВА І КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОБАЛЬТ-ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ГІДРУВАННЯ ОРГАНІНЧИХ СПОЛУК **62**

3.1. Синтез каталізатора Co-C/SiO_2 та його опромінення 62

3.2. Будова каталізатора Co-C/SiO_2 та опроміненого аналогу Co-C/SiO_2* 63

3.3. Гідрування органічних сполук у присутності Co-C/SiO_2 та Co-C/SiO_2* 76

3.4. Виділення та будова вуглецевої складової каталізатора Co-C/SiO_2 94

3.5. Висновки до розділу 3. 98

РОЗДІЛ 4. БУДОВА КОБАЛЬТ-БОРОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ У ПРОЦЕСАХ ГІДРУВАННЯ

ЗАМІЩЕНИХ ХІНОЛІНІВ

101

4.1. Синтез каталізаторів Co/SiO_2 та Co/C 101

4.2. Дослідження структури каталізаторів Co/SiO_2 та Co/C 102

4.3. Каталітичні властивості Co/SiO_2 та Co/C в процесах гідрування хінолінів 108

4.4. Порівняння каталізаторів Co/SiO_2 з каталізатором $Co\text{-}C/SiO_2$ 110

4.5. Висновки до розділу 4 114

РОЗДІЛ 5. БУДОВА КАТАЛІЗАТОРІВ Co, Co-Mg, Co-Mn, ОДЕРЖАНИХ ТЕРМОЛІЗОМ ОКСАЛАТІВ В АТМОСФЕРІ ВОДНЮ, ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В ПРОЦЕСАХ ГІДРУВАННЯ ХІНОЛІНІВ **115**

5.1. Одержання каталізаторів Co-400, Co-500, CoMg та CoMn 115

5.2. Будова та каталітичні властивості систем Co-400, Co-500, CoMg та CoMn 116

5.3. Висновки до розділу 5 125

РОЗДІЛ 6. УЗАГАЛЬНЕННЯ **127**

ВИСНОВКИ **135**

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ **137**

ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА **151**

ДОДАТОК Б **155**

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ДОДАТКУ Б **162**

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

Методи

ААС	– атомно-абсорбційна спектроскопія
БЕТ	– метод Брунера–Еммета–Теллера (визначення питомої поверхні)
ГХМС	– газова хроматографія–мас-спектрометрія
ЕСІ	– іонізація методом електронного удару
ІЧ	– інфрачервона спектроскопія
РХRD/РФА	– порошкова рентгенівська дифракція / рентгенофазовий аналіз
РХМС	– рідинна хроматографія–мас-спектрометрія
СЕМ	– сканувальна електронна мікроскопія
ТЕМ	– трансмісійна електронна мікроскопія
ТПВ	– термопрограмоване відновлення
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс

Параметри

атм	– атмосфера
год	– година
кт	– кімнатна температура
$p(H_2)$	– тиск водню
T	– температура
D-смуга, G-смуга	– характерні смуги спектрів Рамана матеріалів
I_D/I_G	– відношення інтенсивностей D- та G-смуг (показник, що характеризує вміст sp^3-гібридизованого вуглецю у вуглецевих графеноподібних структурах)
2θ	– кут дифракції в РФА

Речовини

SiO_2	– високодисперсний діоксид кремнію – Аеросил
Co-C/SiO_2	– каталізатор, одержаний розкладом комплексу кобальті(II) з 1,2-діамінобензолом на аеросилі
Co-C/SiO_2*	– каталізатор Co–C/SiO_2 після опромінення електронним пучком
Co/SiO_2-x	– нанесений Co на SiO_2 (де x – номінальний вміст Co, %)
Co/C-x	– нанесений каталізатор Co на активоване вугілля (x – номінальний вміст Co, %)
Co/B	– продукт відновлення солі кобальту(II) борогідридом хлориду кобальта без додаткового носія
Co-400, Co-500	– каталізатори, одержані термолізом оксалатів при 400 і 500 °C
CoMX-Y	– біметалічні каталізатори (X = 10 або 20 моль.% Mg/Mn; Y = 400 або 500 °C)
Co-fcc	– кубічна гранецентрована модифікація металічного кобальту
Co-hcp	– гексагональна модифікація металічного кобальту
MO	– оксид металу-модифікатора (M = Mg або Mn) в каталізаторах, одержаних розкладом біметалічних оксалатів
MeOH	– метанол
DAB	– 1,2-діамінобензен
ТГХ	– 1,2,3,4-тетрагідрохінолін

ВСТУП

Актуальність теми. Каталітичне гідрування ароматичних азагетероциклів є одним з ключових процесів у тонкому та промисловому органічному синтезі, медичній хімії, агрохімії, виробництві функціональних матеріалів. Насичені та частково насичені функціоналізовані *N*-гетероцикли (тетрагідрохіноліни, піперидини тощо) є поширеними фрагментами активних речовин лікарських препаратів і засобів захисту рослин. Найпростішим шляхом одержання таких азотвмісних сполук є гідрування ароматичних аналогів, але такий процес ускладнюється через відтягування електронної густини з подвійних зв'язків C=C на гетероатом азоту, що веде до їх дезактивації, можливу пасивацію активних центрів каталізатора – атомів металу – через координацію атома азоту субстрату або продукту, а також високу ймовірність перебігу побічних процесів (зокрема дегалогенування, *N*-алкілювання насиченого гетероциклу при проведенні процесу в спиртах як розчинниках).

З огляду на високу вартість найбільш поширених каталізаторів гідрування – систем на основі металів платинової групи – існує потреба в їх заміні більш економічно привабливими аналогами на основі перехідних металів. Кобальтвмісні каталізатори, що проявляють високу каталітичну активність в процесах гідрування органічних сполук, розглядаються як альтернатива системам на основі платинових металів. Одним із методів одержання таких каталізаторів є піроліз кобальтвмісних вихідних сполук, а їх каталітичні властивості істотно залежать від умов піролізу, природи носія й властивостей вуглецевого матеріалу, який утворюється при формуванні таких систем. На початку виконання дисертаційної роботи зв'язок між виходом продуктів гідрування і селективністю таких процесів та хімічним і фазовим складом каталізаторів не був з'ясований. Таким чином, дослідження

каталітичних властивостей кобальтвмісних систем, сформованих піролітичним або хімічним відновленням, що містять додаткові складові (вуглець, бор), є актуальною задачею сучасної фізичної хімії. Вирішення такої задачі має важливе значення як для розвитку фундаментальних досліджень, так і для раціонального конструювання високоактивних і селективних каталізаторів процесів гідрування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України в рамках бюджетних тем «Розробка композитних матеріалів на основі металвмісних вуглецевих частинок і пористих носіїв для рідиннофазного каталітичного амінування карбонільних сполук» (номер держреєстрації 0120U102378, 2020-2022 рр.), «Розробка каталізаторів на основі сульфідів металів 6 і 7 груп і пористих носіїв для рідиннофазного селективного каталітичного гідрування галогенвмісних гетероциклічних сполук» (номер держреєстрації 0123U102517, 2023-2025 рр.), "Розвиток фундаментальних засад створення пористих матеріалів на основі цеолітів і координаційних сполук 3d та 4d металів для процесів переробки біосировини" (номер держреєстрації 0126U003364, 2026-2029 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розроблення ефективних каталізаторів гідрування органічних азотвмісних гетероциклів на основі результатів дослідження каталітичних властивостей кобальтвмісних систем, сформованих піролітичним або хімічним відновленням сполук кобальту(II)

В цій роботі під каталітичними властивостями матеріалів розуміються значення виходів продуктів і показники селективності процесів гідрування, що досягаються при використанні таких матеріалів як каталізаторів.

Для досягнення мети дисертаційного дослідження було необхідним вирішення наступних задач:

1. Одержати та охарактеризувати ряд кобальтвмісних матеріалів, що відрізняються наявністю в їх складі вуглецевої або іншої компоненти, модифікувати вуглецеву складову каталізатора таким способом, який не впливатиме на розмір і фазовий склад наночастинок кобальту.

2. Одержати та охарактеризувати ряд кобальтвмісних матеріалів, що відрізняються фазовим складом та розміром наночастинок кобальту.

3. Порівняти каталітичні властивості одержаних матеріалів в процесах гідрування хіноліну і його аналогів та пояснити відмінність у виходах продуктів і селективностях процесів з огляду на склад каталізаторів.

4. Виділити і охарактеризувати вуглецевий матеріал, що утворюється при піролізі комплексів кобальту, та з'ясувати, чи має він власну каталітичну активність в процесах гідрування гетероциклічних сполук.

Об'єкти дослідження. Матеріали, що містять наночастинки кобальту, вуглецеву компоненту та носій, одержані за різними синтетичними підходами, та їхні каталітичні властивості в процесах рідиннофазного гідрування хіноліну, заміщених хінолінів та інших ненасичених органічних сполук воднем за високого тиску.

Предмет дослідження. Вплив способу одержання кобальтвмісних матеріалів, дисперсності й розміру частинок кобальту, їх фазового складу, наявності іншої компоненти, зокрема вуглецевої, та її характеристик (зокрема, параметру I_D/I_G у спектрах Рамана) на вихід продукту, конверсію вихідної речовини та селективність процесу гідрування заміщених хінолінів та інших ненасичених азотовмісних сполук воднем за високого тиску.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА) для встановлення фазового складу матеріалів і визначення розміру кристалітів, трансмісійна та сканувальна електронна мікроскопія (ТЕМ/СЕМ) для характеризації морфології матеріалів, визначення розміру частинок та

аналізу їх агрегації; ІЧ-спектроскопія для аналізу функціональних груп вуглецевої фази та можливих оксидних компонентів; спектроскопія Рамана для визначення ступеню дефектності вуглецевої компоненти; елементний аналіз та атомно-абсорбційна спектроскопія для кількісного визначення вмісту кобальту в каталізаторах; методи адсорбційних і хемосорбційних експериментів для встановлення структурно-сорбційних характеристик каталізаторів і доступної поверхні кобальта; методи каталітичних досліджень – рідиннофазне гідрування в реакторах високого тиску за підвищеної температури і тиску.

Наукова новизна одержаних результатів.

Встановлено, що опромінення матеріалу, який містить наночастинки кобальту і допований азотом вуглець швидкими електронами (енергія 2,3 МеВ) веде, у більшості випадків, до підвищення виходів продуктів гідрування широкого ряду органічних речовин, що пояснюється зниженням співвідношення вмісту sp^3- та sp^2-гібридизованого вуглецю у складі каталізатора та збільшенням ступеню графітизації, яке, в свою чергу, веде до збільшення його каталітичної активності.

Показано можливість селективного гідрування бромозаміщених хінолінів зі збереженням зв'язку C–Br у присутності каталізатора, який містить наночастинки кобальту і вуглецевий матеріал, що може пояснюватися тим, що адсорбція таких субстратів відбувається в такий спосіб, який не веде до активації зв'язків C–Br (можливо, шляхом координації атому азоту до наночастинки кобальту і орієнтації ароматичної системи в напрямку від наночастинки кобальту через π-π взаємодії з вуглецевим матеріалом).

Встановлено, що в процесі гідрування хіноліну більш високі виходи досягаються при використання каталізаторів з більшим вмістом

гексагональної фази кобальту, що може пояснюватися більш високою каталітичною активністю такої модифікації порівняно з кубічною.

Показано, що вуглецевий матеріал, виділений зі складу каталізатора, одержаного піролізом комплексу кобальту з 1,2-діамінобензолом, складається з аморфного вуглецю і тонких вуглецевих шарів, які згортаються в нанотрубки при видаленні носія (аеросилу). При гідруванні хіноліну в присутності одержаного матеріалу досягається високий вихід 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну за суттєво меншого вмісту кобальту порівняно з кількістю, потрібною при використанні вихідного каталізатора, що може пояснюватися важливою роллю одноатомних каталітично-активних кобальтвмісних центрів або власною каталітичною активністю вуглецевого матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені кобальтвмісні каталізатори для гетерогенно-каталітичного рідиннофазного гідрування органічних сполук можуть бути використані в лабораторних і малотоннажних масштабах для одержання азотовмісних насичених гетероциклів та ряду інших органічних сполук. Спосіб одержання каталізатора гідрування органічних сполук, який базується на піролізі комплексу кобальту(II), масштабовано до 100 г каталізатора за один синтетичний підхід.

Продемонстрована можливість селективного гідрування бромвмісних хінолінів з одержанням бромзаміщених тетрагідрохінолінів, що відкриває шлях до одержання важливих вихідних речовин для подальшої функціоналізації та одержання активних речовин для медичної хімії, агрохімії тощо.

Розроблені методи одержання нанофазного кобальту з різним розміром частинок можуть бути використані для створення нових функціональних матеріалів.

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем одержано основні експериментальні результати роботи, проведено їх обробку і аналіз. Постановка задачі, обговорення результатів дослідження і висновків, а також підготовка публікацій проводилися спільно з науковим керівником чл.-кор. НАН України С.В.Колотіловим. Рентгенофазовий аналіз проведено д.х.н. С.О.Алексєєвим (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та к.х.н. М.М.Курмачем (Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України). В обговоренні одержаних результатів брали участь проф. д.х.н. Д.М.Волочнюк, д.х.н. С.В.Рябухін, к.х.н. Б.В.Ващенко. Автор висловлює щиру вдячність усім співавторам публікацій за допомогу і співпрацю.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи були представлені й обговорені на VII Міжнародній (XVII Всеукраїнській) науковій конференції студенів і молодих вчених (Вінниця, 19–21 березня 2024 р.), XXVI Українській конференції з органічної та біоорганічної хімії (Ужгород, 16-20 вересня 2024 р.), III-й Міжнародній науково-практичній конференції «Нанообєкти і наноструктурування» (N&N–2024) (Львів, 7–10 жовтня 2024 р.), XX науковій конференції “Львівські Хімічні Читання – 2025” (Львів, 2–4 червня 2025 р.), XV Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (Харків 7–10 жовтня 2025 р.), та наукових конференціях Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України 2024 і 2026 рр.

Публікації. Результати дисертації відображені в 4 статтях у провідних міжнародних і вітчизняних журналах, патенті України на корисну модель та тезах 7 доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація викладена на 162 сторінках і складається з 5 розділів, висновків, додаткових матеріалів та переліку зі 132 використаних джерел. Дана робота містить 1 схему, 36 рисунків та 6 таблиць.

РОЗДІЛ 1.
КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Загальний огляд застосування каталізаторів гідрування в сучасній лабораторній практиці і промисловості

Каталітичне гідрування (приєднання водню до ненасичених зв'язків, від неполярних або мало полярних C=C/C≡C до полярних зв'язків C=O, C=N, функціональних груп на кшталт $–NO_2$) широко використовується як в тонкому органічному синтезі (для створення діючих речовин і проміжних сполук в фармацевтиці та агрохімії), так і у великотоннажних процесах (переробка біосировини, виробництво палив/розчинників, харчова промисловість).[2–6]

Значна частина промислових і лабораторних протоколів спирається на каталізатори на основі металів платинової групи (передусім паладій і платину), що обумовлено їх високою власною активністю та здатністю забезпечувати гідрування в м'яких умовах.[5,7,8] Високу активність Pd часто пов'язують з високою здатністю до адсорбції/активації H_2 і π-субстратів (зокрема таких, що містять малополярні кратні зв'язки – алкенів, алкінів і аренів).

Хоча в деяких промислових великотоннажних процесах широко застосовуються каталізатори на основі нікелю, роль каталізаторів на основі паладію і платини досі важко переоцінити. До недоліків паладію можна віднести його високу вартість та токсичність[9] (хоча токсичну дію Pd порівняно з 3d-металами часто переоцінюють.[10]) Як наслідок, для сучасного виробництва характерні дві взаємопов'язані тенденції:

- пошук та розробка ефективних альтернатив традиційним каталізаторам на основі металів платинової групи, застосування яких, іноді, обмежене високою вартістю та дефіцитом;

пошук та розробка ефективних альтернатив традиційним каталізаторам платинової групи, застосування яких обмежене їх високою собівартістю та дефіцитом

- інтерес до масштабованих систем на основі 3d-металів (Fe, Co, Ni) для гетерогенно-каталітичних процесів, оскільки саме вони потенційно забезпечують кращий баланс «активність – вартість – стійкість – можливість повторного застосування».[8,11]

З огляду на це, протягом останніх десятиріч суттєво зросли обсяги наукових пошуків у напрямку створення альтернативних каталізаторів гідрування органічних субстратів на основі поширених перехідних металів. Використання 3d-металів є економічно доцільним завдяки їх високій доступності в земній корі: наприклад, природні запаси Co та Ni приблизно на три порядки перевищують ресурси Pd, що визначає їх низьку собівартість порівняно з благородними металами.[11–13] Порівняно з Pd, каталізатори, що містять Co або Ni, характеризуються дещо нижчою активністю, а їх застосування потребує жорсткіших умов (здебільше підвищеного тиску і температури), проте при практичному використанні ці чинники часто компенсуються суттєво нижчою ціною 3d-металів. Значимість цього критерію зростає при масштабуванні каталітичних процесів, де питома витрата каталізатора є суттєвою, а також під час відновлення сполук, стійких до термічного впливу внаслідок відсутності термочутливих функціональних груп.

Як зазначалося вище, серед каталізаторів гідрування на основі 3d-металів системи, що містять Ni, тривалий час розглядалися як найбільш перспективні альтернативи паладію. Наприклад, нікель Ренея (Raney Ni),

який і досі залишається одним із найпопулярніших каталізаторів гідрування, використовується як дешевша альтернатива Pd у цих процесах.[14] При цьому нікель Ренея має ряд суттєвих недоліків, серед яких його чутливість до окиснення киснем повітря (що веде, з однієї сторони, до пірофорності, а з іншої - до втрати активності при контакті з повітрям).

Відомо, що системи на основі кобальту проявляють меншу каталітичну активність у порівнянні з системами на основі нікелю.[15] Тривалий час кобальт розглядався як каталізатор для доволі "специфічних" застосувань, таких, як гідрування CO (синтез Фішера-Тропша).[16,17] Інтерес до кобальтвмісних систем різко збільшився в останнє десятиліття після відкриття каталізаторів, що одержують піролізом координаційних сполук кобальту, які проявили неочікувано високу активність в процесах гідрування широкого ряду органічних сполук.

1.2. Критерії, важливі для порівняння каталізаторів

Для порівняння кобальтвмісних каталізаторів з системами на основі Pd/Pt та інших 3d-металів варто визначити параметри, що визначають конкретні важливі характеристики.

Активність і продуктивність. В лабораторній практиці каталізатори гідрування часто характеризують температурою і тиском водню $p(H_2)$, за яких можливо проводити процеси, толерантністю до домішок, а також чутливістю до отруєння субстратом/продуктом.

Крім того, для процесів каталітичного гідрування критично важливими критеріями є питома каталітична активність (масова або поверхнева), а також число обертів (Turnover Number, TON) та частота обертів (Turnover Frequency, TOF) при однакових умовах проведення реакції,

яка визначає кількість актів хімічного перетворення на одному активному центрі за одиницю часу

Селективність. Цей параметр є визначальним як для лабораторних досліджень, так і для промислового впровадження, оскільки охоплює різні рівні селективності: хемо-, регіо- та стереоселективність (зокрема енантіоселективність). Наприклад, гідрування бромовмісних ароматичних сполук у присутності металів часто відбувається з дехлоруванням та дебромуванням,[18,19] а розробка каталізаторів гідрування, що не ініціюють розрив зв'язків C-Cl та C-Br, є нетривіальною задачею.

Стабільність і повторне застосування. Каталітичні системи в цій роботі створювались для використання в закритих реакторах. Перевагами гетерогенних каталізаторів, порівняно з гомогенними, є зручність відділення (фільтрація, магнітне вилучення тощо). Традиційно завдяки саме високій термічній та механічній стабільності гетерогенних систем, а також технологічним перевагам, пов'язаним з легкістю їх відділення від реакційного середовища та можливістю регенерації, такі системи набули широкого промислового впровадження порівняно з гомогенними аналогами.[21] У той же час їх недоліками є можливість агрегації/спікання, окиснення, вилуговування, деградації носія, тощо. З цієї причини важливе значення при використанні каталізаторів гідрування має наявність сталих синтетичних підходів для їх отримання.

Безпечність для довкілля, здоров'я та безпека використання (environment, health and safety, EHS). Найбільш популярні каталізатори на основі паладію добре охарактеризовані у контексті впливів на довкілля та здоров'я.[9] Водночас суттєвими недоліками таких систем є потенційна токсичність розчинних сполук паладію та висока пірофорність його відновлених високодисперсних гетерогенних форм (зокрема на вуглецевих носіях), що підвищує рівень пожежо- та вибухонебезпеки хімічних процесів

за їх участю. Вважається, що вплив каталізатора на параметри безпеки має бути істотно меншим за вплив субстратів/реагентів і розчинників, але така вимога для паладію як правило не виконується.[10] Каталізатори на основі нікелю також характеризуються значною піроформістю, що також шкодить подальшій більшій промисловій імплементації таких систем.

1.3. Сучасні каталізатори гідрування на основі кобальту

Аналогічно до інших каталітично активних перехідних металів, системи на основі кобальту класифікують на гомогенні (розчинні координаційні комплекси) та гетерогенні (нанодисперсні частинки на носіях, вуглецеві матриці після піролізу прекурсорів тощо). Показово, що обидва методологічні підходи з використанням кобальтвмісних каталізаторів наразі інтенсивно розвиваються, досягаючи рівнів ефективності, які раніше були характерні лише для благородних металів. Проте цей інтерес зумовлений принципово іншими структурними характеристиками та специфікою механізмів перебігу реакцій.

Координаційні сполуки кобальту як гомогенні каталізатори гідрування. Огляд комплексних сполук кобальту, що проявляють каталітичну активність в процесах гідрування, може бути корисним для розуміння механізму дії цього металу. Характерна риса 3d-металів – це доступність кількох ступенів окиснення та спінових станів, що відкриває альтернативні маршрути (включно з одноелектронними) порівняно з класичними двоелектронними реакціями дорогоцінних металів. Саме ця ідея продемонстрована в огляді Пола Дж. Чіріка, присвяченому гідруванню алкенів в присутності сполук Fe/Co: показано, що при правильному виборі лігандів (відмова від лігандів сильного поля і використання редокс-активних

лігандів) може радикально змінювати активність і толерантність до функціональних груп.[22] Таким чином, електронна конфігурація та спіновий стан іона кобальту виступають ключовими чинниками, що визначають його каталітичну активність та селективність у досліджуваних процесах. Підбір ліганда дозволяє поширити цей підхід і на відновлення стійких *N*-гетероаренів. Таким чином, електронна будова іона кобальту є критично важливою при визначенні його каталітичних властивостей. Підбір ліганда дозволяє поширити цей підхід на відновлення стійких N-гетероаренів. Так, система $Co(BF_4)_2$/тетрадентатний фосфін L2 селективно гідрує хінолін до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну (вихід у 89%) у «м'яких» умовах – 10 бар H_2, 60 °C, без кислотних добавок – і толерантна до естерних, альдегідних, алкенових та алкінових груп.[23] Інша система, Co(II)/макроциклічний тетрафосфін, активована KOH, відновлює хінолін до тетрагідрохіноліну з виходом >99% (0,1 мольн. % каталізатора, 30 бар H_2, 100 °C) і виявляє хемоселективність 1,2- над 1,4-приєднанням завдяки координаційно-насиченому гідриду Co^I-H як ключової каталітично активної форми[24]

Серед гомогенних каталізаторів гідрування знайдено системи, здатні до зберігання/переносу водню на ліганді, що дозволяє керовано активувати відновник і впливати на селективність.[25]

Досить близько до координаційних сполук, що виявляють здатність каталізувати процеси гідрування, стоять так звані "одноатомні каталізатори" (single-atom catalyst), утворені при інкорпоруванні окремого іону кобальту у відповідний центр з донорними атомами на твердій підкладинці, наприклад, в вуглецевому матеріалі.[26]

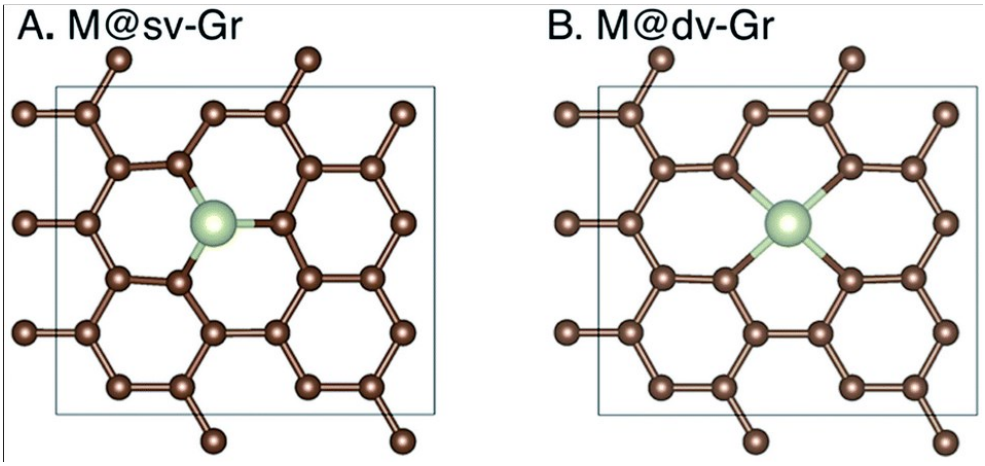


Рис. 1.1. Два типи одноатомних каталітичних центрів (single atom catalyst), утворених в графеновому шарі. Рисунок з роботи[27]

Окремим напрямом розвитку неплатинових каталізаторів є одноатомні системи, у яких ізольовані атоми металу стабілізовані на поверхні носія або в координаційному оточенні гетероатомів. Такі каталізатори часто одержують піролізом металовмісних органічних прекурсорів, зокрема комплексів Co з азотвмісними лігандами, з формуванням M–N–C матеріалів.[26] Показано, що окремі атоми кобальту в в Co–N–C системах можуть бути координовані піридиновими атомами азоту в графітоподібній вуглецевій матриці. Наявність ізольованих Co-центрів доводили за допомогою HAADF-STEM атомної роздільної здатності, XANES/EXAFS, XPS та DFT-моделювання. Синтезовані каталізатори виявляли високу каталітичну активність у процесах хемоселективного відновного сполучення нітроаренів до азосполук за м’яких умов, а також у трансферному гідруванні нітроаренів до анілінів, де мурашина кислота виступала як донор водню.[26] Зокрема, у випадку CoSAs/NCNS величина TOF становила 110,6 год$^{-1}$ і виявлялася висока селективність щодо субстратів з галоген-, ціано-, кето-, вініл-, алкініл- та естерними групами в процесі гідрування.[26]

Для тонкого налаштування активності й регіоселективності нанорозмірного кобальту активно використовують легування іншими металами. Наприклад, каталізатори, що містять біметалеві наночастинки CoW в тонких вуглецевих шарах, забезпечують високу селективність в процесах синтезу 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів (ТГХ, відновлення піридинового фрагмента хінолінів без супутнього гідрування бензенового кільця.[28] Так, у присутності каталізатора CoW@C хінолін відновлюється до ТГХ за 8 бар H_2 і 100 °C з кількісним виходом (99%), а заміщені хіноліни – зокрема метокси-, фтор- та естерозаміщені – гідруються за тих самих умов з виходами 85–98%, причому галогенні замісники та естерні групи зберігаються.[28]

Окремою гілкою є процеси з генерацією водню безпосередньо в реакційній суміші з реагентів. Кобальтвмісні наноматеріали виявилися каталітично активними в процесах гідрування *N*-гетероаренів, де як джерелом водню використовується мурашина кислота. Наночастинки кобальту одночасно каталізують дегідрування HCO_2H і відновлення субстрату, що може розглядатися як важлива перевагу кобальту над іншими металами, зокрема залізом.[29] Так, нанесений на вуглець *N*-модифікований кобальтовий каталізатор (Co/Melamine@C, одержаний піролізом ацетату кобальту з меламіном) відновлює хінолін мурашиною кислотою за 130 °C без додавання основи з виходом 99 %; за тих самих умов перетворюються заміщені хіноліни та інші *N*-гетероарени (фенантридин, фталазин, 1,5-нафтиридин) з виходами 38–99 %, причому зберігаються атоми галогенів (Br, Cl, аналог - OTf), а також гідроксильні, естерні та нітрильні групи.[29]

Як приклад нового напряму гідрування, що базується на використані кобальтвмісних каталізаторів, варто виділити електрокаталітичне гідрування хінолінів, де вода виступає безпосереднім джерелом водню, водночас катодне відновлення субстрату здійснюється без введення у реакційну систему молекулярного водню. Для цього було розроблено фтор-

модифікований кобальтовий електрод Co-F NW на Ni-піні, одержаний електровідновленням Co(OH)F-нанодротів. Цей матеріал не є молекулярним комплексом, а являє собою наноструктурований низькокоординований металічний Co із поверхневими F-центрами та залишковим $Co(OH)_2$. Висловлено припущення, що F-центри підсилюють адсорбцію хіноліну та сприяють електрохімічному утворенню адсорбованого атомарного водню H* з води. Гідрування проводили при кімнатній температурі у суміші 1.0 M KOH/діоксан за потенціалу −1,1 В відносно Hg/HgO. За цих умов хінолін давав 1,2,3,4-тетрагідрохінолін із 99% селективністю та 94% виділеним виходом; для заміщених хінолінів виходи становили переважно 68–90%.[30]

Каталізатори на основі наночастинок кобальту, одержаних хімічним відновленням.

До прикладів кобальтвмісних каталізаторів, одержаних хімічним відновленням, можна віднести системи, у яких активні наночастинки кобальту формуються без високотемпературної карбонізації лігандів. Зокрема, описано просту in situ генерацію Co-наночастинок відновленням солей Co(II) борогідридом у водному середовищі.[31] Такий каталізатор забезпечував гідрування хіноліну за 30 бар H_2 протягом 17 год з утворенням 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну з виходом до 99%; для 2-метил-, 6-метил-, 6-метокси-, 8-флуоро- та хлорозаміщених похідних виходи становили приблизно 68–97%.[31] Інший приклад – олефін-стабілізовані Co-наночастинки, отримані відновленням $CoBr_2$ у присутності алкену. Зазначені наночастинки виявляли високу каталітичну активність у процесах гідрування алкенів, карбонільних сполук, імінів та гетероаренів за тиску 2–10 бар H_2 та 20–80 °C.[32] Близькими за природою є наночастинки Co у каталізаторах Фішера–Тропша, наприклад Co/CNF або Co/Al_2O_3, де металічний Co

виступає активною фазою гідрування CO. Для зазначених гетерогенних систем характерна виражена залежність каталітичних властивостей від розміру наночастинок металу. Зокрема, частинки з діаметром < 8 нм виявляють низьку активність, тоді як локалізація розміру в межах 8–10 нм забезпечує високу селективність щодо формування вищих вуглеводнів (C_{5+}).[33]

Важливим фактором під час системного аналізу каталізаторів на основі Co є політипний (фазовий) стан їхньої металевої компоненти. Як показано у наявних джерелах, каталізатори, що містили кобальт гексагональної модифікації, виявляли більш високу активність в процесах гідрування, ніж каталізатори на основі кобальту кубічної модифікації (Рис. 1.2).[34,35] На прикладі HCP-Co було показано вплив кристалічної фази кобальту на каталітичну активність у реакціях гідрування. Встановлено, що каталізатор на основі HCP-Co виявляє вищу каталітичну активність порівняно з FCC-Co у процесах відновлення широкого кола ненасичених субстратів, зокрема коричного альдегіду, ацетофенону, стиролу, фенолу та нітробензену. Додатково проведено DFT-розрахунки процесу гідрування 5-гідроксиметилфурфуролу, за результатом яких вищу активність HCP-Co зі пов'язують з сильнішою (більш високоенергетичною) адсорбцією субстрату та нижчим енергетичним бар’єром гідрування.[35]

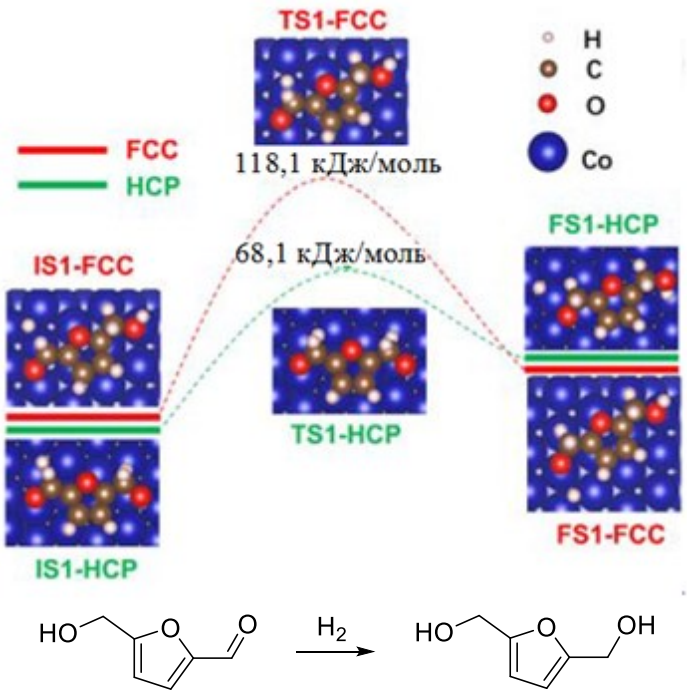


Рис. 1.2. Розрахунок енергетичного бар'єра реакції гідрування 5-гідроксиметилфурфуролу на гексагональному Co (HCP, на грані 11-20) та кубічному Co (FCC, на грані 111). Рисунок з роботи [35]

Каталізатори на основі кобальту і вуглецевих матеріалів для гетерогенно-каталітичних процесів (Co@C / Co-N,C тощо). В останні десятиліття опубліковано низку робіт, присвячених створенню нових твердофазних каталізаторів, виходячи з молекулярних прекурсорів – сполук кобальту, які перетворюють на каталізатори через іммобілізацію або піролізом. Найбільш поширеними та фундаментально обґрунтованими є методичні підходи, запропоновані й розвинуті науковою групою Маттіаса Беллера.[21,29,31,36–38] Вони полягали у "гетерогенізації" комплексів кобальту шляхом піролізу в інертній атмосфері, що веде до отримання матеріалів, які проявляють високу каталітичну активність в процесах відновлення важливих органічних сполук, зокрема нітроаренів до анілінів, в м'яких умовах.[21]

Перевагами таких систем є можливість масштабування синтезу, а також придатність до повторного використання.

Для кобальту особливо характерним є той факт, що високі показники каталітичної активності найчастіше досягаються не «самим металом», а керованим формуванням активних центрів (дисперсність, політипний стан Co, ступінь окиснення матриці) і її взаємодії з носієм або вуглецьвмісною складовою. Це слугувало створенню кількох родин кобальтовмісних каталізаторів, одержаних піролізом Co-вмісних комплексів, нанесених на інертні носії.[21,36,39–42]

При піролізі комплексів кобальту з органічними лігандами (фенатролін, 2,2'-біпіридин, 2,6-біс(2-піридил)піридин, рис. 1.3), нанесених на Al_2O_3, утворюються наночастинки кобальту та вуглець, допований азотом.[43]

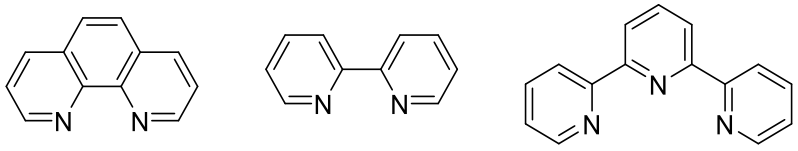
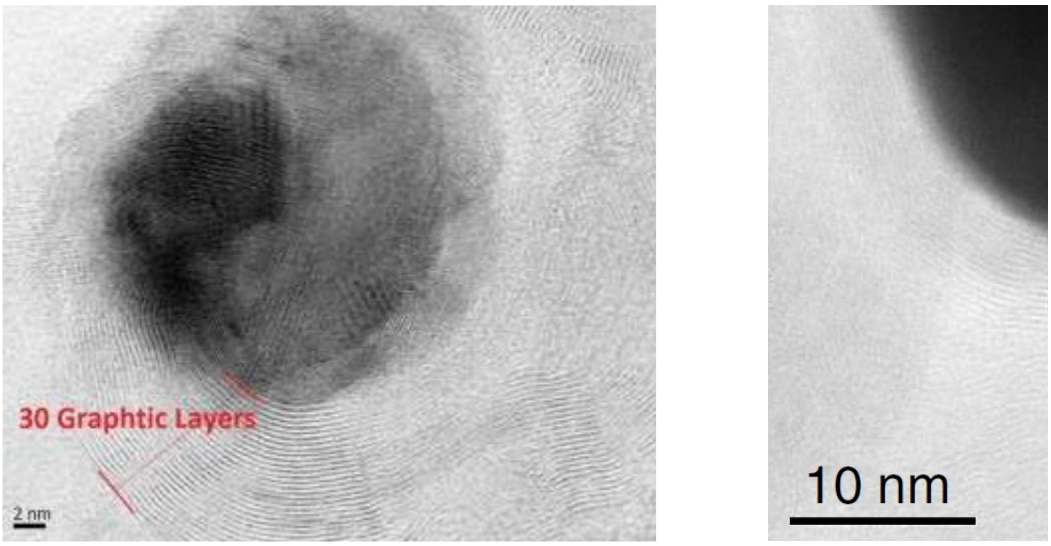


Рис. 1.3. Органічні ліганди, використані для одержання "піролізних" кобальтвмісних каталізаторів в роботі.[43]

Матеріал, утворений піролізом комплексу Co(II) з 1,10-фенантроліном, нанесеного на α-Al_2O_3 (піроліз при 800 °C, 2 год, Ar), містив наночастинки кобальту зі структурою "ядро-оболонка": металеве ядро Co вкрите оболонкою Co_3O_4 завтовшки до 3 нм; загальний діаметр металевих частинок становив близько 20 нм.[36] Автори цієї роботи робили висновок про подібність вуглецевої складової до графітових шарів на підставі аналізу зображень ТЕМ високої роздільної здатності – на мікрофотографіях можна було чітко розрізнити 30 графітових шарів вуглецю (Рис. 1.4).[36] Методом

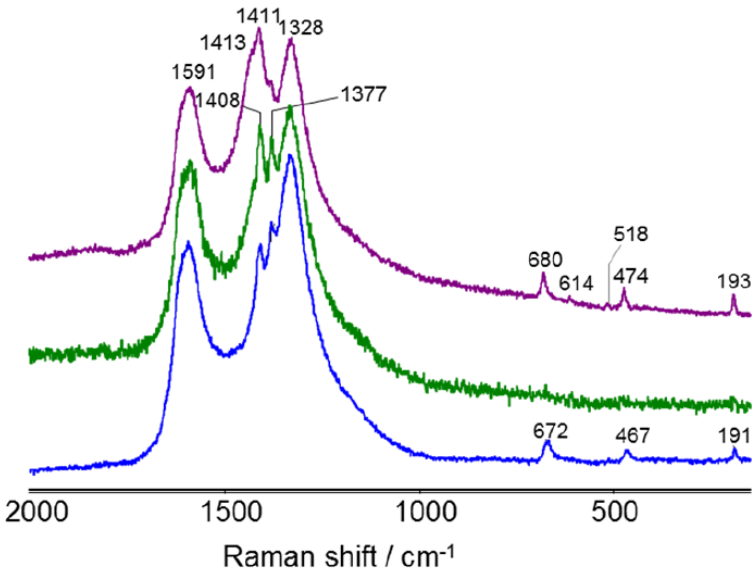
РФЕС показано, що такі графітові шари містили значну кількість азоту, в формі піридинового або пірольного азоту.[36]



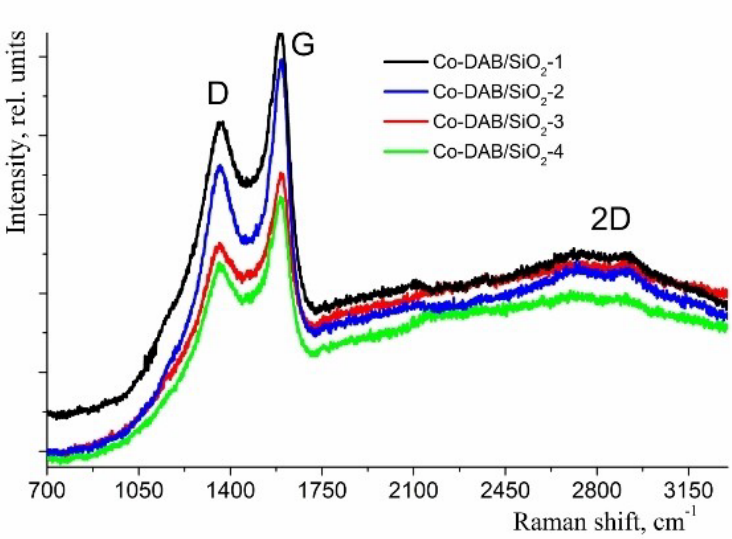
(а) (б)

Рис. 1.4. Зображення вуглецевих шарів в каталізаторах, одержаних піролізом комплексу Co^{II} з 1,10-фенатроліном, нанесеного на Al_2O_3 (а, видно 30 шарів вуглецю)[36] та на сажу марки VULCAN XC72R (б).[44] Зображення одержані методом ТЕМ високої роздільної здатності. Рисунки з відповідних робіт [36],[44]

На рис. 1.5. наведено типовий спектр Рамана матеріалу, одержаного піролізом комплексних сполук кобальту.[36] В спектрі спостерігаються смуги, які можна віднести до D та G смуг шаруватих вуглецевих матеріалів, таких, як багатошаровий графен. Аналогічні спектри Рамана будо одержано в роботі. [41] Таким чином, за сукупністю ознак можна розглядати вуглецеву компоненту як таку, що складається з ряду тонких вуглецевих шарів.



(а)



(б)

Рис. 1.5. Спектри Рамана матеріалів, одержаних піролізом комплексу Co^{II} з 1,10-фенатроліном, нанесеного на Al_2O_3 (а)[36] та піролізом комплексів кобальту з 1,2-діамінобензолом на аеросилі (б).[41] Рисунки з робіт [36,41]

Co_3O_4–Co/NGr@α-Al_2O_3 застосовували для селективного гідрування *N*-гетероаренів у толуені. Хінолін і його заміщені похідні відновлювали за 120 °C, 2 МПа H_2, 48 год у присутності 4 мол.% каталізатора з утворенням

1,2,3,4-тетрагідрохінолінів із виходами переважно 79–99%. Акридини, фенантридин, бензо[h]хінолін і 1,5-нафтиридин гідрували за 120–140 °C та 2–3 МПа H_2, тоді як незахищені індоли потребували оптимізованих умов 130 °C і 3 МПа H_2.

В роботі[44] шляхом піролізу комплексу Co^{II} з 1,10-фенатроліном, нанесеного на сажу марки VULCAN XC72R, одержано каталізатор гідрування. За результатами дослідження методом ТЕМ високої роздільної здатності автори роблять висновок про утворення графену в результаті піролізу координаційної сполуки. Показано, що в присутності одержаного каталізатора відбувається гідрування нітроароматичних сполук воднем за температури 110 °C, тиску 50 бар, 1 мольн. % Co в ТГФ, і за 4–12 години утворюються аніліни з виходом від 79 до 95 % (Рис. 1.6). В досліджених умовах не відбувалося гідрування зв’язків C=C та не проходило дехлорування хлорароматичних сполук.

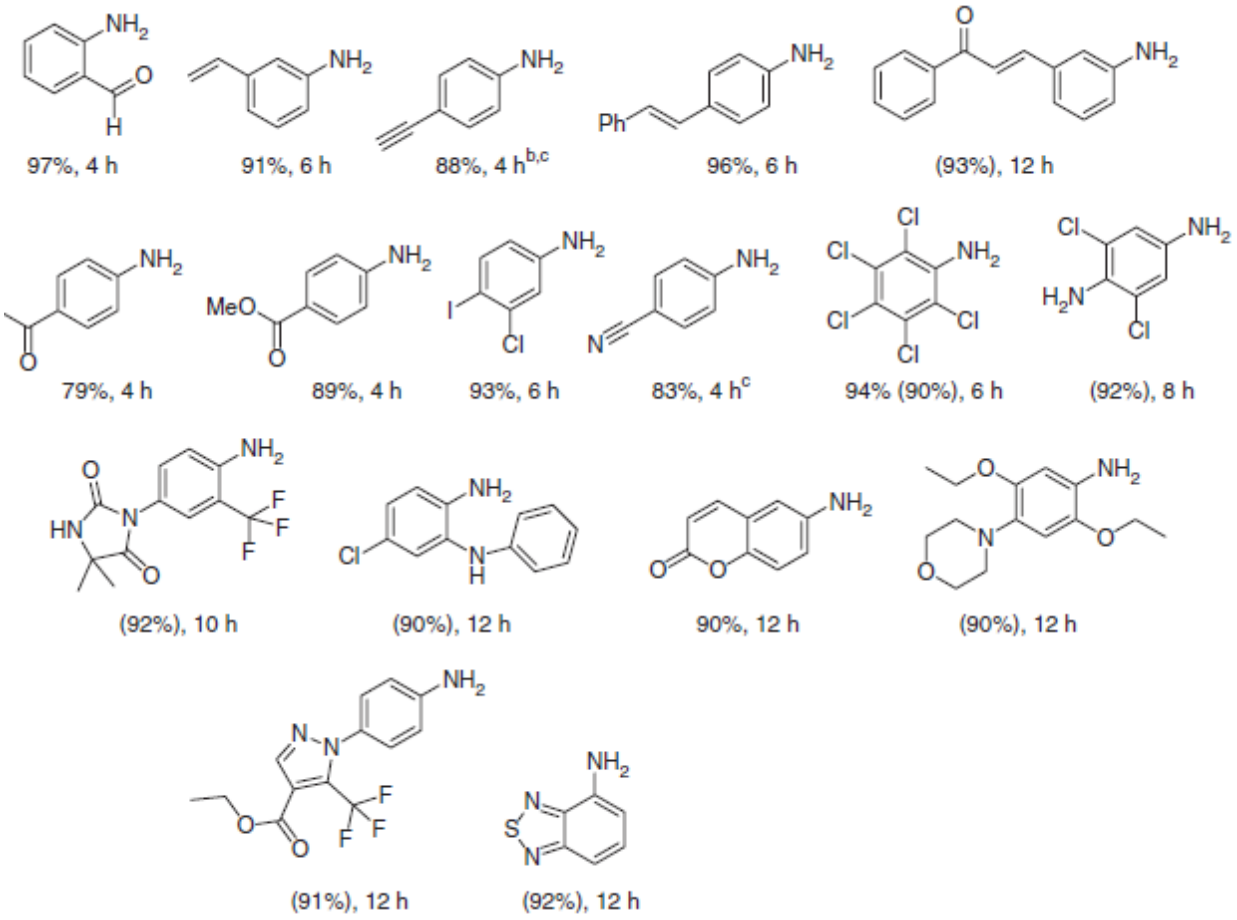


Рис. 1.6. Приклади амінів, одержаних гідруванням відповідних нітро-сполук у присутності каталізатора, одержаного піролізом комплексу Co^{II} з 1,10-фенатроліном, нанесеного на активоване вугілля VULCAN XC72R. Умови: температура 110 °C, тиск водню 50 бар, 1 мольн. % Co в ТГФ Біля формул наведено вихід і час реакції. Рисунок з роботи[44]

Як носії для піролізу сполук кобальту використовували не лише Al_2O_3, але й інші оксиди. Як приклад можна навести матеріал, одержаний піролізом ацетату кобальту та меламіну на TiO_2.[40] Одержаний матеріал містить наночастинки кобальту середнім розміром 4,6 нм. Показано, що в присутності такого каталізатора можна проводити гідрування піридинів до піперидинів за тиску водню 60 бар, температури 160 °C, при цьому виходи продуктів досягають 99%.[40] Таким чином, *N*-модифікований кобальтовий

каталізатор на носії TiO_2 дозволяє гідрувати навіть стійкі піридини у воді без кислотних добавок, що важливо для досягнення вимог зеленої хімії та ефективної інженерії процесів.[40]

Кобальт-графенові композити зарекомендували себе як ефективні каталітичні системи для гідрування заміщених хінолінів; водночас зазначений процес є зручною тест-реакцією для оцінки хемоселективності каталізаторів та їхньої стійкості до дезактивації (толерантності) внаслідок координаційного отруєння азотвмісними сполуками субстрату.[41] Co-графенові каталізатори одержували піролізом комплексів Co(II) ацетату з 1,10-фенантроліном, меламіном або 1,2-діамінобензеном на SiO_2 чи Al_2O_3 при 800 °C протягом 2 год. Матеріали містили наночастинки металічного Co розміром переважно 16–64 нм та *N*-допований графеноподібний вуглецевий компонент. У гідруванні хіноліну й заміщених хінолінів у MeOH за 100 бар H_2, 100–150 °C, 24 год виходи тетрагідрохінолінів сягали 90–100%; для хіноліну на 50-грамовому масштабі – до 97%.

Для розуміння ролі вуглецю у складі каталізаторів, одержаних піролізом комплексів кобальту, було проведено ряд досліджень, в яких автори змінювали саме вуглецевий компонент і аналізували "каталітичну відповідь".

Як зазначалося вище, піроліз комплексів кобальту на різних носіях веде до утворення металічних наночастинок і вуглецевої фази. У літературі висловлювалися різні гіпотези щодо ролі вуглецевої компоненти в процесах каталітичного гідрування. Зокрема, припускають активну участь вуглецьвмісної складової в реакційному акті за рахунок взаємодії між металевими наночастинками та вуглецем, що реалізується, наприклад, через модифікацію електронної структури кобальтових центрів[45,46] Також припускалося, що вуглецева складова лише захищає металічні наночастинки від окиснення.[41] Показово, що, незважаючи на наявність повідомлень про

високоефективні безвуглецеві кобальтові каталізатори гідрування, порівняння їхніх каталітичних властивостей із кобальтовмісними матеріалами, які містять вуглецеву компоненту, сформовану внаслідок піролізу комплексів кобальту з органічними лігандами, свідчить про суттєву роль останньої у процесах гідрування. Таким чином можна припустити, що вуглецева компонента теж може брати безпосередню участь у перебігу реакції, що сприяє підвищенню каталітичної активності таких систем.[31]

Відомо, що безметалеві графеноподібні матеріали можуть також проявляти активність у гідруванні (так званий карбокаталіз), що є аргументом на користь припущення про участь вуглецевої фази зі складу металовмісних каталізаторів в каталітичному гідруванні.[42,47–49] В літературі висловлювалися припущення про те, що активними центрами в реакціях гідрування можуть виступати дефекти в безметалевому графені або графеноподібних структурах.[48,50,51]

Висока активність каталізаторів, що містили частинки Co_3O_4-Co типу "ядро-оболонка" та допований азотом графен в процесах гідрування широкого ряду *N*-гетероаренів за порівняно низьких температур пояснювалася саме одночасною присутністю структури «ядро–оболонка» та зв’язаного з нею графеноподібного вуглецю.[36]

1.4. Порівняння каталізаторів гідрування на основі кобальту з аналогами на основі Pd/Pt, Ni та Fe

Якщо розглядати усереднені показники питомої активності, каталізатори на основі паладію (у т.ч. Pd/C та інші наносистем Pd) часто мають перевагу порівняно з системами на основі неблагородних перехідних металів через високу здатність активувати як водень, так і π-субстрати, а

також через великий масив оптимізованих промислових методик і широкий діапазон наявних знань про залежність їхньої ефективності від структурно-морфологічних характеристик.[7] Проте, на основі аналізу відомих у літературі характеристик кобальтвмісних систем, можна констатувати, що їхня каталітична здатність визначається не тільки специфікою металічної компоненти, а й безпосередньо архітектурою сформованих активних центрів. Зокрема показано, що доповані азотом вуглецеві матеріали та каталізатори, що містять декілька компонент, можуть достатньо ефективно знижувати бар'єри активації водню і мати підвищену доступність активних центрів для *N*-гетероаренів – субстратів, що зазвичай отруюють металеві поверхні, у результаті забезпечуючи загальну успішність реакцій гідрування.[36,40]

У випадку гідрування гетероароматичних сполук (зокрема хіноліну, піридину та їхніх похідних) основна проблема полягає в забезпеченні хемоселективного відновлення гетероциклу за збереження недоторканим карбоциклічного фрагмента, а також у запобіганні дезактивації металічного каталізатора внаслідок сильної координації гетероатома азоту на активних центрах. У цій ніші кобальтові матеріали показали конкурентність: і *N*-графен-модифіковані каталізатори, і вольфрамовмісні каталізатори демонструють селективність до 1,2,3,4-гідрування.[28,36]

При використанні нового каталізатора гідрування функціоналізованих хінолінів необхідною стадією є підбір умов, за яких досягається селективне відновлення саме піридинового фрагмента без подальшого гідрування бензенового ядра або втрати функціональних груп. Це є суттєвою перевагою, оскільки у випадку гетерогенних каталізаторів на основі благородних металів селективність процесу часто є проблемною: у гідруванні галогенозаміщених хінолінів на Pd/C, Pt/C і Ru/Al_2O_3 часто може відбуватись реакція дегалогенування, а у випадку Raney Ni та Ru/C описано подальше перетворення 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів у декагідрохіноліни. Процес

дегалогенування при використанні цих каталізаторів гідрування можна пояснити активацією зв'язку C-Hal, а також тим, що активаційний бар'єр розриву зв'язку C-Hal для платино- та паладійвмісних систем низький. У цьому контексті Co-вмісні матеріали є конкурентними: *N*-графен-модифіковані Co_3O_4–Co/NGr@α-Al_2O_3 каталізатори забезпечують селективне утворення 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів в широкому ряді *N*-гетероаренів, хоча у випадку 4-заміщених хінолінів можлива часткова втрата регіоселективності. Ще виразніший ефект показано для CoW@C-0.05, де в складі каталізатору є наночастинки кобальту та вольфраму, і така біметалічна система підсилює взаємодію субстрату з металевою поверхнею та сприяє гідруванню піридинового кільця, пригнічуючи відновлення бензенового фрагмента.

У практиці відновлювального каталізу традиційно одним з провідних місць посідають каталізатори на основі нікелю, які знайшли масове застосування як у лабораторному синтезі, так і в масштабних промислових процесах. Водночас найбільш вживаний у практиці каталізатор – нікель Ренея – несе за собою значні експериментальні ризики, здебільшого пов'язані з його пірофорністю, хоча й існують спеціальні підходи для його стабілізації та зменшення вибухонебезпечності.[53,54] Показово, що розробка сучасних нанесених на вуглець нікелевих каталізаторів спрямована саме на нівелювання недоліків, притаманних індивідуальній металевій фазі. Так прикладом слугує пасивований Ni/C-каталізатор, який активується *in situ* (відновлення NiO до Ni в реакційній суміші) й може працювати як практична альтернатива Pd-каталізаторам у гідруванні широкого набору субстратів, при цьому з наголосом на безпечності у порівнянні з нікелем Ренея.[13] Незважаючи на високу активність нікельвмісних каталізаторів у процесах гідрування, для хімічних систем, що потребують мінімізації внеску небажаних паралельних перетворень, альтернативне використання кобальту дає змогу забезпечити ширший діапазон хемоселективності. До вагомих

переваг кобальтовмісних систем належить поєднання високої каталітичної активності з їхньою стабільністю до окиснення на повітрі..[25,37,38,55]

У низці задач, передусім у селективному гідруванні, Co-каталізатори можуть демонструвати вдале поєднання селективності, відтворюваності процесів і стабільності, що робить що робить їх ефективною та економічно вигідною альтернативою каталізаторам на основі благородних металів.

Як максимально доступний і потенційно найбільш екологічно безпечний метал для каталітичного гідрування іноді позиціонують залізо.[56–59] Найкраще опрацьованою областю гідрування із використанням сполук заліза є гідрування алкенів в гомогенно-каталітичному режимі із використанням комплексів заліза. Навіть в цьому випадку досягнення високої активності та селективності каталізатора є надзвичайно чутливим до електронної будови комплексу, що визначається лігандами. Фактично, широке використання заліза в каталітичному гідруванні обмежується складністю молекулярного дизайну відповідних комплексів.[22] У цьому контексті гетерогенні каталізатори на основі кобальту привертають значний науковий і практичний інтерес завдяки значно нижчій вартості порівняно з паладієм.

1.5 Висновки з огляду літератури

1. Уявлення про роль кобальту в реакціях гідрування істотно змінилася, і нині його розглядають як перспективний метал для створення високоефективних каталізаторів.; на основі цього металу сформувався власний клас каталізаторів гідрування. У той же час на відміну від Pd/Pt, досягнення високої ефективності каталізатора на основі кобальту потребує ретельного підбору умов гідрування. Розробка способів, що ведуть до надійного і передбачуваного одержання ефективних каталізаторів гідрування на основі кобальту, є актуальною задачею.

2. Піроліз комплексів кобальту з органічними лігандами, нанесених на інертні носії, в інертному середовищі є перспективним способом одержання матеріалів, що містять наночастинки кобальту, які є активними каталізаторами процесів гідрування широкого ряду органічних сполук.

3. При піролізі комплексів кобальту з азотвмісними органічними лігандами, нанесених на носії утворюється вуглецева компонента допована азотом. Згідно з результатами аналізу літературних даних, зазначена вуглецева компонента часто має шарувату структуру та ідентифікується як графеноподібний вуглець

4. Роль вуглецевої компоненти кобальтовмісних каталізаторів в процесах гідрування досі залишається нез'ясованою. У більшості робіт внесок Co та вуглецю в каталітичні властивості не розглядається.

5. На окремих прикладах показано, що в присутності каталізаторів на основі кобальту може проходити гідрування хлор- і бромвмісних ароматичних сполук, що відкриває перспективи створення селективних каталізаторів для гідрування сполук зі збереженням зв'язків C-Cl та C-Br. Розробка таких каталізаторів для гідрування бромхінолінів, з огляду на важливе значення бромвмісних сполук з фрагментом тетрагідрохіноліну, є актуальною задачею.

РОЗДІЛ 2.
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для досягнення мети дисертаційної роботи було сплановано дослідження каталізаторів гідрування на основі кобальту таким чином, щоб отримати ряд каталізаторів і дослідити їх каталітичні властивості, при цьому виключити ряд факторів, які можуть на них впливати, та виявити роль кожного з таких чинників.

З метою встановлення ролі вуглецевої складової каталізаторів, що утворюються при піролізі координаційних сполук кобальту(II) на носіях, було заплановано експерименти з модифікування такої вуглецевої складової опроміненням швидкими електронами з енергією 2,3 МеВ, та дослідження каталітичних властивостей утворених матеріалів. Очікувалося, що таке опромінення призведе до утворення нових дефектів в вуглецевому матеріалі.[60,61] Відомо, що опромінення електронами або йонами[60–64] може сприяти утворенню нових дефектів у вуглецевих матеріалах, а також змінювати ступінь відновлення оксиду графену, що потенційно впливає на провідність і адсорбційні властивості носія.[53,60,65] Припущення про утворення дефектів вуглецевої фази при опроміненні швидкими електронами було перевірено шляхом експериментів із спеціально приготованими плівками оксиду графену; в таких дослідженнях було зіставлено зміни параметрів спектрів Рамана каталізаторів та отриманих плівок оксиду графену.

Крім того, було виділено вуглецевий матеріал шляхом розчинення сполук кобальту в соляній кислоті та носія (SiO_2) в плавиковій кислоті, та досліджено його будову і каталітичні властивості.

Окремим напрямком роботи було одержання та дослідження кобальтвмісних каталізаторів, що взагалі не містять вуглецевої складової, яка утворюється при піролізі. Для цього було одержано ряд матеріалів шляхом

відновлення кобальту(II) (зі складу $CoCl_2$) борогідридом натрію в присутності кремнеземного та вуглецевого носіїв. Така реакція веде до утворення суміші металічного кобальту і бориду кобальту.[66] Дослідження матеріалів, одержаних осадженням металічного кобальту і бориду кобальту на вуглецевому носії дало можливість порівняти ефективність в процесах гідрування кобальтвмісних каталізаторів, що містять вуглецеву складову, отриману при піролізі, або активоване вугілля як носій.

Як окремий розділ дослідження будо заплановано одержання і встановлення каталітичних властивостей матеріалів, що містять наночастинки металічного кобальту різного фазового складу і розміру. Такі частинки було одержано розкладом чистого оксалату кобальту або оксалату кобальту із різним вмістом оксалатів магнію або марганцю. Для проведення такого дослідження було потрібно обрати матеріали, що найбільше відрізняються розміром та фазовим складом частинок. Таким чином, вибір добавок саме Mg та Mn базується на результатах попередніх досліджень – в роботах, присвячених вивченню каталізаторів процесу Фішера-Тропша, було знайдено, що додавання магнію або марганцю до оксалату кобальту найбільшим чином (серед інших іонов металів) впливає на розмір утворених наночастинок кобальту.[67,68] Так, в дисертаційній роботі відновним термолізом оксалатів у потоці водню за 400 та 500 °C із контрольованим вмістом модифікатора (10 і 20 моль.%) одержано зразки нанофазного кобальту і біметалічні матеріали Co-Mg і Co-Mn. За даними рентгенофазового аналізу встановлено фазовий склад кобальту (гексагональна модифікація Co-hcp або кубічна модифікація Co-fcc) в отриманих серіях матеріалів Co-400/Co-500 та CoMg/CoMn.

Вибір хіноліну як субстрату для оцінки каталітичних властивостей кобальтвмісних матеріалів обумовлений рядом факторів. По-перше, гідрування хіноліну є відносно непростою задачею і потребує суттєво більш

жорстких умов проведення процесу порівняно з органічними сполуками, які гідруються за атмосферного тиску і кімнатної температури (нітробензол, коричний альдегід тощо). Каталізатор, що виявляє активність в процесі гідрування хіноліну, сам по собі має перспективу практичного застосування. Додатковим аргументом на користь вибору хіноліну як одного з об'єктів дослідження є велике значення тетрагідрохінолінів для створення активних речовин лікарських засобів та засобів захисту рослин. По-друге, гідрування хіноліну може призводити до утворення 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну, 5,6,7,8-тетрагідрохіноліну та декагідрохіноліну, а крім того при проведенні процесу в метанолі можливе утворення продуктів *N*-метилювання. Можливість утворення такого набору продуктів реакції дає можливість визначити селективність каталізатора. Окремою задачею було дослідження каталітичних властивостей одержаних матеріалів в процесах гідрування бромхінолінів та перебіг процесів дегалогенування, що важливо для створення високоселективних каталізаторів. Крім того, через високу температуру кипіння хіноліну і продуктів його гідрування мінімізується ризик втрати цих речовин при обробці реакційних сумішей, а завдяки простоті спектрів ЯМР стає можливим точне визначення вмісту речовин в реакційних сумішах, утворених в експериментах з каталітичного гідрування.

Найбільш ефективні каталізатори гідрування серед тих, що були досліджені в роботі, були випробувані в просецах гідрування широкого ряду органічних сполук (похідні хіноліну/ізохіноліну, кетони, алкени тощо).

Матеріали та реагенти

При виконанні дисертаційної роботи використані наступні вихідні речовини: гексагідрати солей металів $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ та $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), тетрагідрат солі $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ і дигідрат щавелевої кислоти $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ кваліфікації «чда»; Водень (99,9 %)

був придбаний у ТОВ «Галогаз» (Київ, Україна). Аеросил А300 отриманий в ТОВ «УкрРеаХім» (Київ, Україна). Хінолін, ізохінолін, їх заміщені похідні, а також інші похідні, як оксими, нітрили, α,β-ненасичені кетони (чистота 95+ %) та органічні розчинники (чистота ч.д.а. або х.ч.) одержали в ТОВ «НВП «Укроргсинтез» (Київ, Україна) і використовували без додаткового очищення.

Фізико-хімічні методи та прилади

РФА. Рентгенофазовий аналіз (порошкову рентгенівську дифракцію) проводили із використанням порошкових дифрактометрів Bruker D8 Advance (CuKα, λ = 1.54056 Å) та Shimadzu XRD-6000 (Cu Kα). Фазовий склад матеріалів за дифрактограмами розраховували в програмному пакеті Match.

ТЕМ. Дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії проводили із використанням мікроскопу РЕМ-125К (ВАТ «Selmi», Суми, Україна) за прискорювальної напруги 100 кВ. Зразок суспендували в МеОН із ультразвуковою обробою (1 хв) і потім наносили краплю суспензії на мідну сітку (Cu grid, 300 mesh), покриту плівкою аморфного вуглецю, та висушували на повітрі.

СЕМ. Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії виконували на базі лабораторії електронної мікроскопії ТОВ "Нано Технології в Медицині" на Tescan Mira 3 LMU з детекторами SE, BSE та EDX (Oxford X-max 80 мм²). Кількісний склад зразків встановлювали з використанням програми INCA, розподіли частинок за розміром обчислювали в ImageJ.

Спектри Рамана. Спектри Рамана реєстрували на спектрометрі Horiba Jobin-Yvon T64000 (Co-Yr-лазер, λ = 457 нм), обладнаному однопрохідним монохроматором і CCD-детектором; використовували спресовані тверді зразки.

ІЧ-спектри. ІЧ-спектр реєстрували із використанням приладу Perkin Elmer Spectrum One instrument. Зразки пресували в таблетку з KBr.

Низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту. Сорбцію азоту вимірювали із використанням приладу Sorptomatic-1990 об'ємним методом за 78 K. Перед аналізом зразки дегідратували та дегазували при 300 °C у вакуумі (залишковий тиск 10^{-4} Торр) протягом 4 год.

Хемосорбція CO. Хемосорбція CO вимірювали із використанням приладу Sorptomatic-1990 об'ємним методом за 23 °C. Перед аналізом зразки відновлювали в атмосфері водню при 380 °C протягом 2 годин.

ААС. Вміст кобальту визначали методом атомно-адсорбційного аналізу із використанням спектрометру iCE3500 (Thermo Scientific, США). Атомізація досягалась використанням суміші ацетилен-повітря. Для підготовки проб зразки розкладали киплячими сумішами HCl/HNO_3 і далі розбавляли водою.

Спектроскопія ЯМР. Спектри ^{1}H ЯМР вимірювали із використанням приладу Bruker Avance 500 (резонансна частота ядер ^{1}H 500 МГц) та Varian Unity Plus 400 (резонансна частота ядер ^{1}H 400 МГц).

Хроматографія з мас-спектрометрією. Для контролю складу реакційних сумішей використовували газову і рідинну хроматографію з мас-спектометрією із використанням приладу Agilent 1100 LCMSD SL (електроспрей-іонізація, ECI для РХМС) і Agilent 5890 Series II 5972 GCMS (йонізація електронним ударом для ГХМС).

Опромінення електронами. Опромінення електронним пучком проводили на прискорювачі ILU-6 (енергія 2,3 МеВ), встановленому на ДУ «Радма» (Київ, Україна). Опромінений каталізатор зазвичай використовували через кілька днів після обробки, якщо інше не зазначено.

Синтез каталізаторів

Каталізатор Co-C/SiO_2. Синтезовано за модифікованою методикою, опублікованою раніше.[41] $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (1,00 г; 3,50 ммоль; 1 екв) розчиняли в EtOH – H_2O (30 мл, 4:1, об/об), додавали розчин 1,2-діамінобензену (1,87 г; 17,3 ммоль; 5 екв) в EtOH (25 мл) і перемішували 30 хв за кімнатної температури (у процесі спостерігалась зміна кольору від рожевого до темно-фіолетового). Далі вносили аеросил А300 (2,57 г), перемішували 10 хв і упарювали у вакуумі. Твердий залишок тричі розтирали з ацетонітрилом (5 мл) та знову упарювали для видалення залишків води та підвищення однорідності зразку. Отриманий матеріал піролізували в трубчастій печі: продування аргоном 15 хв, нагрів до 800 °C зі швидкістю 15 °C/хв, подальша витримка 2 год і охолодження з тією ж швидкістю в атмосфері аргону. В утвореному матеріалі вміст кобальту за ААС становив 9,8 мас. %.

Опромінений Co-C/SiO_2*. Матеріал одержували опроміненням Co-C/SiO_2 швидкими електронами (2,3 МеВ). Зразок розміщували в «конвертах» з алюмінієвої фольги (товщиною 0,05 мм) у контакті з повітрям; товщина шару зразка становила близько 0,5 мм. Набрана доза становила 324 кГр ($32{,}4 \cdot 10^6$ рад). Видимих змін матеріалу у процесі опромінення та після його завершення не спостерігали.

Нанесені кобальтвмісні каталізатори (Co/SiO_2 та Co/C), одержані відновленням борогідридом. До розчину $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,03 г; $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль; 1 екв) у воді (100 мл) додавали EtOH (25 мл), вносили носій (5 г активованого вугілля або 5 г аеросилу), перемішували 10 хв при кт й охолоджували до 0 °C. Потім при 0 °C прикапували 4.32 мл водного розчину $NaBH_4$ (656 мг;

$1{,}72\cdot10^{-2}$ моль; 4 екв) у присутності NaOH (16,7 мг; $4{,}3\cdot10^{-4}$ моль; 0,1 М). Після додавання суміш перемішували 30 хв при 0 °С і ще 2 год із самочинним нагріванням до кт. Тверду фазу відфільтровували (фільтр Шотта), промивали водою (30 мл) та EtOH (50 мл) і сушили у вакуумі за кімнатної температури до сталої маси.

Позначення зразків: число у коді зразка позначає очікуваний вміст кобальту в мас. %.

Експериментально знайдений вміст Co (мас.%): Co/SiO_2-1 – 0,28; Co/SiO_2-3 – 1,06; Co/SiO_2-5 – 1,82; Co/SiO_2-10 – 3,34; Co/C-1 – 0,35; Co/C-3 – 1,47; Co/C-5 – 2,32; Co/C-10 – 3,53.

"Борид кобальту" (без носія). Каталізатор одержували додаванням розчину $NaBH_4$ (2,9 г; $7{,}6\cdot10^{-2}$ моль) і NaOH (7,9 мг; $2{,}0\cdot10^{-3}$ моль) у воді (19 мл) до розчину $CoCl_2\cdot6H_2O$ (4,5 г; $1{,}9\cdot10^{-2}$ моль) у суміші вода – EtOH (250 мл, 4:1, об/об) при 0 °С. Після додавання реагентів суміш перемішували 30 хв при 0 °С і 1 год при кт. Осад фільтрували, промивали водою (3×80 мл), EtOH (3×80 мл) і сушили у вакуумі до сталої маси. Маса продукту – 3,38 г. Теоретичний вихід у перерахунку на Co_2B – 1,22 г. Перевищення маси одержаного продукту порівняно з очікуваною є ознакою наявності у складі зразку інших сполук (у першу чергу тетраборату натрію), що обговорюється в тексті роботи.

Каталізатори, сформовані відновлювальним розкладом оксалатів.

$CoC_2O_4\cdot xH_2O$ та біметалічні оксалати. Для синтезу $CoC_2O_4\cdot xH_2O$ $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$ (5,82 г; 0,02 моль) розчиняли в ацетоні (40 мл) і швидко вливали при інтенсивному перемішуванні (500 об/хв) у розчин $H_2C_2O_4\cdot2H_2O$ (3,78 г; 0.03 моль) в ацетоні (60 мл) за кімнатної температури. Суспензію перемішували 10 хв і витримували 2 год для визрівання. Осад

відокремлювали центрифугуванням (10 хв; 4000 об/хв), редиспергували в ацетоні (30–50 мл), обробляли ультразвуком (40 кГц; 5 хв) і повторно центрифугували; промивання повторювали 3–5 разів до нейтральної реакції маточного розчину. Осад сушили на повітрі при 80 °C (2 год), потім при 110 °C (16 год) і подрібнювали (частинки < 1 мм).

Біметалічні оксалати отримували аналогічно, замінюючи частину $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на нітрат Mg або Mn; співвідношення в реакційній суміші: x $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: (0.02–x) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 0.03 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, де x = 0.002 або 0.004 моль (відповідає 10 або 20 моль.%).

Для отримання каталізаторів сухі оксалати в порцелянових човниках розкладали в трубчастій печі в атмосфері H_2, нагріваючи зі швидкістю 3 °C/хв до 400 або 500 °C, витримували 1 год і охолоджували в H_2. Далі H_2 у печі заміщували аргоном, кінець трубки відкривали на повітря та закривали ватним тампоном; каталізатори залишали в печі на 8 год для пасивації киснем, який дифундував усередину, для стабілізації пірофорних каталізаторів. Одержано серію з 10 каталізаторів CoMX–Y, де M = Mg або Mn, X = 10 або 20 (мольн. %), Y = 400 або 500 °C; зразки без домішок позначали Co-400 та Co-500.

Каталітичне гідрування

До розчину субстрату (1 ммоль) у MeOH (5 мл) додавали розраховану наважку каталізатора (наприклад, 30 мг для завантаження 5 моль.% кобальту або 12 мг для завантаження 2 моль.% кобальту при вмісті кобальту в каталізаторі 10 %). Реактор високого тиску заповнювали H_2 (тиск 100 атм), а реакційну суміш перемішували (600 об/хв) при 100 °C протягом 24 год. Тиск контролювали кілька разів і за потреби доводили до 100 атм. Після завершення реакції автоклав охолоджували до кімнатної температури та зменшували тиск до 1 атм (до досягнення цих умов автоклав не відкривали).

Реакційну суміш фільтрували, розчинник видаляли за зниженого тиску, а продукти аналізували методами ^{1}H ЯМР та хроматографії з мас-спектрометрією.

Як приклад, на Рис. 2.1 наведено спектр ^{1}H ЯМР упареної реакційної суміші, що утворилася в результаті гідрування 6-бромхіноліну в присутності каталізатора - Co-C/SiO_2 (наночастинки кобальту і вуглецеві частинки на аеросилі), що містить 65 % 6-бром-1,2,3,4-тетрагідрохіноліну. На Рис. 2.2. наведено мас-спектр продукту гідрування 6-бромхіноліну - 6-бром-1,2,3,4-тетрагідрохіноліну.

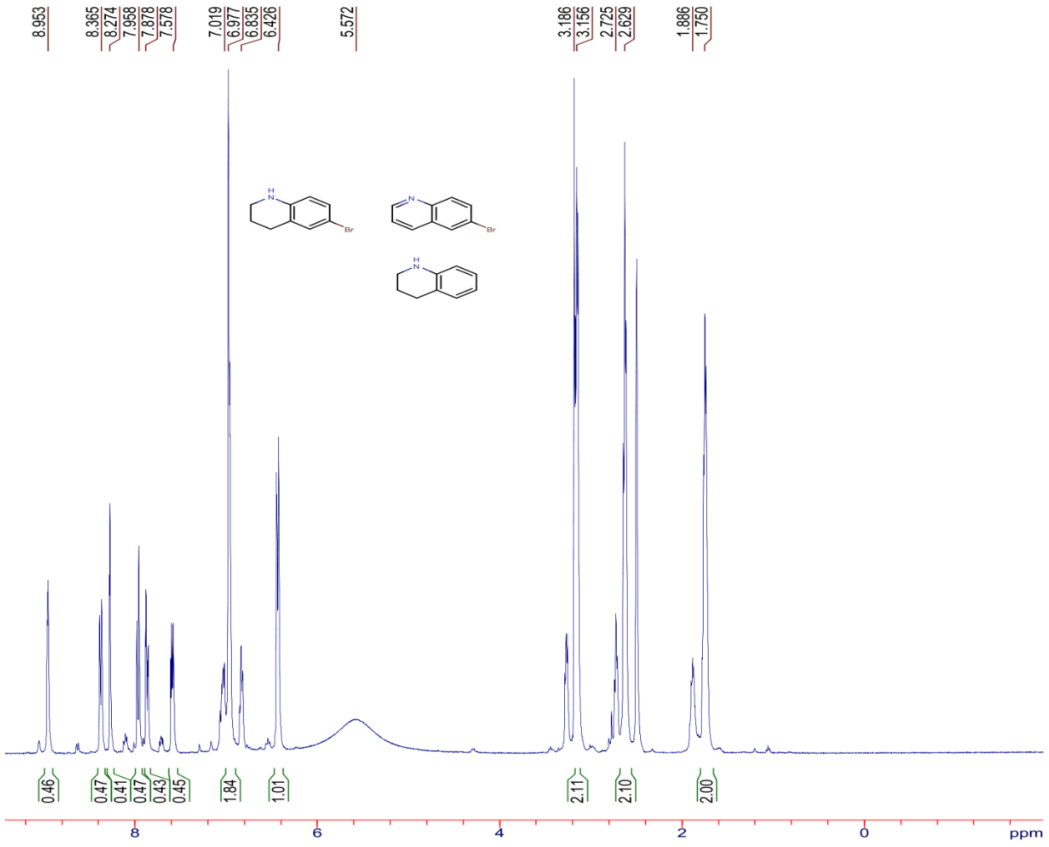


Рис. 2.1. Спектр ЯМР суміші продуктів, одержаних при гідруванні 6-бромхіноліну в присутності каталізатора - Co-C/SiO_2 (наночастинки кобальту і вуглецеві частинки на аеросилі).

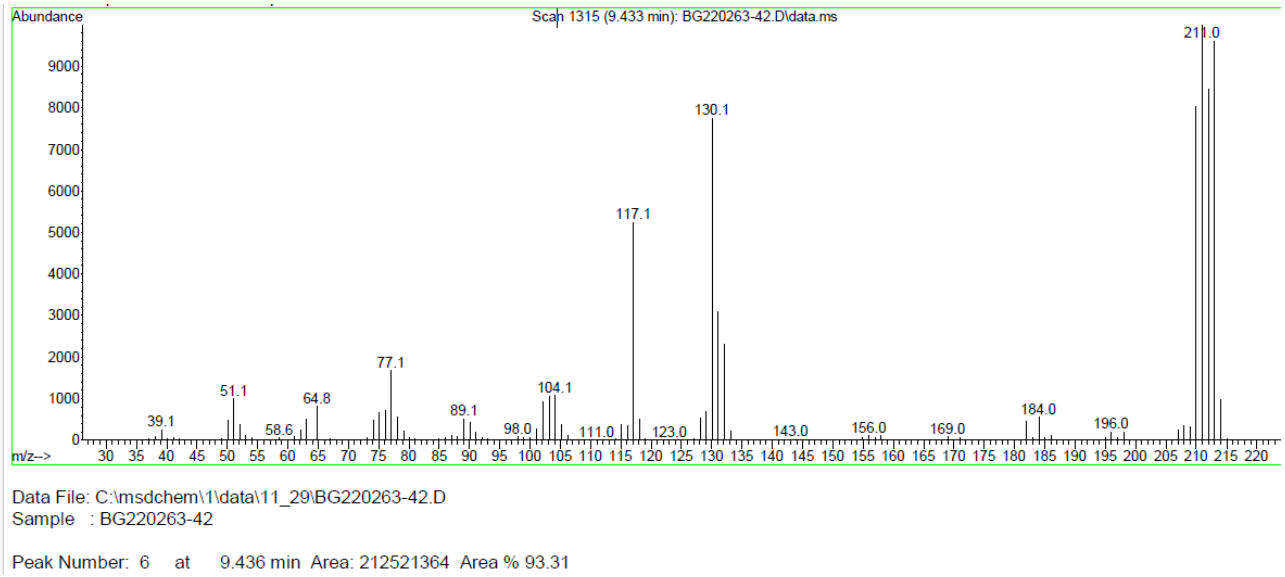


Рис. 2.2. Мас-спектр 6-бром-1,2,3,4-тетрагідрохіноліну, одержаний при хроматографічному аналізі суміші продуктів, одержаній при гідруванні 6-бромхіноліну в присутності каталізатора - Co-C/SiO_2 (наночастинки кобальту і вуглецеві частинки на аеросилі).

РОЗДІЛ 3.
БУДОВА І КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОБАЛЬТ-ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ГІДРУВАННЯ ОРГАНІНЧИХ СПОЛУК

В цьому розділі представлено результати досліджень, спрямованих на порівняння будови і каталітичних властивостей каталізаторів гідрування, утворених піролізом, що мають в своєму складу допований азотом вуглецевий матеріал. В роботі досліджено матеріали, одержані опроміненням електронним пучком каталізатора гідрування, а також вуглецевий матеріал (який містить залишкові кількості кобальту), утворений розчиненням сполук кобальту і кремнеземного носія зі складу каталізатора гідрування.

3.1. Синтез каталізатора Co-C/SiO_2 та його опромінення

Першим ключовим завданням експериментальної роботи було вивчення впливу опромінення кобальтовмісного каталізатора Co-C/SiO_2 високоенергетичним електронним пучком на його каталітичні показники в гідруванні різноманітних органічних сполук (ароматичних азагетероциклів, як піридин, (ізо-)хінолін, заміщених і функціоналізованих похідних тощо), порівняння їх з показниками вихідного каталізатора і отримання уявлення щодо ролі вуглецевої компоненти, присутньої в цих матеріалах, у прояві каталітичної активності таких систем в процесах гідрування. При опроміненні каталізатора Co-C/SiO_2 було одержано матеріал, який позначатиметься Co-C/SiO_2*.

Для цього дослідження з низки нещодавно описаних матеріалів, отриманих розкладом комплексів Co^{2+} з різними органічними лігандами

(1,10-фенантролін, 1,2-діамінобензен і меламін),[41] було обрано найефективніший кобальтовмісний каталізатор із вуглецьвмісними частинками, нанесений на аеросил. Каталізатор було одержано піролізом координаційної сполуки Co(II) з 1,2-діамінобензеном (ДАБ), нанесеної на аеросил А300 (дисперсний силікагель). Синтез проводили за модифікованою раніше описаною методикою, масштабованою в декілька разів: нами було доведено, що методика відтворюється при триразовому збільшенні завантажень. Знайдено, що при масштабуванні для підвищення однорідності зразка перед піролізом потрібна додаткова стадія – триразове розтирання твердого залишку з ацетонітрилом з наступним упарюванням (видалення залишкової води) (каталізатор надалі позначено як Co-C/SiO_2).

Раніше було показано, що методика, яка була застосована в межах цієї роботи, забезпечує формування каталізатору, що містить приблизно 20% вуглецю.[41] Також відомо, що вміст вуглецевої компоненти у каталізаторах, сформованих піролізом комплексів Co(II) з органічними лігандами (включно з DAB), може лінійно збільшуватись зі зростанням відсоткового вмісту вуглецю в прекурсорі до піролізу.[39]

Надалі каталізатор Co-C/SiO_2 піддано дії електронного пучка з енергією 2,3 МеВ; опромінений зразок позначено як Co–C/SiO_2*.

3.2. Будова каталізатора Co-C/SiO_2 та опроміненого аналогу Co-C/SiO_2*

Вміст кобальту в каталізаторі Co-C/SiO_2 становив 9,8 мас.%, що було визначено методом атомної абсорбційної спектроскопії.

Порошкові рентгенівські дифрактограми Co-C/SiO_2 були майже ідентичними тим, що раніше наведені для Co-каталізатору, отриманого

піролізом комплексу Co(II) з DAB.[41] Методом порошкової дифракції показано, що рефлекси в досліджуваному матеріалі спостерігаються при 2θ = 44,4, 51,7 і 75,9. Такі рефлекси відповідають кубічній модифікації металічного кобальту, Co-fcc (Рис. 3.1). Розмір кристалітів кобальту оцінено за рівнянням Шеррера $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$: такий розмір приблизно становив 30 нм, що добре узгоджується з наявними даними літератури.[41]

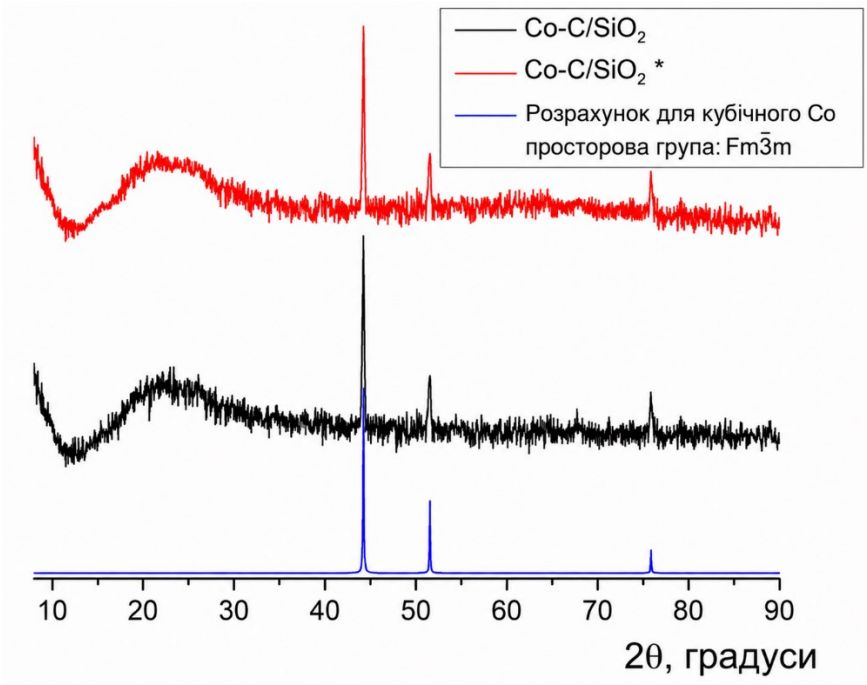


Рис. 3.1. Порошкові рентгенівські дифрактограми каталізаторів Co-C/SiO_2, Co-C/SiO_2*, а також розрахунок для металічного кобальту.

Показано, що опромінення високоенергетичними електронами не спричиняло помітних змін у порошкових дифрактограмах Co-C/SiO_2.

Отримані методом TEM зображення каталізаторів Co-C/SiO_2 і Co-C/SiO_2* (Рис. 3.2) також узгоджуються з раніше опублікованими даними для подібних каталізаторів.[41] На обох зображеннях можна розрізнити темні плями, які можна віднести до наночастинок кобальту. Переважна більшість

таких частинок має розмір у межах 15–35 нм (Рис. 3.2), що добре корелює з розмірами, встановленими за допомогою порошкових рентгенівських дифрактограм.

Примітно, що на мікрофотографіях спостерігаються також деякі видовжені структури помірного контрасту з лінійним розміром понад 200 нм, які можна віднести до складчастих вуглецевмісних листків, що за своєю геометрією є близькими до тубулярних (трубчастих) вуглецевих наноструктур.

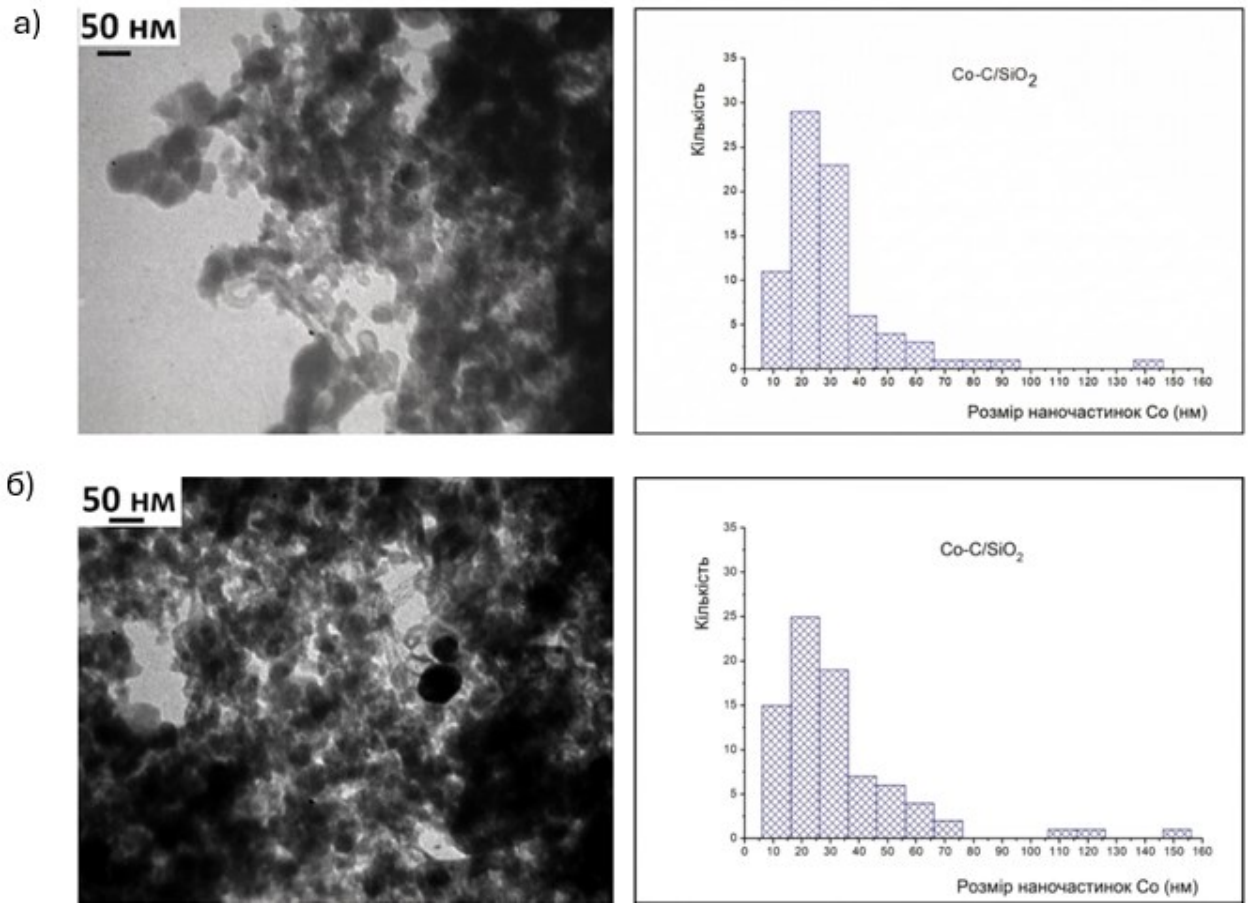


Рис.3.2. Мікрофотографії, одержані методом ТЕМ, із діаграмами розподілу частинок за розміром для Co-C/SiO_2 (а) і Co-C/SiO_2* (б)

Ці структури присутні на ТЕМ-зображеннях зразків як до, так і після опромінення електронним пучком.

Окрім того, аналогічно до результатів РФА, методом ТЕМ було продемонстровано, що обробка каталізатору електронним пучком не спричиняла суттєвих змін у розмірах наночастинок, що корелює з попередніми експериментами.[69] Можна відзначити, що зображення опромінених зразків були більш контрастними, а межі частинок – чіткішими. Такі зміни можуть бути зумовлені відновленням аморфної оболонки оксидів кобальту, аналогічно до описаного випадку,[69] однак ТЕМ не надає достатньої інформації для надійного висновку та не виявляє істотних змін на діаграмах розподілу частинок. Також не було знайдено змін в ІЧ та спектрах Рамана (наведені та охарактеризовані нижче), які могли б бути пов'язані з оксидами кобальту. Іншою причиною підвищеного контрасту ТЕМ-зображень опроміненого зразка може бути видалення частини вуглецьвмісних частинок у вигляді CO внаслідок індукованого електронним пучком окиснення. Таке явище описане у літературних джерелах і пояснюється тим, що атоми кисню, які утворилися внаслідок розриву зв'язків Si-O, реагують із вуглецем, який знаходиться на краях та дефектах графітизованого вуглецю, і десорбуються у вигляді CO при підвищеній температурі (100°C). [70]

Показано, що ІЧ-спектри зразків Co-C/SiO_2 і Co-C/SiO_2* містили смуги, типові для вуглецьвмісних матеріалів (Рис. 3.3). Широка смуга з максимумом за приблизно 3440 $см^{-1}$ пов'язана з коливаннями адсорбованої води або поверхневих ОН-груп. Смугу за 1629 $см^{-1}$ можна віднести до деформаційних коливань адсорбованої води, а плече за 1593 $см^{-1}$ може зумовлюватися коливаннями C=C. Інтенсивну смугу за 1100 $см^{-1}$ можна віднести до валентних коливань Si–O–Si аеросилу або до валентних коливань C–O–C.[71,72] Смуги за нижчих хвильових чисел (792 і 613 $см^{-1}$), імовірно, пов'язані з коливаннями таких функціональних груп, як епоксидів. Смугу за

470 см$^{-1}$ можна віднести до CoO.[73] Водночас смуги, характерні для Co_3O_4, [73,74] відсутні.

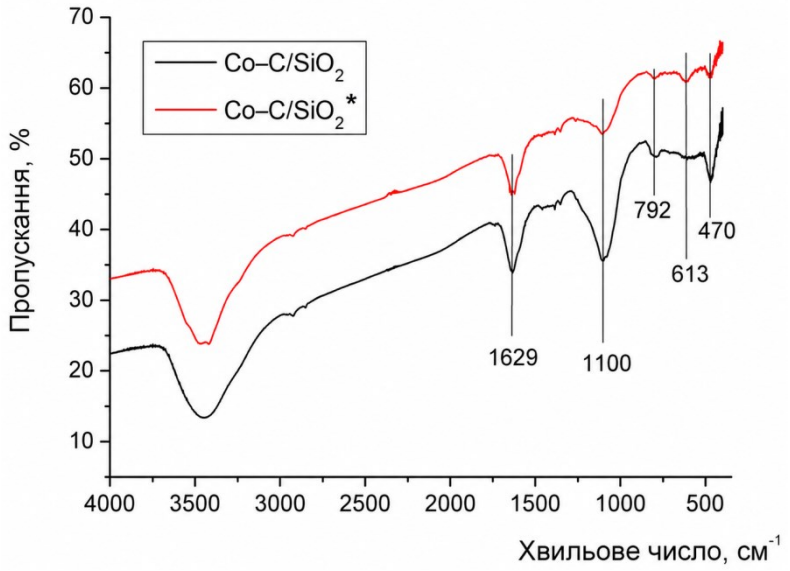


Рис. 3.3. ІЧ-спектри Co-C/SiO_2 і Co-C/SiO_2*.

Примітно, що опромінення каталізатору електронним пучком не індукувало істотних змін в ІЧ-спектрах, що вказує на те, що природа та вміст функціональних груп суттєво не змінювалися внаслідок цієї стадії. Зокрема, смуга, яку можна пов'язати з CoO, також не зазнавала змін.

Спектри Рамана каталізатора Co-C/SiO_2 були типовими для каталізаторів, отриманих піролізом комплексів Co(II).[39,41] Дві смуги за 1348 і 1575 см$^{-1}$ (Рис. 3.4 і Табл. 3.1) можна віднести відповідно до характерної D-смуги (sp^3-невпорядкований або дефектний графітоподібний вуглець) та G-смуги (sp^2-впорядкований графітоподібний вуглець).[75,76]

Для CoO спостерігали широкий діапазон із максимумом приблизно при 1000 см$^{-1}$ [51]. Смугу за 670 см$^{-1}$ можна віднести до двохфононного раманівського розсіювання CoO, про яке повідомлялося раніше,[76] або до

Co_3O_4, який міг утворюватися внаслідок індукованого лазером окиснення CoO під час реєстрації спектра Рамана.[73]

Оскільки G-смугу пов'язують із розсіюванням фонона sp^2-зв'язку C–C, а D-смуга виникає через дефекти, такі, як вакансії та межі зерен, параметр I_D/I_G використовують для оцінювання структурної невпорядкованості та дефектності вуглецьвмісних матеріалів, зокрема графену й графеноподібних матеріалів, а також вуглецевих нанотрубок [49–51].

Якщо вважати, що вуглецевий матеріал переважно складається з переважно впорядкованих (графеноподібних) сполук (аналогічну модель застосують інші дослідними при аналізі продуктів піролізу комплексних сполук кобальту з органічними лігандами), що мають дефекти, обумовлені наявністю sp^3-гібридизованого вуглецю, значення відношення інтегральних інтенсивностей характеристичних смуг I_D/I_G (де I_D та I_G – інтенсивності D- і G-смуг відповідно) може бути застосовано як індикатор вмісту sp^3-гібридизованого вуглецю в системі, що переважно складається з sp^2-гібридизованого вуглецю.

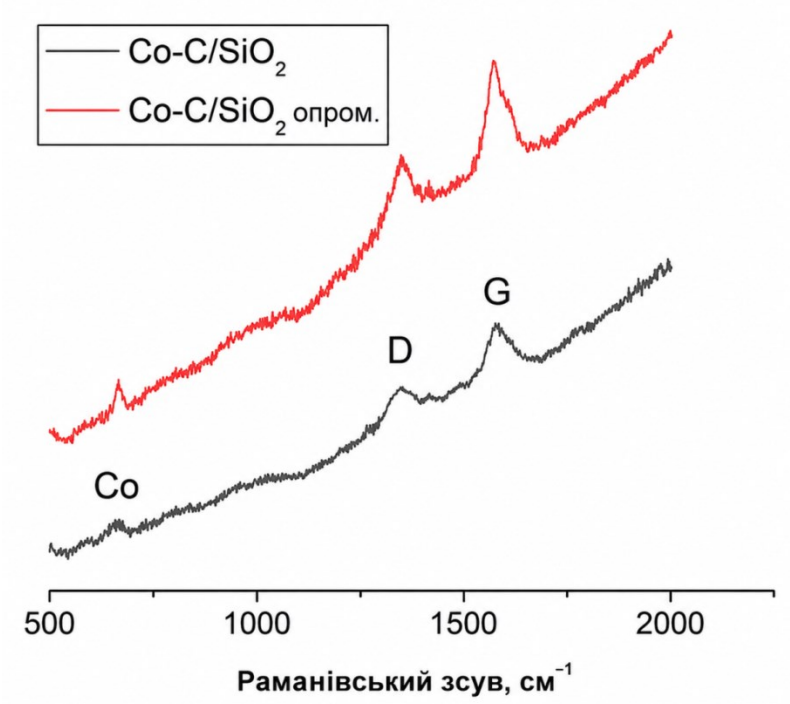


Рис. 3.4. Спектри Рамана Co-C/SiO_2 і Co-C/SiO_2*.

Прикметною особливістю спектрів Рамана зразків є наявність вираженого висхідного фону в області вищих хвильових чисел (> 1000 cm^{-1}), зумовленого інтенсивною флуоресценцією матеріалу. Така флуоресценція[120,121] часто спостерігається в спектрах Рамана вуглецевих матриць за наявності залишкових органічних фрагментів або структурних дефектів.

Таблиця 3.1. Параметри спектрів Рамана Co-вмісного каталізатору

	Положення D-смуги, $см^{-1}$	Положення G-смуги, $см^{-1}$	I_D/I_G
Co-C/SiO_2	1348	1575	0.65[a]
Co-C/SiO_2*	1347	1571	0.55[a]

[a] типове значення, встановлене в трьох незалежних вимірюваннях, де результати були майже ідентичними

Зі зростання відношення I_D/I_G можна зробити висновок про вищий вміст sp^3-гібридизованого вуглецю в матеріалі, в якому домінує sp^2-гібридизований вуглець, тоді як зменшення може бути ознакою зменшення його вмісту.

На відміну від ІЧ-спектрів, спектри Рамана виявилися чутливішими до опромінення. Значення параметра I_D/I_G матеріалу до опроміненні становило 0,65, що добре узгоджується зі значеннями, наведеними раніше для подібних каталізаторів.[39,41] Після опромінення значення відношення I_D/I_G зменшувалося до 0,55 (Табл. 3.1). Попри невелику зміну, вимірювання було повторено тричі для трьох незалежних зразків з аналогічним результатом – в усіх вимірюваннях знайдено незначне зменшення параметра I_D/I_G.

Зміни в параметрах спектрів Рамана вуглецьвмісного матеріалу були єдиним наслідком опромінення, який вдалося експериментально підтвердити, і такі зміни відбувалися незалежно від наявності кобальтовмісного компонента. Крім того, зразок після опромінення зберігали на повітрі без спеціальних запобіжних заходів (аналогічно до випадку синтезу вихідного матеріалу Co-C/SiO_2), тому поверхня Co могла піддаватись окисненню, як і у вихідному матеріалі Co-C/SiO_2. Варто підкреслити, що різниці між розміром наночастинок кобальту в Co-C/SiO_2 і Co-C/SiO_2* не очікувалось. Водночас, скоріше за все в процесі гідрування під тиском водню склад каталізатору змінюється, а саме, відбувається відновлення тонкої оксидної плівки кобальту воднем під час процесу гідрування.[78,79]

Питому поверхню та пористу структуру каталізатору Co-C/SiO_2 оцінювали за аналізом ізотерм сорбції N_2 та порівнювали з відповідними параметрами аеросилу (Рис. 3.5). В обох випадках ізотерми можна класифікувати як тип I.[80] Структурно-сорбційні характеристики, визначені з аналізу ізотерм адсорбції азоту, наведено в Таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Структурно-сорбційні характеристики Co-C/SiO_2 та аеросилу

Значення	Co-C/SiO_2	Аеросил
$S_{БЕТ}$ (питома поверхня за Бруннауером, Емметом та Теллером), $м^2/г$	230	218
Загальний об'єм пор (за Гурвічем), $P/P_S = 0,95$, $см^3/г$	0,222	0,308
Об'єм мікропор за методом *t*-plot, $см^3/г$	0,072	0,026

Зростання $S_{БЕТ}$ і об'єму мікропор після розкладу комплексу Co(II) з DAB могло бути зумовлене утворенням вуглецьвмісних частинок на поверхні та наночастинок кобальту (внесок легких вуглецьвмісних частинок, імовірно, є більш значним). Водночас загальний об'єм пор в Co-C/SiO_2 порівняно з SiO_2 закономірно зменшується; це можна пояснити заповненням пор кобальтом та вуглецем під час розкладу комплексу Co(II) з DAB. Загалом ці зміни не є значними, і можна зробити висновок, що характеристики поверхні каталізатора суттєвою мірою визначалися характеристиками носія, використаного для його приготування.

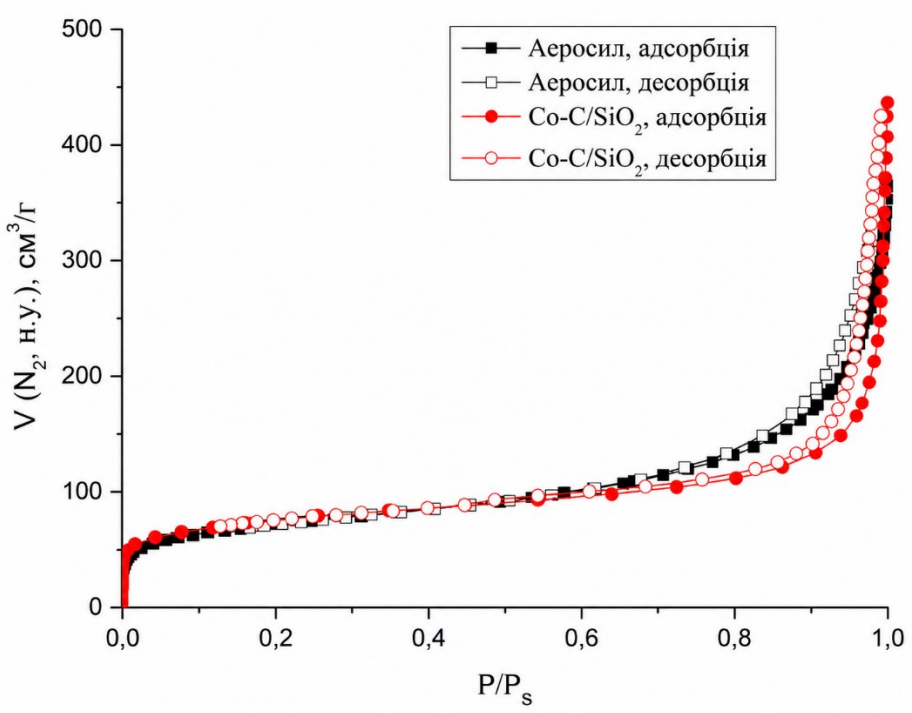


Рис. 3.5. Ізотерми адсорбції та десорбції N_2 на аеросилі (чорна, квадратики) і Co-C/SiO_2 (червона, кола).

Отже, можна зробити висновок, що аеросил відіграє роль інертного носія, який підвищує питому поверхню металу і може запобігати агрегації наночастинок Co, але, ймовірно, не чинить істотного впливу на фазовий склад продуктів розкладу комплексу Co(II).

Для визначення вмісту оксидних фаз в каталізаторі Co-C/SiO_2 було проведено дослідження методом ТПВ (термопрограмоване відновлення). На отриманій кривій ТПВ (рис. 3.6) спостерігаються 3 піки поглинання водню – при 213°C, при 304°C та при 563°C. Перший пік поглинання водню можна віднести до відновлення Co_3O_4 в CoO, другий пік поглинання водню відноситься до відновлення CoO до металічного кобальту, а третій пік поглинання – до відновлення поверхневих груп вуглецьвмісної фази у складі каталізатора, що добре узгоджується з даними літератури.[122]

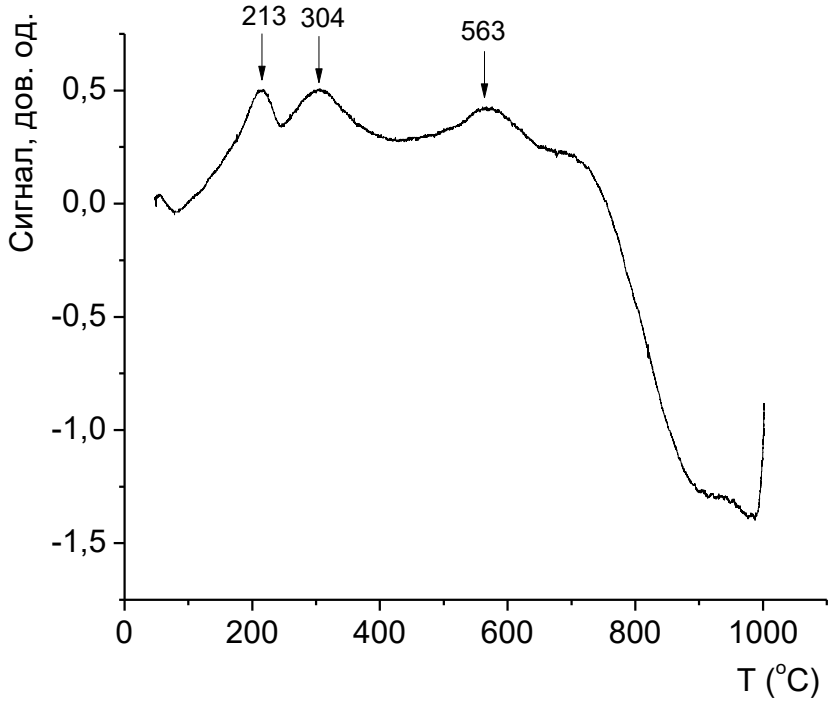
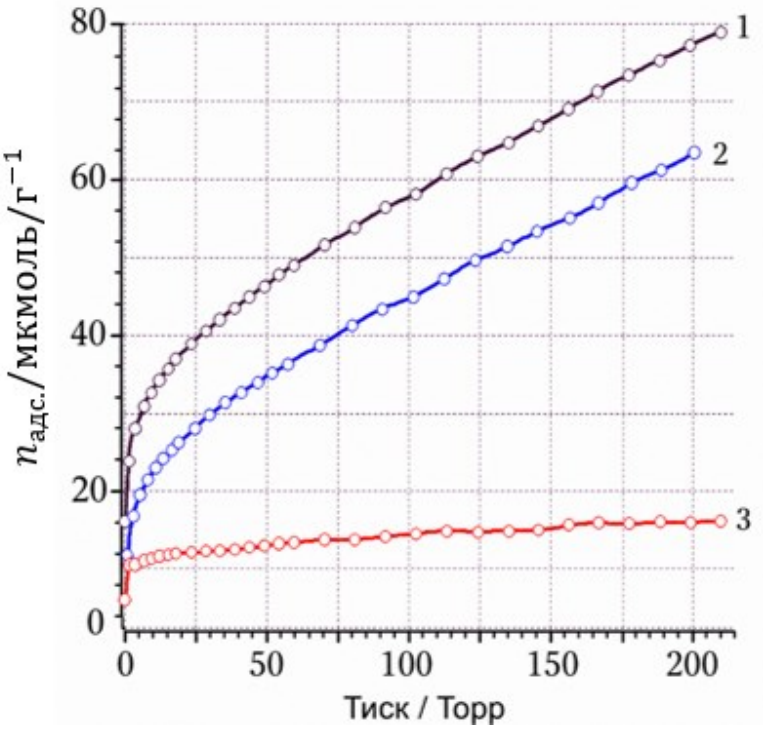
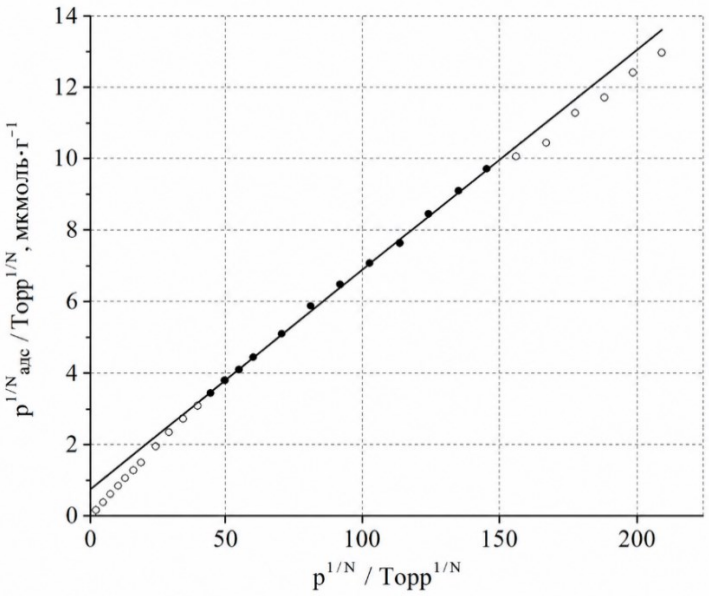


Рис. 3.6. Графік поглинання H_2 при термопрограмованому відновленні зразка Co-C/SiO_2

На графіку (Рис. 3.7) наведено першу ізотерму (1) адсорбції CO, другу ізотерму (2) після відкачування CO та різницеву (3). Перша ізотерма характеризує сумарне поглинання CO (хемо- та фізична адсорбція), тоді як вторинна відображає переважно оборотну фізичну адсорбцію. Різниця між ними відповідає кількості необоротно адсорбованого CO на поверхневих атомах кобальту.



(а)



(б)

Рис. 3.7. Послідовні ізотерми хемособції CO і різницева ізотерма (а) та розрахунок доступної поверхні кобальта за моделлю дисоціативної адсорбції Ленгмюра (б).

Для визначення питомої площі поверхні металу для каталізатора Co-C/SiO_2 було проведено дослідження методом хемосорбції CO. Перед вимірюваннями зразок відновлювали воднем за 380 °C.

З ізотерми хемосорбції CO визначали ємність моношару, використовуючи рівняння дисоціативної адсорбції Легмюра (в загальній формі):

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Bp^{1/N}}{1 + Bp^{1/N}}$$

де n - кількість адсорбованого CO, n_m - кількість адсорбованого CO в моношарі, B - константа Ленгмюра, що характеризує спорідненість адсорбата (CO) до поверхні, p - тиск CO, а N - кількість атомів, на які дисоціює адсорбат (в загальному випадку). Це рівняння відрізняється від рівняння Ленгмюра тим, що враховує можливість дисоціації адсорбату. У випадку сорбції CO N = 1.

При розрахунку площі поверхні вважали, що в моношарі 1 молекула CO адсорбується на 1 атомі кобальту, тобто кількість атомів кобальту на поверхні дорівнює кількості молекул CO в моношарі. Відповідно, одній молекулі CO відповідає площа кобальту 0,0662 нм^2 (або 6,62 Å^2)[123]

За моделлю дисоціативної адсорбції Ленгмюра було розраховано питому площу поверхні кобальту, яка склала 21,3 м^2/г. Середній розмір частинок Co склав 32 нм, що добре узгоджується з результатами аналізу мікрофотографій TEM та рентгенівських дифрактограмам цього матеріалу.

3.3. Гідрування органічних сполук у присутності Co-C/SiO_2 та Co-C/SiO_2*

Для дослідження впливу модифікування (зміни) вуглецьвмісного компонента в Co-вмісних каталізаторах на їхні каталітичні властивості було виконано серію експериментів з гідрування органічних сполук на вихідному і опроміненому зразках. Вміст каталізатора (моль.% Co відносно субстрату) добирали так, щоб вихід продукту був нижчим за 100%, інакше неможливо було б виявити різницю між Co-C/SiO_2 та Co-C/SiO_2*. Очевидно, збільшення вмісту каталізатора (співвідношення Co : субстрат) в більшості випадків приводило б до підвищення виходу продуктів до 100%, але це не було метою дослідження. Навпаки, у випадку сполук **2**, **4** і **5** тощо (Табл. 3.3) проводили повторні експерименти зі зниженим завантаженням каталізатора, щоб вихід не досягав 100% і це дало б можливість виявити різницю між Co-C/SiO_2 та Co-C/SiO_2*.

Для первинної оцінки каталітичних властивостей матеріалів і коректного порівняння з аналогами було досліджено гідрування хіноліну, який є дуже зручним субстратом для порівняння каталізаторів гідрування.[4,36,39,40,81] Майже повного перетворення хіноліну на ТГХ було досягнуто за 3% вмісту Co (сполука **1**, експеримент 1, Табл. 3.3), однак при зниженні вмісту Co до 1,5 і 0,75% відносно субстрату було знайдено, що каталітичні показники Co-C/SiO_2* вищі порівняно з неопроміненим аналогом. Досить несподівано, в повторних випробуваннях каталітичних властивостей зразка Co-C/SiO_2* після 30 діб зберігання знайдено певне зниження його ефективності; цей ефект можна пояснити повільним перетворенням деяких функціональних груп у вуглецьвмісному матеріалі

(наприклад, гідролізом епоксидів і перетворенням майже планарного кільця C_5O на відкритий ланцюг OH–C_5–OH, що зумовлює більші викривлення).

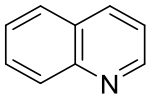
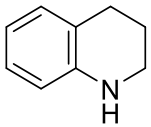
Серед 26 досліджених органічних сполук, у 17 випадках опромінення каталізатора Co-C/SiO_2 приводило до підвищення виходу продуктів; у цих випадках ефект перевищував експериментальну похибку (4-5%) визначення концентрації методом ЯМР. Поодинокі результати, за яких опромінення не вело до зростання виходу (або спричиняло незначне коливання виходу в бік зменшення), попадають у межі похибки експерименту та не порушують загальної тенденції до збільшення виходу. Таке незначне зниження спостерігалось у наступних випадках: 2-метилхінолін (експеримент 2), 6-хлоро- та 6-бромоізохіноліни (експерименти 12 і 13), 2-ацетилпіридин (експеримент 14), а також оксими 2-піридинкарбальдегіду та циклогексанону (експерименти 17 і 23) – в останніх трьох випадках гідрування відбувалося з високими виходами, але різниці між Co-C/SiO_2 та Co-C/SiO_2* не спостерігали. Сполуки, що містять нафталеновий фрагмент (експерименти 25 та 26), в умовах каталітичного гідрування не реагували, і їхня конверсія не була зафіксована.

У процесі гідрування органічних сполук не в усіх випадках отримували цільові продукти. Подекуди відбувалися побічні або конкуруючі реакції, що приводили до утворення побічних продуктів (такі випадки наведені у Таблиці 3.3). Однією з побічних реакцій було *N*-метилювання за участю метанолу, присутнього як розчинник у реакційній суміші, яке спостерігали в кількох випадках гідрування сполук **6**, **7** і **10**. Подібні реакції повідомлялися раніше; *N*-метилювання амінів метанолом, імовірно, відбувається за механізмом трансферного гідрування (так званий механізм "hydrogen borrowing"), при якому джерелом водню є метанол, а не молекулярний водень.[82–85]

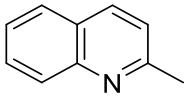
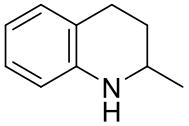
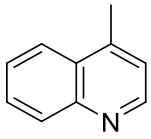
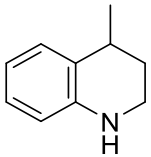
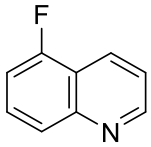
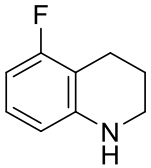
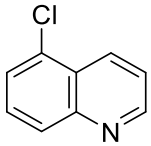
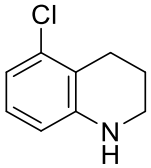
У деяких випадках відбувалося дегалогенування Br- та I-заміщених сполук, і виходи дегалогенованих продуктів становили від 2% до 10% для бромо- або йодохінолінів (експерименти 6, 7, 10) і до 30% для бромоізохіноліну (13). Водночас гідрування 5-йодохіноліну (**7**) приводило до утворення *N*-метил-5-йодо-ТГХ без дегалогенування як основного продукту в присутності як Co-C/SiO_2, так і Co-C/SiO_2*. Утворення йодовмісних продуктів може пояснюватися тим, що механізм реакції (стадія адсорбції та активації субстрату) істотно відрізнявся від типового для гідрування на поверхні багатьох металів (наприклад, Pd). Зокрема, якщо адсорбція субстрату в каталітичному центрі відбувається так, що активується зв'язок C–Hal, така ситуація сприяє дегалогенуванню.[86] Натомість, якщо адсорбція 5-йодохіноліну відбувається лише через атом азоту, зв'язок C–I залишається незмінним. У випадку металічних каталізаторів такий тип адсорбції може реалізовуватися на дуже малих частинках (<1,5 нм),[87] що не відповідає розміру частинок, знайденому в системі Co-C/SiO_2. Отже, утворення *N*-метил-5-йодо-ТГХ може бути непрямим аргументом на користь участі вуглецьвмісного компонента в активації 5-йодохіноліну на каталізаторі Co-C/SiO_2, і може пояснюватися тим, що адсорбція йодохіноліну відбувається в такий спосіб, який не веде до активації зв'язків C–I – можливо, шляхом координації атому азоту до наночастинки кобальту і орієнтації ароматичної системи в напрямку від наночастинки кобальту через π-π взаємодії з вуглецевим матеріалом.

У випадку сполуки 19 спостерігали утворення 21% аміду 2-піридинкарбонової кислоти. Ця сполука утворюється внаслідок гідролізу нітрильної групи водою, присутньою в розчиннику. Гідрування оксиму циклогексанону 23 приводило до майже кількісного утворення дициклогексиламіну.

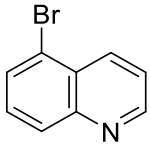
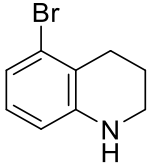
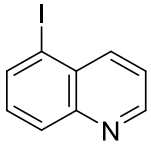
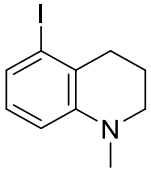
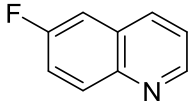
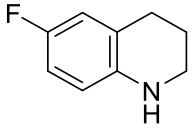
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2*. Умови: 1 ммоль субстрату, 5 мл MeOH, p(H_2) = 100 атм, T = 100 °C, 24 год (у випадках некількісних виходів у реакційній суміші була присутня вихідна сполука, якщо інше прямо не зазначено).

№ тесту	Вихідна сполука	Продукт	Каталізатор	Вміст Co, моль.%	Вихід, %	Коментар
Хіноліни та ізохіноліни						
1			Co-C/SiO_2	3	98	–
			Co-C/SiO_2*	3	100	–
			Co-C/SiO_2*	3	96	Каталізатор через 30 днів після опромінення
			Co-C/SiO_2	1.5	72	–
			Co-C/SiO_2*	1.5	86	–
			Co-C/SiO_2*	1.5	78	Каталізатор через 30 днів після опромінення
			Co-C/SiO_2	0.75	31	–
			Co-C/SiO_2*	0.75	40	–
			Co-C/SiO_2*	0.75	37	Каталізатор через 30 днів після опромінення

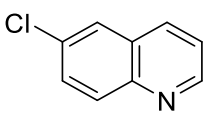
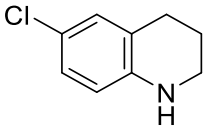
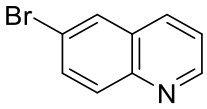
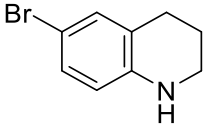
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

2			Co-C/SiO_2	5	97	–
			Co-C/SiO_2*	5	100	–
			Co-C/SiO_2	2	50	–
			Co-C/SiO_2*	2	45	–
3			Co-C/SiO_2	5	50	–
			Co-C/SiO_2*	5	65	–
4			Co-C/SiO_2	5	100	–
			Co-C/SiO_2*	5	100	–
			Co-C/SiO_2	2	20	–
			Co-C/SiO_2*	2	35	–
5			Co-C/SiO_2	5	60	–
			Co-C/SiO_2*	5	72	–

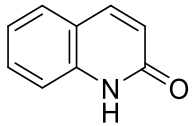
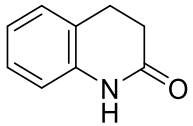
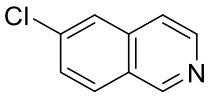
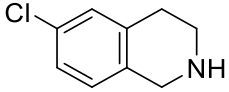
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

6			Co-C/SiO_2	5	95	3% *N*-метил-5-бромо-ТГХ
			Co-C/SiO_2*	5	95	3% *N*-метил-5-бромо-ТГХ
			Co-C/SiO_2	2	30	–
			Co-C/SiO_2*	2	40	–
7			Co-C/SiO_2	5	21	8.5% дегалогеновний хінолін, 70% вихідної сполуки
			Co-C/SiO_2*	5	27	9.5% дегалогеновний хінолін, 55% вихідна сполука
8			Co-C/SiO_2	5	71	–
			Co-C/SiO_2*	5	78	–

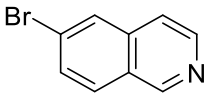
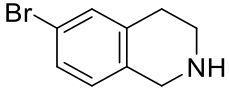
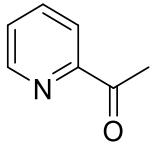
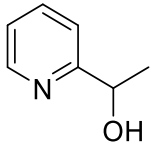
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

9			Co-C/SiO_2	5	100	–
			Co-C/SiO_2*	5	100	–
			Co-C/SiO_2	2	20	–
			Co-C/SiO_2*	2	32	–
10			Co-C/SiO_2	5	63	1.2% хіноліну, 10% дегалогенованого ТГХ, 33% вихідна сполука, 3% *N*-метил-6-бромо-ТГХ
			Co-C/SiO_2*	5	70	1% хіноліну, 7% дегалогенованого ТГХ, 29% вихідна сполука, 2.7% *N*-метил-6-бромо-ТГХ

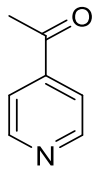
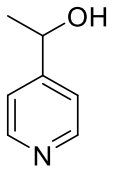
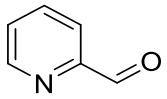
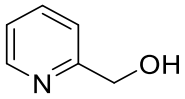
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

11			Co-C/SiO_2	5	2	–
			Co-C/SiO_2*	5	4	–
12			Co-C/SiO_2	5	10	90% вихідна сполука (дегалогенування не спостерігалось)
			Co-C/SiO_2*	5	8	92% вихідна сполука (дегалогенування не спостерігалось)

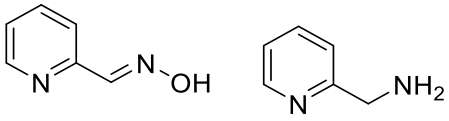
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

13			Co-C/SiO_2	5	31	30% дегалогенований ізохінолін, 30% вихідна сполука
			Co-C/SiO_2*	5	33	30% дегалогенований ізохінолін, 30% вихідна сполука
			Піридини			
14			Co-C/SiO_2	5	100	–
			Co-C/SiO_2*	5	100	–
			Co-C/SiO_2	2	65	–
			Co-C/SiO_2*	2	60	–

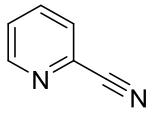
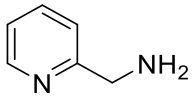
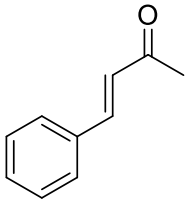
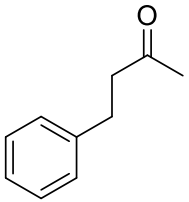
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

15			Co-C/SiO_2	5	100	–
			Co-C/SiO_2*	5	100	–
			Co-C/SiO_2	2	100	–
			Co-C/SiO_2*	2	100	–
16			Co-C/SiO_2	5	53	–
			Co-C/SiO_2*	5	79	–

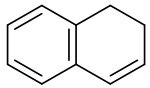
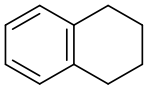
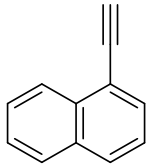
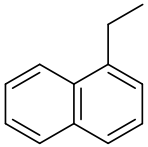
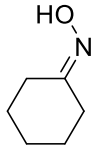
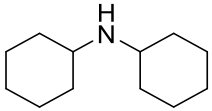
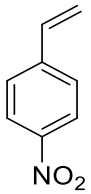
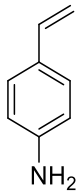
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

17		Co-C/SiO_2	5	75	Вихідна сполука не виявлена. Спостережене утворення побічних продуктів без встановленої структури
		Co-C/SiO_2*	5	75	Вихідна сполука не виявлена. Спостережене утворення побічних продуктів без встановленої структури
18		Co-C/SiO_2	5	96	–
		Co-C/SiO_2*	5	96	–
		Co-C/SiO_2	2	72	–
		Co-C/SiO_2*	2	78	–

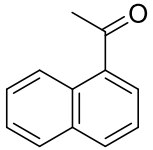
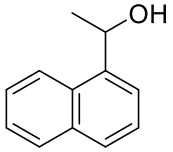
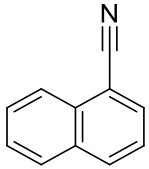
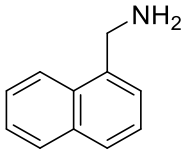
Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

19			Co-C/SiO_2	5	10	30% вихідна сполука, 28% піколінаміду, 25% побічні продукти без встановленої структури
			Co-C/SiO_2*	5	14	27% вихідна сполука, 21% піколінаміду, 35% побічні продукти без встановленої структури
Алкени та алкіни						
20			Co-C/SiO_2	5	36	–
			Co-C/SiO_2*	5	44	–

Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

21			Co-C/SiO_2	5	92	–
			Co-C/SiO_2*	5	94	–
			Co-C/SiO_2	2	9	–
			Co-C/SiO_2*	2	18	–
22			Co-C/SiO_2	5	52	45% 1-(1-нафтил)етилен
			Co-C/SiO_2*	5	55	40% 1-(1-нафтил)етилен
Інші похідні						
23			Co-C/SiO_2	5	95	5% аміноциклогексан
			Co-C/SiO_2*	5	95	5% аміноциклогексан
24			Co-C/SiO_2	5	70	Побічні продукти без встановленої структури
			Co-C/SiO_2*	5	75	Побічні продукти без встановленої структури

Таблиця 3.3. Гідрування органічних сполук, виходи продуктів гідрування в у присутності Co-C/SiO_2 та опроміненого каталізатора Co-C/SiO_2* (продовження).

25			Co-C/SiO_2	5	0	–
			Co-C/SiO_2*	5	0	–
26			Co-C/SiO_2	5	0	–
			Co-C/SiO_2*	5	0	–

Процес утворення дициклогексіламіну при гідруванні оксиму циклогесанону можна описати як утворення циклогексиліміну та циклогексилгідроксиламіну як проміжних продуктів, які відновлюються до циклогексиламіну (Рис. 3.8). Водночас циклогексиламін реагує з циклогексиліміном з деамінуванням з утворенням оксиму, подальше гідрування якого веде до дициклогексиламіну. Утворення вторинних амінів у процесах гідрування оксимів є типовою реакцією;[88–90] її можна запобігати внесенням надлишку аміаку в реакційну суміш для зміщення рівноваги взаємодії іміна та аміну проти утворення основи Шиффа.

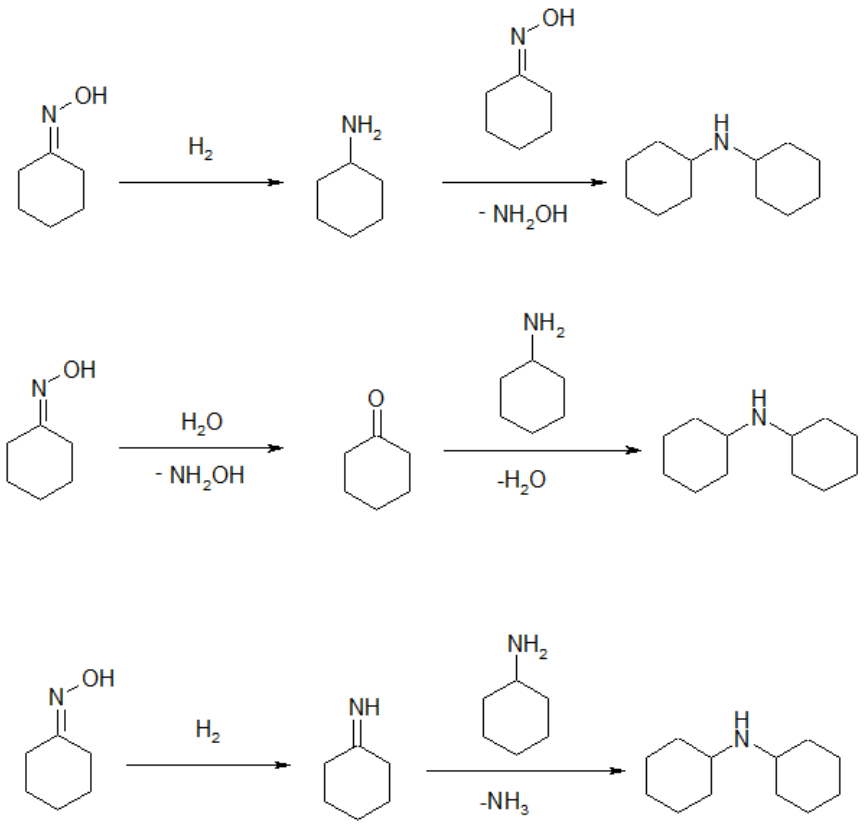


Рис. 3.8. Схема можливих процесів, що ведуть до утворення дициклогексиламіну при гідруванні оксиму циклогексанону.

Утворення різних продуктів (моно- або диалкіламінів при гідруванні оксимів) в залежності від природи оксиму можна пояснити відмінностями в

швидкостях гідрування різних субстратів, що обумовлено конкурентним впливом просторових (стеричних) та електронних ефектів на стадіях їхньої адсорбції/десорбції, а також різною енергією активації, що насамперед залежить від електронної структури молекули. У будь-якому разі за результатами цього дослідження можна зробити висновок, що модифікація вуглецьвмісного компонента помітно впливала на каталітичні показники Co-C-каталізатора для більшості субстратів, що вказує на важливу роль вуглецьвмісного компонента в гідруванні органічних сполук. Отримані результати не дозволяють однозначно визначити роль вуглецьвмісного компонента. Водночас можна припустити, що зміна концентрації дефектів призводить до перебудови електронної структури матриці, ймовірно, сприяючи розширенню областей кон'югації та полегшуючи перенесення електрона між наночастинками Co і носієм.[91–93] З іншого боку, наведені дані вказують на те, що дефекти вуглецьвмісного носія навряд чи є активними центрами гідрування.

Варто особливо підкреслити, що важливим досягненням дисертаційного дослідження стала можливість синтезу галогенованих тетрагідрохінолінів, оскільки проблема дегалогенування при каталітичному гідруванні є особливо вираженою для ароматичних галогенідів, зокрема бромідів і йодидів. Збереження зв'язку C–Br та C-I у процесі відновлення хінолінового ядра має принципове значення для подальшої функціоналізації молекули та отримання цінних напівпродуктів, важливих у фармацевтиці, де галогенований насичений азотовмісний гетероцикл часто виступає синтетичним «вузлом» для побудови більш складних біологічно активних структур. Відомі підходи до одержання галогенованих ТГХ, зокрема відновлення відповідних хінолінів гідросиланами у присутності гетерогенних каталізаторів. Так, для системи гідросилани/EtOH у присутності наночастинок Au/TiO_2 описано утворення 6-флуоро-, 6-хлоро- та 6-бромо-1,2,3,4-тетрагідрохінолінів із виходами 62–84%.[94] Водночас практична реалізація таких методів обмежується високою вартістю каталізаторів на основі благородних металів, необхідністю використання токсичних і

пожежонебезпечних органосиланів, а також недостатньо високою селективністю для окремих галогенопохідних.

Традиційні каталізатори на основі Pd або Ni, які широко застосовують у гідруванні, у випадку бромвмісних субстратів часто зумовлюють дегалогенування,[4,95,96] що унеможливлює цільове одержання бромзаміщених ТГХ. На цьому тлі особливий інтерес становлять системи, здатні гідрувати гетероароматичне ядро без розщеплення зв'язку C–X. Зокрема, показано, що гідрування 6-хлоро-, 6-бромо- та 6-йодохіноліну на біметалічному каталізаторі Au1–xPdx на наностржнях CeO_2 відбувається з виходами 52–98% за 20 бар і 100 °C, однак селективність виявлялася чутливою до положення замісника (для інших ізомерів відмічали дегалогенування).[19] Описано також каталізатори на основі Fe, інкорпорованого в N-допованій вуглецевій матриці, проте їх застосовність до Cl- і Br-похідних хіноліну не продемонстровано для широкого ряду субстратів; крім того, метод потребує жорстких умов (40–50 бар, 130–150 °C, 60–72 год) і складної підготовки каталізатора.[97] Кобальтовмісні системи, згенеровані *in situ* з $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ у присутності надлишку порошку цинку, забезпечують високі виходи при гідруванні фторпохідних (91–98%) і помірні у випадку хлорпохідних (51–79%), але при гідруванні ряду бромізомерів селективність є недостатньо високою: для 6-бромо-ТГХ повідомлено 58%, тоді як інші бромхіноліни відновлювалися з повним дегалогенуванням.[98] Аналогічно, у випадку змішаних сульфідів Co–Mo–S-0.83 за 12 бар і 150 °C вихід 7-бромо-ТГХ становив 50%,[99] що підкреслює складність селективного гідрування бромхінолінів. Окремо слід згадати трикомпонентні кобальтові каталізатори на пористих носіях, здатні забезпечувати високі виходи для окремих галогенопохідних (зокрема 8-бромо-ТГХ до 99%), але їх придатність до широкого застосування в лабораторній практиці і промисловості знижується через багатостадійність синтезу та чутливість селективності до співвідношення компонентів.[100]

В умовах, запропонованих у дисертаційній роботі, досягалося селективне відновлення хінолінового ядра ізомерних бромованих похідних хіноліну з

утворенням відповідних 5- та 6-бромо-1,2,3,4-тетрагідрохінолінів без розщеплення зв'язку C–Br з виходами становили 95% і 65% відповідно.

Методом ЯМР (на прикладі продукту, виділеного з реакційної суміші без додаткової очистки та використаного як індикатор конверсії/селективності) підтверджено хемоселективність відновлення: насичується лише піридинове кільце, тоді як бензольне залишається ароматичним. Перетворення електронодефіцитного хіноліну на електронозбагачений 1,2,3,4-тетрагідрохінолін (аніліновий тип) відображене у зміщенні сигналів ароматичних протонів у діапазон 6.8–7.2 м.ч. Додатковим маркером слугує поява NH-протону при 6.2 м.ч. та CH_2 протонів у діапазоні 3.0–3.5 м.ч. (Рис 3.9.)

В дисертаційній роботі продемонстровано принципову можливість уникнення дегалогенування при відновленні ароматичних бромідів шляхом добору кобальтовмісного каталізатора та керованого формування активної фази для гідрування галогенвмісних хінолінів.

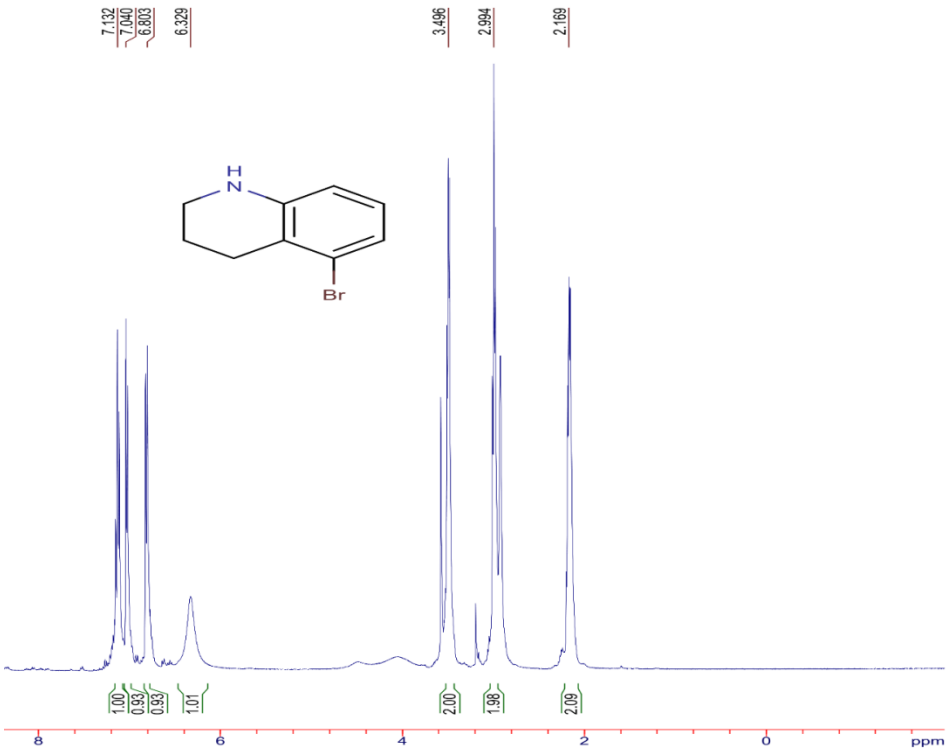


Рис. 3.9. Репрезентативний спектр ^{1}H ЯМР бромованого ТГХ, одержаного із використанням кобальтвмісного каталізатора.

3.4. Виділення та будова вуглецевої складової каталізатора Co-C/SiO_2

З метою з'ясування ролі вуглецевої складової у каталізаторі Co-C/SiO_2 було виділено такий вуглецевий матеріал шляхом послідовного оброблення каталізатора розчинами HCl та HF. Очікувалося, що такий підхід дозволить спочатку розчинити металічний кобальт (оброблення концентрованою HCl при 35 °C протягом двох діб), а потім видалити носій – аеросил (розчинення SiO_2 концентрованим водним розчином HF). В проведеному експерименті маса одержаного чорного порошку становила приблизно 15% від маси вихідного Co-C/SiO_2, що добре узгоджується з вмістом вуглецю у вихідному матеріалі. Залишковий вміст Co у виділеному вуглецевому матеріалі становив близько 0,5% за масою (за даними ЕДС). Далі проміжний матеріал (після видалення Co, але до видалення SiO_2) позначено C/SiO_2, а кінцевий безкремнієвий вуглецевий матеріал – просто "вуглецевий матеріал" (Схема 3.1).

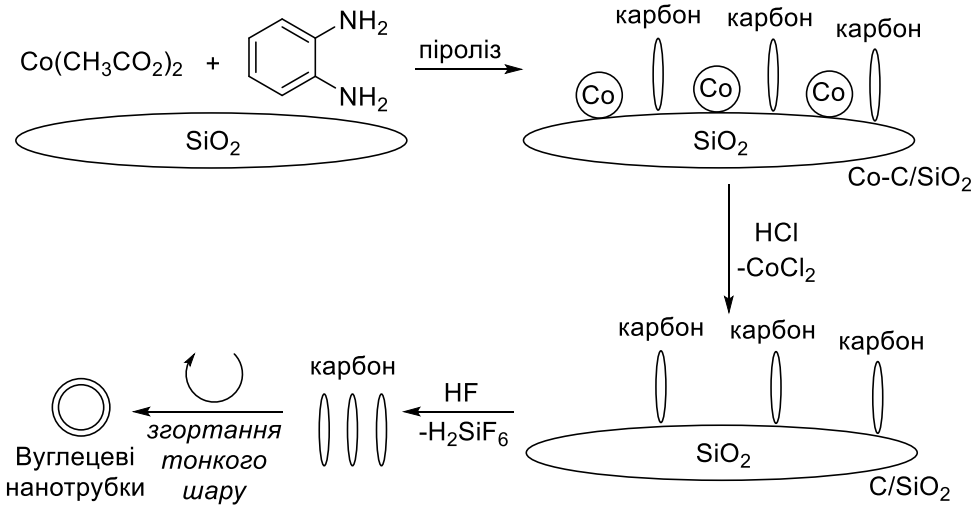


Схема 3.1. Схема виділення вуглецевого матеріалу з каталізатора Co-C/SiO_2 та ймовірний механізм утворення вуглецевих нанотрубок.

Дослідження структури виділеного вуглецевого матеріалу методом трансмісійної електронної мікроскопії дало несподіваний результат: замість

очікуваних плоских вуглецевих листків зразок містив чітко виражені нанотрубки, також на мікрофотографіях, одержаних методом ТЕМ, видно велику кількість аморфного вуглецю. Діаметр нанотрубок становив близько 10–15 нм, довжина – переважно 20–100 нм, хоча було виявлено й окремі нанотрубки довжиною до 300 нм і більше. Також зафіксовано кілька значно більших трубок діаметром близько 100 нм. Кількість дрібних вуглецевих часток (з лінійним розміром менш ніж 20 нм) на мікрофотографіях (ТЕМ) була дуже незначною. Таким чином, можна припустити, що більша частина вуглецевого матеріалу складається з аморфної та графеноподібної фаз. Своєю чергою, графеноподібні шари формують відносно великі листи, які під час виокремлення згортаються в нанотрубки (Рис. 3.10).

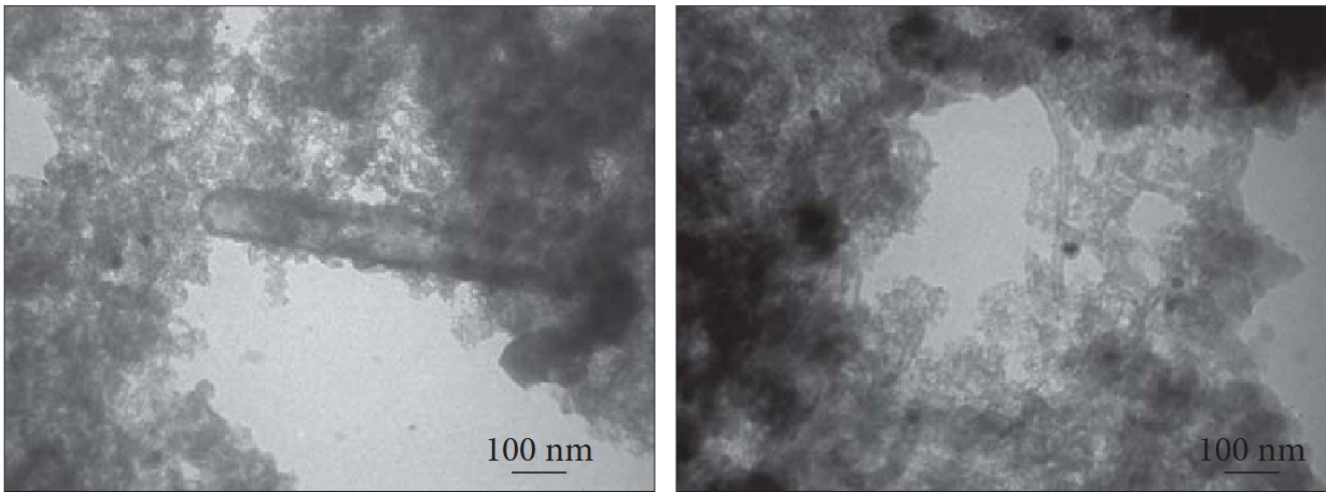


Рис. 3.10. ТЕМ-зображення вуглецевого матеріалу, виділеного з каталізатора Co-C/SiO_2 шляхом послідовного оброблення розчинами HCl та HF.

Утворення нанотрубок можна пояснити двома гіпотетичними шляхами. Перше, вони могли бути присутніми вже у вихідному каталізаторі Co-C/SiO_2 і утворитися безпосередньо під час піролізу. Друге, вони могли сформуватися вже після відділення вуглецевого матеріалу від аеросилу: тонкі вуглецеві листки, що утримувалися на поверхні значно більших частинок аеросилу (розміром кількасот нм), могли згортатися в нанотрубки після розчинення носія. Якщо припустити, що нанотрубка діаметром 10 нм утворюється шляхом згортання плоского вуглецевого листка мінімальної ширини близько 30–35 нм, то розмір вуглецевих

шарів у вихідному каталізаторі Co-C/SiO_2 становив близько 30×30 нм і більше. Сам факт утворення нанотрубок, які не спостерігалися на мікрофотографіях (ТЕМ) у вихідному каталізаторі, є переконливим аргументом на користь гіпотези, що вуглецевий графеноподібний матеріал формується під час піролізу у вигляді тонких шарів, а не масивних частинок.

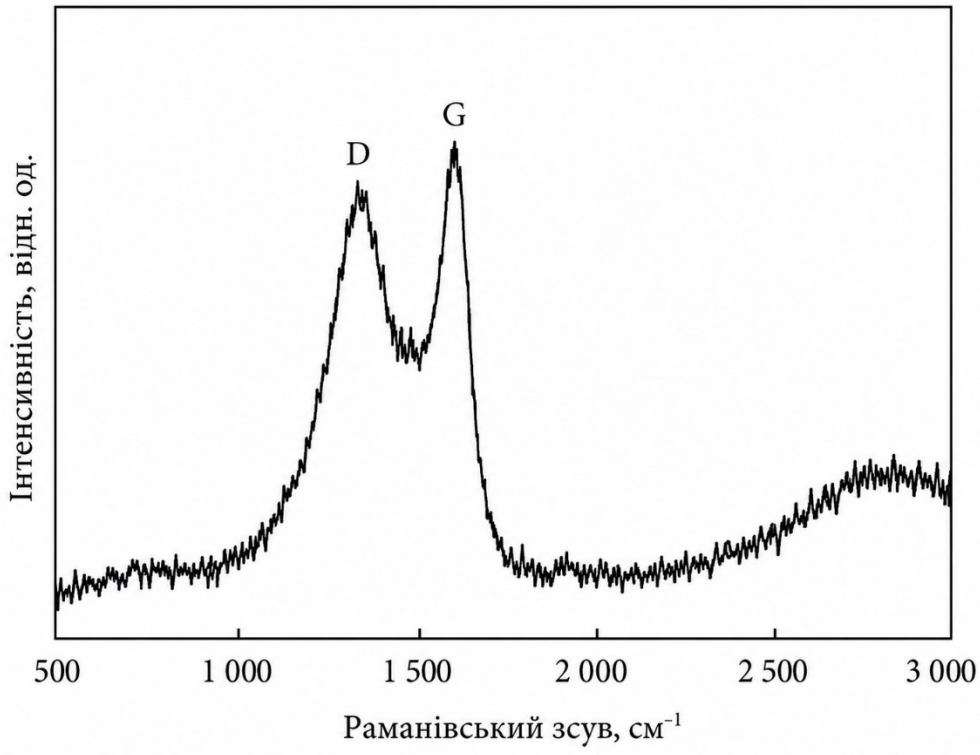


Рис. 3.11. Спектри Рамана вуглецевого матеріалу, виділеного з каталізатора Co-C/SiO_2.

Спектр Рамана вуглецевого матеріалу (рис. 3.11) містить дві смуги з максимумами при 1345 та 1587 $см^{-1}$, що відповідають D- та G-смугам відповідно. Такий спектр є типовим для аморфного вуглецю із домішками багатостінних вуглецевих нанотрубок або графену з високим вмістом дефектів.[101–103] Відношення I_D/I_G для виділеного вуглецевого матеріалу дорівнює 0.96, що є дещо вищим, ніж значення 0.6, характерне для вихідного каталізатора Co-C/SiO_2. Підвищення I_D/I_G можна пояснити утворенням додаткових sp^3-гібридизованих

атомів вуглецю унаслідок кислотної обробки (наприклад часткової гідратації подвійних зв'язків C=C).

Ізотерма сорбції азоту на вуглецевому матеріалі також є типовою для вуглецевих нанотрубок. Матеріал містить значний об'єм мікропор (об'єм мікропор за *t*-plot – 0,12 $см^3/г$, за методом Дубініна–Радушкевича – 0,25 $см^3/г$), найбільш поширений діаметр пор (BJH, десорбційна гілка) – 1,7 нм, загальний об'єм пор при $P/P_S = 0.99$ – 1,65 $см^3/г$. Питома площа поверхні S_{BET} становила 720 $м^2/г$, що перевищує значення, наведені для одностінних вуглецевих нанотрубок (597 $м^2/г$) та відновленого оксиду графену (512 $м^2/г$).

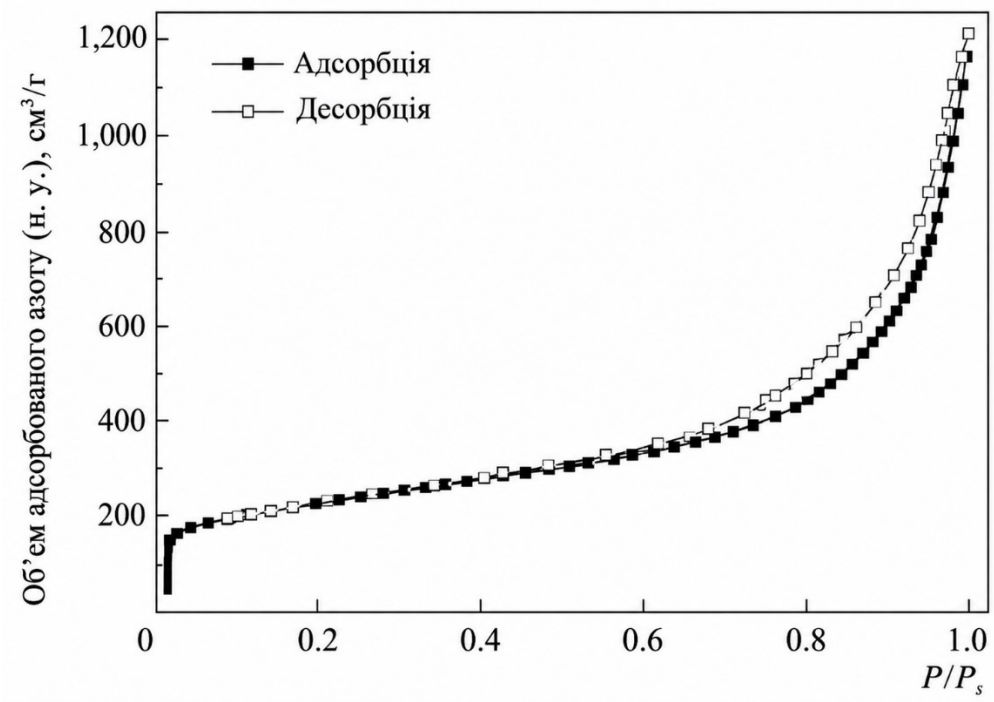


Рис. 3.12. Ізотерми адсорбції (■) та десорбції (□) азоту на вуглецевому матеріалі, виділеному з каталізатора Co-C/SiO_2.

Каталітичну активність виділеного вуглецевого матеріалу (а також проміжного матеріалу C/SiO_2) перевірено у реакції гідрування хіноліну за тих самих умов, що й для вихідного каталізатора (T = 100 °C, p(H_2) = 100 атм, 24 год, MeOH). Було встановлено, що в присутності обох цих матеріалів утворюється 1,2,3,4-тетрагідрохінолін (ТГХ). У випадку C/SiO_2 вихід ТГХ становив 80% при

завантаженні каталізатора 0.06 г на 1 ммоль хіноліну (вміст Co у реакційній суміші – 0.1 моль.%). У випадку безкремнієвого вуглецевого матеріалу кількісний вихід ТГХ досягався при завантаженні 0,06 г на 1 ммоль хіноліну (вміст Co у реакційній суміші – 0,5 моль.%), а при зменшенні завантаження до 40 мг на 1 ммоль хіноліну (0,3 моль.% Co) вихід ТГХ становив 90%. Таким чином, оброблення каталізатора Co-C/SiO_2 розчинами HCl та HF призводило до підвищення його каталітичних показників у гідруванні хіноліну (з розрахунку виходу ТГХ на 1 моль Co у реакційній суміші), що може бути ознакою суттєвого внеску вуглецевої складової у загальну каталітичну активність. Збільшення виходу ТГХ порівняно з вихідним каталізатором можна пояснити зростанням площі доступної поверхні вуглецевого компонента, зокрема й покращенням доступу реагентів до одноатомних центрів Co-N-C, які можуть бути інтегровані в шари легованого вуглецю. Таким чином, з отриманих даних можна прийти до висновку, що у гідруванні хіноліну беруть участь не лише металічні наночастинки Co, але й вуглецевий матеріал та/або одноатомні центри Co, включені у вуглецеву матрицю. Каталітична активність вуглецевого матеріалу може бути зумовлена як власними властивостями вуглецевого компонента, так і наявністю у ньому одноатомних Co-центрів, що є важливим для розуміння природи активних центрів у кобальтовмісних каталізаторах, отриманих піролізом координаційних сполук Co(II) на аеросилі.

3.5. Висновки до розділу 3.

У межах цієї частини дисертаційної роботи встановлено вплив високоенергетичного електронного опромінення на структуру та каталітичні властивості каталізатору Co–C/SiO_2, отриманого піролізом комплексу Co(II) з ДАБ, нанесеного на аеросил, а далі піддано його дії електронного пучка з енергією 2.3 МеВ; опромінений зразок позначено як Co–C/SiO_2*. Каталізатори до та після опромінення охарактеризовано методами порошкової рентгенівської

дифракції, трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), ІЧ- спектроскопії та спектроскопії Рамана, а також порівняно їхні каталітичні властивості у реакціях гідрування низки органічних сполук. За даними дифрактограм і мікрофотографій ТЕМ, опромінення не спричиняло помітних змін у кобальтвмісних наночастинках, так само як і в вуглецьвмісних структурах, які за даними ТЕМ мають морфологію складчастих вуглецевих листків. Методом ІЧ-спектроскопії також не виявлено істотних змін у вмісті функціональних груп у матеріалі після опромінення. Натомість на спектрах Рамана було зафіксовано невеликі, але відтворювані систематичні зміни: у всіх досліджених зразках після опромінення зменшувалося відношення I_D/I_G. З цих сукупних даних можна відмітити, що основним експериментально підтвердженим наслідком опромінення є зниження вмісту sp^3-гібридизованого вуглецю в вуглецьвмісному компоненті. Імовірним поясненням є активація вуглецьвмісного матеріалу під дією опромінення та її подальша взаємодія з атмосферною вологою. Хоча за аналогічним механізмом не можна виключати часткове відновлення поверхневих плівок оксидів Co (розщеплення води з утворенням H_2 та відновлення CoO), саме зміни вуглецевої складової були єдиними, які вдалося підтвердити експериментально.

Каталітичні випробування показали, що в перших експериментах приріст виходів продуктів був невеликим і міг укладатися в межі похибки. Для підвищення статистичної достовірності було проведено гідрування 26 субстратів; у 17 випадках опромінення каталізатора приводило до підвищення виходу продуктів, тоді як істотного зниження виходу не спостерігалося жодного разу. Отже, модифікування вуглецьвмісної складової у Co–C-каталізаторах помітно змінює результати виходів продуктів гідрування, що є аргументом на користь функціональної ролі вуглецевого компонента у прояві каталітичних властивостей таких матеріалів. Водночас, оскільки опромінення зменшувало вміст sp^3-гібридизованого вуглецю (I_D/I_G), але супроводжувалося зростанням виходів, тому дефектні центри, ймовірно, не є визначальними активними центрами у гідруванні.

Загалом отримані результати поглиблюють розуміння ролі компонентів у Co–C-каталізаторах, синтезованих піролізом комплексів Co(II), і можуть бути

корисними для раціонального конструювання нових ефективних систем для гідрування органічних сполук. Водночас практична доцільність модифікації каталізатора шляхом електронного опромінення, з огляду на відносно помірний ефект, видається обмеженою; основна цінність підходу полягає у його внеску в інтерпретацію ролі вуглецьвмісної матриці та її взаємодії з металевим компонентом.

РОЗДІЛ 4.

БУДОВА КОБАЛЬТ-БОРОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ У ПРОЦЕСАХ ГІДРУВАННЯ ЗАМІЩЕНИХ ХІНОЛІНІВ

Метою цієї частини роботи було порівняння каталітичних властивостей каталізаторів, отриманих осадженням «бориду кобальту» на активоване вугілля та аеросил, з аналогічними вуглецевмісними матеріалами, синтезованими піролізом кобальтовмісних похідних. Додатковим завданням стало визначення можливості застосування таких каталізаторів у гідруванні ненасичених органічних сполук.

4.1. Синтез каталізаторів Co/SiO_2 та Co/C

У межах дослідження було одержано нанесені на активоване вугілля та аеросил кобальтовмісні каталізатори з вмістом металу 1%, 3%, 5% та 10% (у перерахунку на метал). Ці каталізатори надалі позначені як Co/SiO_2-1, Co/SiO_2-3 або Co/C-1, Co/C-3 тощо (цифра відповідає очікуваному теоретично відсотковому вмісту кобальту в утвореному каталізаторі).

Іммобілізацію кобальту та бориду кобальту на носіях здійснювали відновленням йонів Co^{2+} дією $NaBH_4$ в лужному середовищі задля сповільнення розкладу гідридного відновника у присутності активованого вугілля або аеросилу. Вихідний розчин $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ у суміші H_2O – EtOH (4:1, об/об) змішували з активованим вугіллям або SiO_2 (маси наведено в експериментальній частині). Утворену суміш охолоджували до 0 °C для мінімізації побічного розкладу $NaBH_4$ і порціями при 0 °C вводили відновник - лужний водний розчин $NaBH_4$ (4 екв). Після завершення додавання борогідриду суміш додатково витримували при 0 °C протягом 30 хв із подальшим вигріванням до кт протягом 2 год.

Одержані тверді каталізатори відокремлювали з реакційної суміші фільтруванням крізь фільтр Шотта, ретельним промиванням H_2O (для видалення

розчинних солей і залишків лугу) та EtOH для полегшення подальшого осушення, яке проводили у вакуумі за кт до досягнення сталої маси.

Для порівняння окремо було отримано «чистий борид кобальту» (надалі, Co/B) без носія. Такий каталізатор був отриманий за аналогічною схемою, але без додавання Аеросилу А300. Для цього до охолодженого до 0 °С розчину $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ у суміші H_2O – EtOH додавали водний лужний розчин $NaBH_4$, після чого суміш витримували при 0 °С протягом 30 хв із подальшим вигріванням до кт протягом 1 год. Осад відокремлювали фільтруванням і промиванням послідовно H_2O і EtOH. Отриманий продукт сушили у вакуумі за кт до сталої маси.

4.2. Дослідження структури каталізаторів Co/SiO_2 та Co/C

За результатами елементного аналізу фактичний вміст кобальту (мас. %) у нанесених каталізаторах становив:

- Co/SiO_2-1 – 0,28 (28% від теоретичного);
- Co/SiO_2-3 – 1,06 (35% від теоретичного);
- Co/SiO_2-5 – 1,82 (36% від теоретичного);
- Co/SiO_2-10 – 3,34 (33% від теоретичного);
- Co/C-1 – 0,35 (35% від теоретичного);
- Co/C-3 – 1,47 (49% від теоретичного);
- Co/C-5 – 2,32 (46% від теоретичного);
- Co/C-10 – 3,53 (35% від теоретичного).

Осадження Co/B на активованому вугіллі та аеросилі не є кількісним: фактичний вміст кобальту в синтезованих матеріалах виявився у 2–3,6 рази нижчим за розрахунковий, який відповідав би осадженню 100% наявного кобальту. Таким чином, значення відсоткового вмісту кобальту в утворених каталізаторах порівняно з номінальними на обох носіях є систематично нижчим: 28–36% від теоретично розрахованих значень для випадку аеросилу, та 35–49% для випадку активованого вугілля, що є наслідком відмінності в ефективності іммобілізації кобальту залежно від природи носія. Імовірною причиною

неповного осадження і закріплення кобальтовмісних продуктів є формування високодисперсних частинок, що стабілізуються в рідині у вигляді колоїдної фази та не сорбуються (або сорбуються недостатньо ефективно) на поверхні носія. Водночас, паралельно з кобальтовмісними фазами, у системі утворюється кристалічна фаза тетраборату натрію ($Na_2B_4O_7$), що буде описано далі.

Фазовий склад синтезованих каталізаторів встановлювали методом РФА; додатково для порівняння розглядали зразок «бориду кобальту», отриманий без використання носія. Маса висушеного осаду "чистого" "бориду кобальту" була майже втричі більша за розрахований теоретичний вихід у перерахунку на стехіометричний Co_2B, що узгоджується з типовими знаннями про «борид кобальту», який, з високою ймовірністю, є сумішшю боровмісних та оксигеновмісних кобальтових фаз із домішками адсорбованої/структурної води та продуктів гідролізу, а не індивідуальною сполукою фіксованого складу.

На дифрактограмі отриманого Co/B зафіксовано набір рефлексів, характерних для $Na_2B_4O_7$ (2θ = 15.6, 18.2 та 31.4°, Рис. 4.1).[106] Незважаючи на високу розчинність тетраборату натрію у воді, після ретельного промивання каталізатора його залишковий вміст зберігався. Імовірно, це зумовлено локалізацією мікро- або нанокристалічного борату в мікропорах носія. Окремий пік при 2θ = 47,9° відповідає відбиттю від площини (*101*) металічного кобальту гексагональної модифікації (Co-hcp, просторова група *P63/mmc*). Водночас рефлексів, які можна було б однозначно віднести до кристалічної фази Co_2B, у цьому зразку не виявлено.

На дифрактограмах зразків Co/SiO_2-5 та Co/SiO_2-10 спостерігаються як сигнали тетраборату натрію, так і рефлекс при 2θ = 45.4°, що відповідає дифракції від площини (*211*) бориду кобальту Co_2B. Дифрактограми Co/SiO_2-3 і Co/SiO_2-1 загалом подібні, однак через нижчий вміст кобальту пік при 2θ = 45,4° проявляється значно слабше. Для каталізаторів на основі активованого вугілля характерною є інтенсивна лінія при 2θ = 34,9°, яку можна віднести до CoO у структурі каталізатору. Окрім цього, реєструються слабкі відбиття $Na_2B_4O_7$ та

рефлекс при 2θ = 26,6°, який характерний для графітоподібної фази, що зазвичай присутня в активованому вугіллі

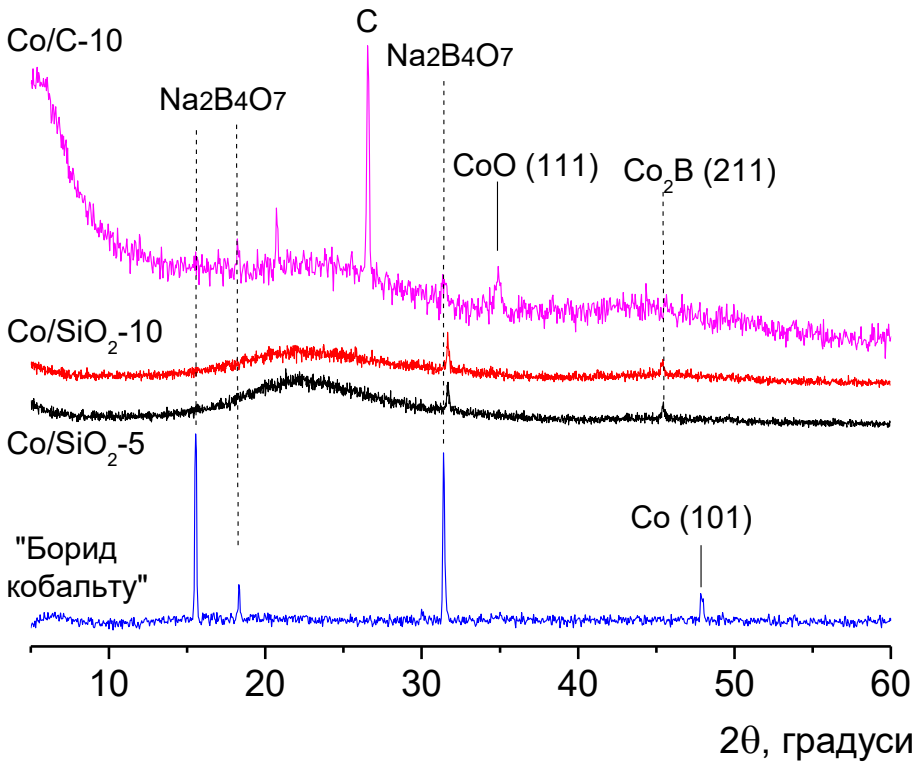


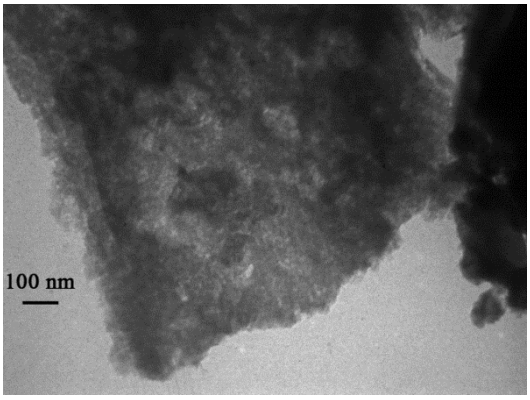
Рис. 4.1. Порошкові дифрактограми отриманих каталізаторів: нанесених каталізаторів Co/SiO_2-1,3,5,10 та Co/C-1,3,5,10 та «бориду кобальту».

Для матеріалів із меншим відсотковим вмістом металу дифрактограми залишаються якісно подібними, однак інтенсивність відповідних піків є очікувано зменшеною.

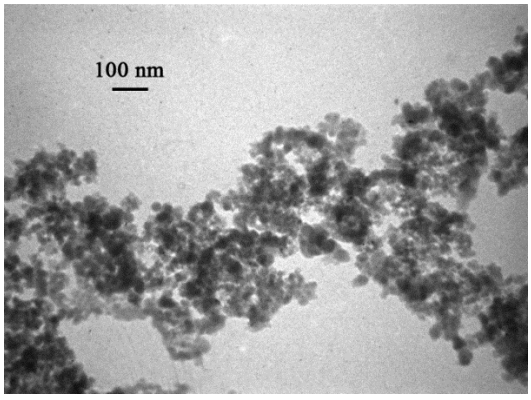
Отримані дані РФА повністю узгоджуються з літературними щодо кристалічності продуктів відновлення гідридами солей Co^{2+}: «борид кобальту», синтезований взаємодією $CoCl_2$ з $NaBH_4$ у 0,1 М водн. NaOH, описано як рентгеноаморфний, тоді як його подальше прогрівання до 500 °C приводить до появи рефлексів, притаманних Co_2B.[66] Відтак можна вважати, що фаза Co_2B присутня у всіх досліджених матеріалах, однак у вигляді рентгеноаморфної складової, яка не проявляється у вигляді чітких дифракційних максимумів.

Синтезовані каталізатори мають явно виражені феромагнітні властивості, вони легко притягаються до постійного магніту, що є ознакою присутності в їх складі металічного кобальту (Co^0). Відзначимо, що фаза боридів кобальту або інші складові (оксиди кобальту, тетраборат натрію, носій) отриманих каталізаторів не характеризуються феромагнітними властивостями. На мікрофотографіях каталізаторів, одержаних методом ТЕМ (Рис. 4.2), спостерігаються окремі частинки, що характеризуються вищим електронно-оптичним контрастом порівняно з вуглецевим носієм.

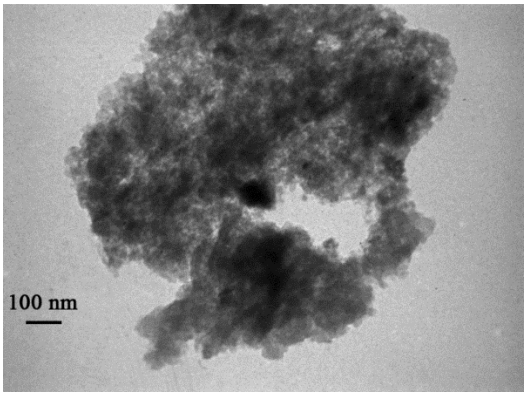
Зокрема на мікрофотографіях зразків Co/C-3 та Co/C-5 чітко простежуються темні частинки з характерним розміром близько 50 нм. Імовірно, ці об'єкти відповідають кобальтовмісним фазам; водночас точна ідентифікація контрастних включень, що містять кобальт (як елемент із вищим атомним номером порівняно з основними компонентами матеріалу) залишається ускладненою. Таке спостереження корелює з даними РФА, які вказують на низький ступінь кристалічності отриманих матеріалів.



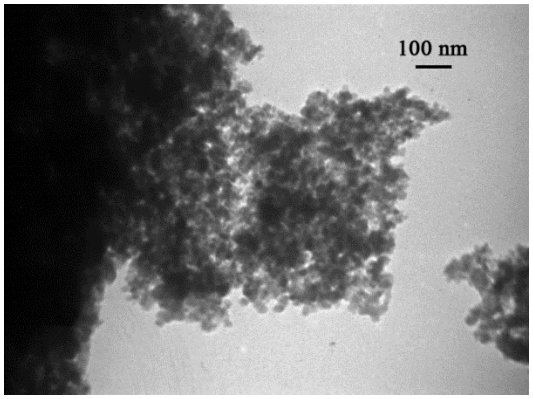
Co/C-1



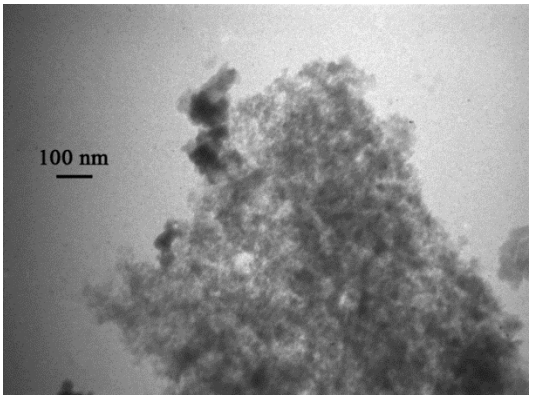
Co/SiO_2-1



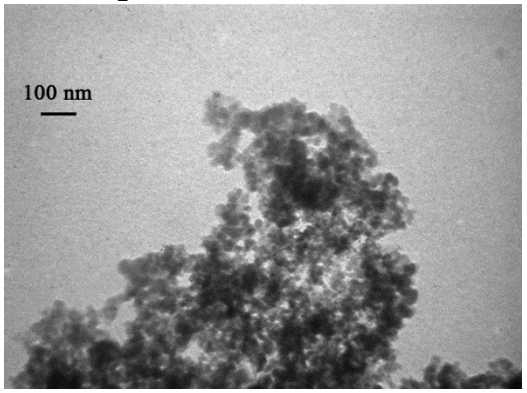
Co/C-3



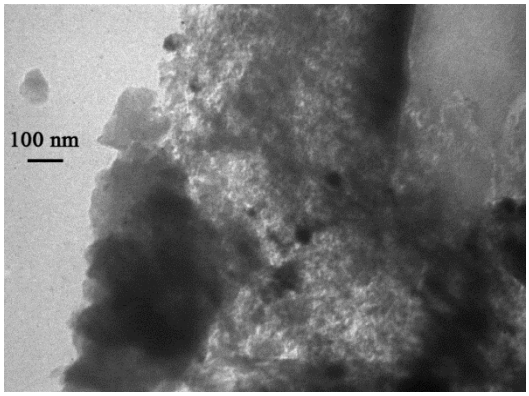
Co/SiO_2-3



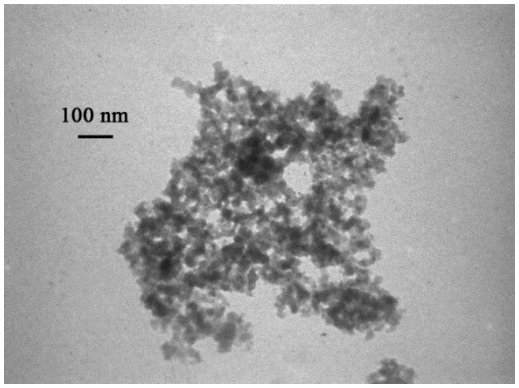
Co/C-5



Co/SiO_2-5

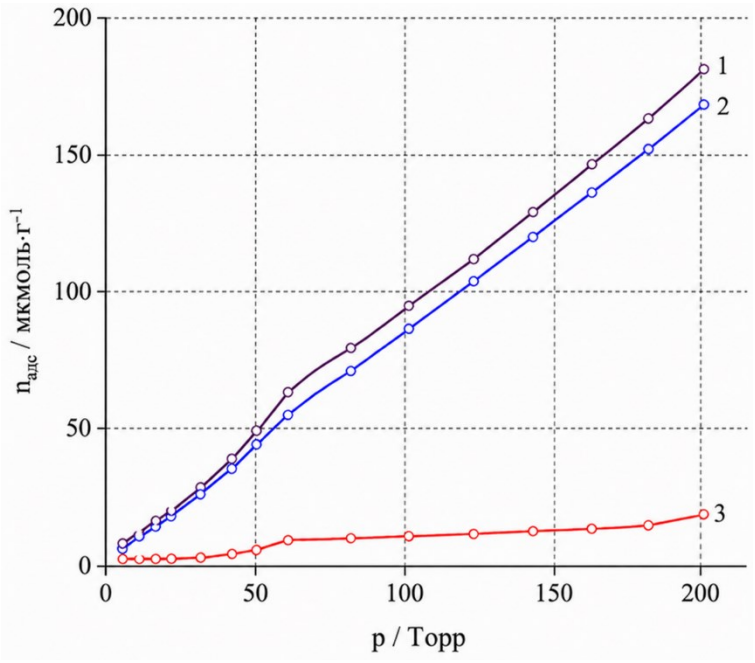


Co/C-10

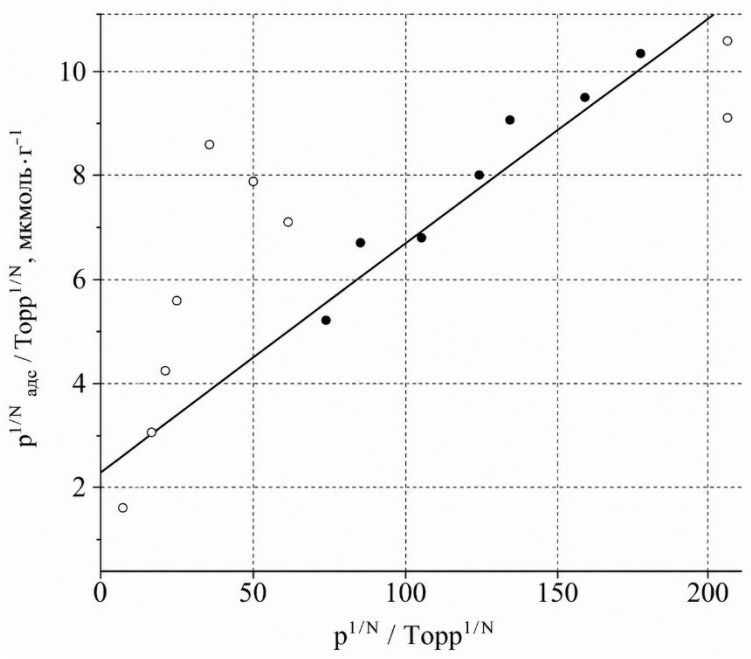


Co/SiO_2-10

Рис. 4.2. Мікрофотографії (TEM) каталізаторів Co/SiO_2-1,3,5,10 та Co/C-1,3,5,10



(а)



(б)

Рис. 4.3. Ізотерми хемособцції CO і різницева ізотерма (а) та розрахунок доступної поверхні кобальта за моделлю дисоціативної адсорбції Ленгмюра (б).

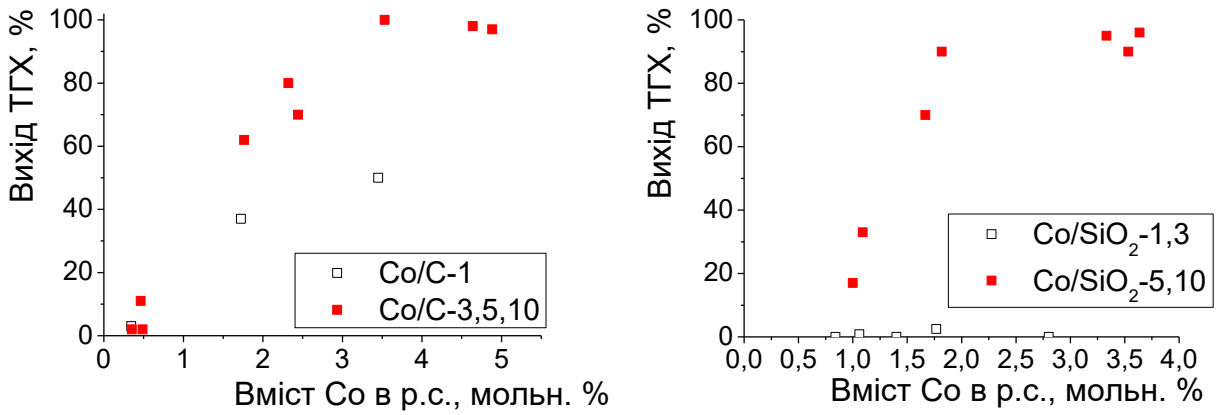
Для визначення питомої площі поверхні металу для каталізатора Co/C-5 було проведено аналогічне дослідження методом хемосорбції CO (рис. 4.3), як і для каталізатора Co-C/SiO_2.

За моделлю дисоціативної адсорбції Ленгмюра було розраховано питому площу поверхні металу, яка склала 17,7 $м^2$/г. Середній розмір частинок склав 38 нм, що не узгоджується із розмірами, отриманими за даними РФА цього матеріалу. Така відмінність може пояснюватися тим, що не весь кобальт було відновлено до металічного при підготовці зразка (частина кобальту залишилася в формі бориду кобальту не адсорбує CO за таких умов).

4.3. Каталітичні властивості Co/SiO_2 та Co/C в процесах гідрування хінолінів

Каталітичні властивості отриманих систем досліджували у реакції гідрування хіноліну із варіюванням концентрації кобальту від 0,5 до 5 моль.%. (Рис. 4.3). Гідрування органічних сполук і аналіз продуктів проводили, як описано у Розділі 2. Гідрування проводили за тиску 100 атм, температури 100 °C в MeOH протягом 24 г. Показово, в усіх тестах ТГХ утворювався як єдиний продукт.

Встановлено, що у більшості випадків вихід ТГХ збільшувався наближено пропорційно зростанню вмісту каталізатору (моль.%) в системі.



(а) (б)

Рис. 4.4. Вихід ТГХ в залежності від вмісту кобальту в реакційній суміші за використання каталізаторів на основі активованого вугілля (а) та аеросилу (б). Умови: T = 100 °C, тиск 100 атм, MeOH, 24 год.

Водночас зразки з низьким вмістом кобальту, а саме Co/C-1, Co/SiO_2-1 та Co/SiO_2-3, помітно відхилялися від вищенаведеної тенденції та приводили до утворення продукту з істотно нижчим виходом за очікуваний продукту (рис. 4.4). Можна запропонувати два пояснення такої низької ефективності цих зразків. Перше, в цих випадках може грати роль значна адсорбцію субстрату та продукту на поверхні носія через більшу вакантну площу каталізатору, в результаті такої адсорбції вихідної речовини реакція гідрування не відбувається, а у випадку адсорбції продукту вихід виділеної речовини зменшується.

Іншим поясненням може бути утворення в цілому частинок меншого розміру при зменшенні вмісту металу. Менші частинки, можливо, повністю окиснюються, а у випадку, коли частинки великі, в середині залишається фаза металевого кобальту. Можливо, що повністю окиснена частинка не може відновитися (навіть частково) до металу в реакційній суміші.

Варто відзначити, що каталізатори Co/SiO_2 на основі аеросилу забезпечували вищі виходи ТГХ порівняно з вуглецевими аналогами (Co/C) за ідентичних умов проведення реакції. Повна конверсія хіноліну досягалась при вмісті кобальту понад 1,8% у випадку каталізаторів Co/SiO_2, водночас для

досягнення співмірних результатів у випадку аналогів Co/C було необхідно понад 4 мол% Co.

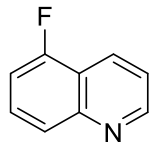
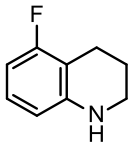
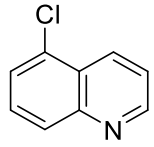
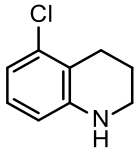
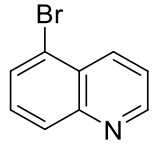
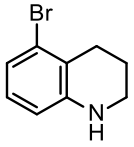
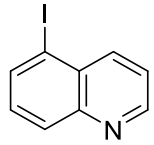
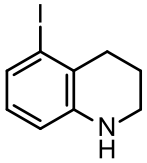
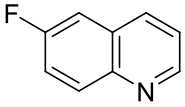
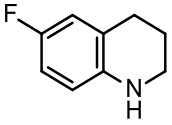
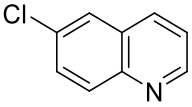
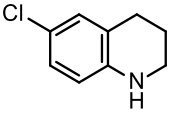
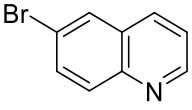
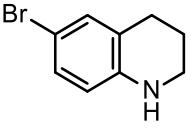
За аналогічних умов у присутності 5 моль.% каталізатору Co/B (у перерахунку на Co) вихід ТГХ становив 85%, водночас кількісне перетворення досягалось лише при двократному збільшенні кількості каталізатору. Можливо, каталізатор пасивується при реакції, і не зберігає активність протягом усього часу проведення процесу. Важливим висновком з цього спостереження є те, що каталізатори гідрування, отримані іммобілізацією на поверхні носіїв (активованого вугілля чи силікагелю) кобальтовмісних продуктів, сформованих у результаті відновлення солей кобальту, забезпечують більш високі виходи ТГХ порівняно з «чистим» каталізатором без носія. Цей ефект можна пояснити ефективним диспергуванням активної фази порівняно з ненанесеним матеріалом.

4.4. Порівняння каталізаторів Co/SiO_2 з каталізатором $Co\text{-}C/SiO_2$

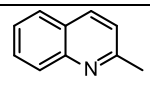
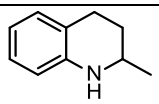
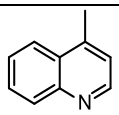
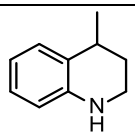
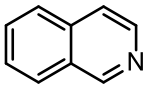
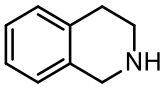
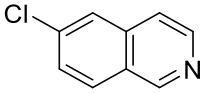
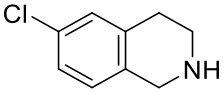
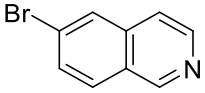
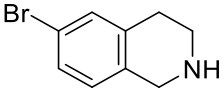
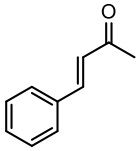
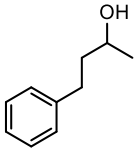
Як було показано у Розділі *3*, майже кількісний вихід ТГХ при гідруванні хіноліну в присутності каталізатора $Co\text{-}C/SiO_2$ (наночастинки металічного кобальту та вуглецева компонента на аеросилі як носії, сформовані піролізом ацетату кобальту в присутності 1,2-діамінобензену в інертній атмосфері) досягається при наявності 3 моль.% кобальту в реакційній суміші. У випадку використання вдвічі меншої кількості каталізатора (1,5 моль.%) вихід ТГХ становив 70%. Примітно, що подібний рівень каталітичної продуктивності спостерігався для отриманих у межах даної частини роботи зразків Co/SiO_2-5 та Co/SiO_2-10.

У цьому випадку встановлення відносної каталітичної активності та вивчення продуктів гідрування були проведені для каталізаторів Co/SiO_2-5 та $Co\text{-}C/SiO_2$ переважно на прикладі похідних хіноліну (Таблиця 4.1, експерименти 1–9), ізохіноліну (експерименти 10–12), а також модельного α,β-ненасиченого кетону (експеримент 13).

Таблиця 4.1. Гідрування похідних хіноліну, ізохіноліну та α,β-ненасиченого кетону в присутності Co-SiO_2-5 і Co-C/SiO_2. Вміст кобальту в реакційній суміші – 2 мольн. %, T = 100 °C, p = 100 атм, 24 год, розчинник MeOH.

№	Вихідна сполука	Отримана сполука	Вихід (%)	Коментар	Вихід при гідруванні на Co-C/SiO_2[a]
1			98	2% ТГХ	20 (2)
2			98	3.5% ТГХ	60 (5)
3			30	2% ТГХ, 1% хінолін; інше – вихідна речовина	30 (2)
4			4	4.5% хінолін, інше – вихідна речовина	20 (5)
5			95	5% ТГХ	71 (5)
6			97	3% ТГХ	20 (2)
7			35	5% ТГХ, 7% хінолін, 2% *N*-метил-6-бром-ТГХ, інше – вихідна речовина	63 (5)

Таблиця 4.1. Продовження.

8			5	інше – вихідна речовина	50 (2)
9			65	інше – вихідна речовина	50 (5)
10			0	залишок – вихідна речовина	0 (2)
11			0	залишок – переважно вихідна речовина	10 (5)
12			0	залишок – переважно вихідна речовина	31 (5)
13			98	2% продукту відновлення тільки зв'язку C=C	36 (5)

[a] вміст Co в реакційній суміші, моль.%.

З порівняльного аналізу чітко видно загальну перевагу Co/SiO_2-5 над попередньо розробленим каталізатором Co-C/SiO_2, оскільки його використання забезпечує вищі виходи продуктів майже в половині тестів (експерименти 1, 2, 5, 6, 9 і 12) за співмірного або, подекуди, нижчого вмісту кобальту в реакційній суміші. У решті прикладів результати були приблизно однаковими в межах похибки експерименту (дослід 3), або меншими для каталізатору, отриманому відновленням борогідридом (експерименти 4, 7 і 8). Показовою є практична відсутність активності каталізатору Co/SiO_2-5 у випадку гідрування ізохіноліну та його 6-галогенопохідних. Для відновлення незаміщеного незаміщеного ізохіноліну Co-C/SiO_2 також був непридатним (експеримент 10), водночас він

виявив невисоку активність у гідруванні заміщених похідних (експерименти 11 і 12).

Здебільшого вищу активність Co/SiO_2-5 порівняно з попередньо синтезованим каталізатором $Co\text{-}C/SiO_2$ доцільно пов'язувати з сукупною дією кількох чинників:

- дисперсність кобальтовмісних частинок;
- фазовий стан активної компоненти;
- можлива наявність аморфної складової.

Зокрема, у складі каталізаторів Co/SiO_2 та Co/C, досліджених у межах цієї частини роботи, виразно великих кобальтовмісних частинок не було ідентифіковано. Водночас, отриманий каталізатор $Co\text{-}C/SiO_2$ характеризувався наявністю частинок розміром близько 20 нм. Вищі виходи продуктів гідрування, що досягаються при використанні каталізатора Co/SiO_2-5, можна пояснити більшою концентрацією доступних каталітичних центрів у перерахунку на одиницю маси кобальту.

Додатковий внесок може визначатися поліморфізмом металічного кобальту. Так, у випадку «масивного бориду кобальту» методом РФА був зафіксований рефлекс, віднесений до гексагональної модифікації кобальту (Co-hcp). Попри те, що на дифрактограмах нанесених зразків Co/SiO_2 та Co/C не спостерігалися характерні піки металічного кобальту, буде логічним вважати, з огляду на ідентичний метод формування кобальтвмісної фази, що металічний компонент у цих системах також формується переважно модифікації Co-hcp у високодисперсному або рентгеноаморфному стані, що він не дає чітких рефлексів. В обох випадках було застосовано однаковий синтетичних підхід до утворення нерозчинної кобальтвмісної фази, що полягав у відновленні Co^{2+} у присутності носія

Водночас у випадку каталізатора $Co\text{-}C/SiO_2$ (одержаний піролізом сполук кобальту і органічних лігандів) було зафіксовано виразні рефлекси на дифрактограмах, які однозначно відповідають кубічній модифікації кобальту (Co-fcc). При цьому в літературі показано, що гексагональний Co-hcp

характеризується вищою каталітичною активністю при гідруванні органічних сполук порівняно з кубічною сингонією.[35,107] Додатково, за опублікованими даними, наявність вуглецевої графеноподібної складової може помітно інтенсифікувати гідрування.[107]

Остаточним важливим параметром є спостережувана більша активність «бориду кобальту» порівняно з ненанесеним, чистим металічним кобальтом, і саме його внесок частково визначає знайдену ефективність отриманих каталізаторів.

4.5. Висновки до розділу 4

У межах цієї частини дисертаційного дослідження встановлено, що іммобілізація кобальтвмісних сполук, що утворюються внаслідок реакції солей Co^{2+} та $NaBH_4$, на активованому вугіллі та аеросилі забезпечує формування ефективних каталізаторів гідрування хінолінів та інших його похідних. За сумарними показниками такі нанесені системи перевищують за продуктивністю відповідний ненанесений каталізатор, що пояснюється більшою кількістю та доступністю каталітичних центрів на поверхні матриці-носія.

Встановлено, що у більшості розглянутих прикладів каталізатор, сформований осадженням «бориду кобальту» на аеросилі, забезпечував вищі виходи продуктів гідрування, ніж аналоги з одержаною піролізом вуглецевою компонентою, що можна пояснити меншим розміром утворених наночастинок, більшим ступенем диспергування кобальтовмісної фази та формуванням більш активного гексагонального фазового стану Co. У той же час відмінність в каталітичних властивостях систем, одержаних піролізом та осадженням бориду кобальту є не настільки високою, як можна було б очікувати виходячи з різниці в розмірі частинок кобальту, і можна припустити, що вуглецева складова сама по собі дає внесок в гідрування хінолінів і інших органічних сполук.

РОЗДІЛ 5.
БУДОВА КАТАЛІЗАТОРІВ Co, Co-Mg, Co-Mn, ОДЕРЖАНИХ ТЕРМОЛІЗОМ ОКСАЛАТІВ В АТМОСФЕРІ ВОДНЮ, ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В ПРОЦЕСАХ ГІДРУВАННЯ ХІНОЛІНІВ

У цій частині дисертаційної роботи описано ряд каталізаторів, що містять частинки кобальту, одержаних шляхом розкладу оксалатів магнію або марганцю в атмосфері водню за різних температур (400 і 500 °C), а також результати встановлення їх фазового складу, розміру частинок і визначення каталітичних властивостей на прикладі гідрування хіноліну.

5.1. Одержання каталізаторів Co-400, Co-500, CoMg та CoMn

Синтез оксалатних прекурсорів здійснювали шляхом осадження Co(II) в ацетоні (вибір розчинника полягав у подальшому забезпеченні інтенсивного зародження частинок і формування тонкодисперсного осаду). Як кобальтовмісний попередник було обрано $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, розчин якого в ацетоні за кт швидко вливали до розчину дигідрату щавелевої кислоти ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) в ацетоні за інтенсивного перемішування (500 об/хв) протягом 10 хв. Утворений після витримування протягом 2 год без перемішування рожевий осад відокремлювали центрифугуванням і ретельно промивали до досягнення нейтральної реакції маточного розчину, після чого осад сушили послідовно при 80 °C (2 год) та 110 °C (16 год) і подрібнювали до фракції <1 мм.

Біметалічні оксалати отримували за ідентичною схемою, частково замінюючи $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на нітрат відповідного металу. Склади реакційних сумішей відповідали співвідношенню x $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: (0.02–x) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 0.03 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, де M = Mg або Mn, а x = 0,002 або 0,004 моль (що відповідає 10 або 20 моль.% домішки за металом відносно суми катіонів).

Перетворення оксалатів у каталізатори здійснювали термічним відновленням у потоці водню. Сухі оксалатні прекурсори розміщували у

фарфорових човниках у трубчастій печі та нагрівали в атмосфері водню зі швидкістю 3 °C/хв до заданої кінцевої температури (400 або 500 °C), при якій витримували 1 год. Після завершення відновлення зразки охолоджували в атмосфері водню з подальшою заміни газу аргоном. Для запобігання самозайманню отриманих пірофорних матеріалів проводили контрольовану пасивацію: кінець трубки відкривали до повітря та закривали ватним тампоном, після чого каталізатори витримували в печі 8 год, забезпечуючи повільну дифузію кисню повітря і поступове формування захисного поверхневого шару. У такий спосіб отримано серію з 10 каталізаторів, надалі наведених як CoMX–Y, де M = Mg або Mn, X = 10 або 20 (вміст металу-модифікатору, моль.%), а Y = 400 або 500 (температура відновлення воднем, °C). Зразки без домішок надалі позначено як Co-400 і Co-500.

5.2. Будова та каталітичні властивості систем Co-400, Co-500, CoMg та CoMn

Згідно з наявними даними в літературі, термічний розклад гідратованого оксалату кобальту $CoC_2O_4 \cdot xH_2O$ в інертній атмосфері може приводити до різних кінцевих фаз: є дані про утворення як про утворення металічного кобальту,[108] так і про формування суміші кобальту з CoO[109] або переважно (чи практично) чистого CoO.[110] Імовірно, розбіжності між результатами зумовлені умовами перебігу процесу відновлення, насамперед інтенсивністю газопереносу (зміщення рівноваги) під час виділення летких продуктів розкладу та тривалістю їх контакту з твердою фазою, включно з взаємодією із металевими центрами, що можуть формуватися *in situ*.

Для порівняння, розклад оксалатів магнію та марганцю за 400–500 °C за відсутності кисню повітря, згідно з даними літератури,[108] приводить до утворення MgO та Mn_3O_4, відповідно, без переходу до металевих фаз. Водночас проведення термічного розкладу $CoC_2O_4 \cdot xH_2O$ в атмосфері водню зміщує рівновагу в бік повного відновлення кобальту до металевого стану. Вищезгадані оксиди магнію

та марганцю за аналогічних умов не відновлюються до відповідних металів. Методом РФА встановлено, що відновлення оксалату кобальту за відсутності інших металів у реакційній суміші при 400 °C приводить до формування двофазного каталізатору – металічного кобальту в кубічній (Co-fcc) та гексагональній (Co-hcp) сингоніях. Водночас підвищення температури до 500 °C супроводжується майже повною (95%) трансформацією кобальту в Co-fcc модифікацію (Рис. 5.1, Табл. 5.1). Важливо, що на дифрактограмах не виявлено рефлексів інших можливих кристалічних фаз, зокрема оксидів кобальту.

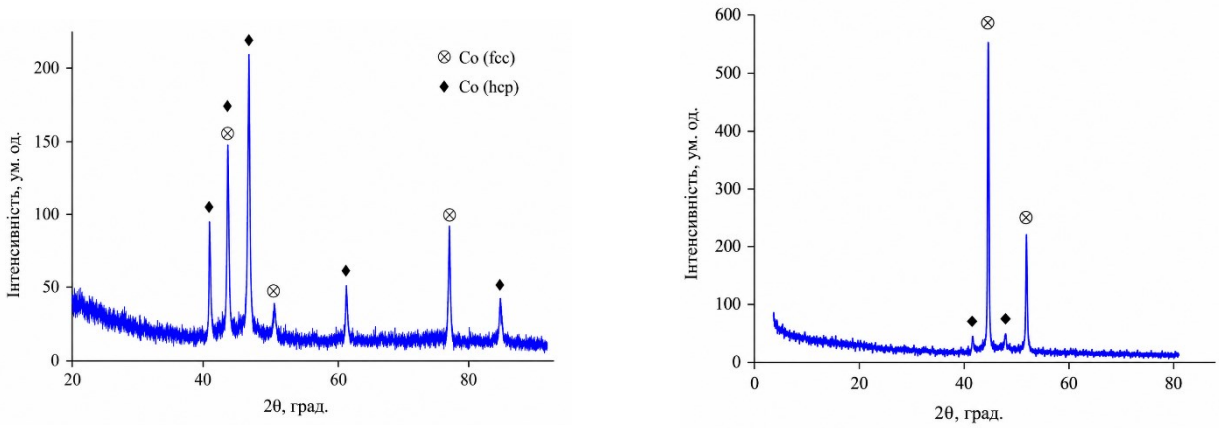


Рис. 5.1. Дифрактограми каталізаторів Co-400 і Co-500. Кубічна сингонія вказана як ⊗ - Co-fcc, гексагональна – як ◊ - Co-hcp.

Варто підкреслити, що встановлення фазового складу продуктів розкладу біметалічних оксалатів в атмосфері водню є нетривіальним завданням, оскільки оксиди CoO, MgO та MnO кристалізуються у структурного типу NaCl (кубічна гранецентрована ґратка, просторова група *Fm-3m*). Додатково ускладнює інтерпретацію те, що параметри елементарної комірки CoO (a = 4.26 Å)[111] та MgO (a = 4.22 Å)[111] є близькими, водночас для MnO характерне більше значення (a = 4.44 Å).[111] Унаслідок цього дифракційні максимуми оксидів розташовані практично в одних і тих самих положеннях (значеннях кутів), а досягнення більшої роздільної здатності стає можливим лише за достатньо високої частки Mg або Mn у системі (понад 20%).

Одночасну ідентифікацію фаз MO (оксиди металів) та CoO вдалося здійснити лише для CoMn20-400 і CoMg20-500. Для зразків CoMn10-500 і CoMn20-500 оксидні рефлекси за положенням слід віднести саме до MnO і не узгоджуються зі значеннями, характерними для CoO.

Слід підкреслити, що у випадку більшості зразків (за винятком зразків без домішок інших металів та CoMn10-400) кількісну частку металічного кобальту визначити з високою точністю складно: наявність невизначеності щодо природи оксидної фази призводить до похибки фазового аналізу. Також не можна виключати присутності рентгеноаморфних оксидних компонентів, які не дають виразних рефлексів на порошкових дифрактограмах. Так показовим є приклад каталізатору CoMn10-400, де попри наявність 10 моль.% Mn, рефлекси оксидів на дифрактограмі не було виявлено.

У результаті наведені обмеження з поправкою на особливість структури каталізаторів зумовлюють те, що подальші міркування щодо впливу фазового складу каталізаторів на ефективність гідрування органічних сполук мають переважно якісний, а не строго кількісний характер.

У всіх випадках розкладу біметалічних оксалатів фіксується утворення металічного кобальту в обох політипах, – Co-fcc і Co-hcp, поряд з оксидними компонентами.

На відміну від розкладу індивідуального оксалату кобальту, введення другого металу істотно змінює співвідношення цих модифікацій у сформованих каталізаторах. Встановлено, що у зразках, синтезованих при 400 °C, частка Co-fcc помітно зростає у присутності обох металів, при тому особливо виражено для випадку марганцю (Рис. 5.2, Таблиця 5.1).

Підвищення температури до 500 °C у випадку марганецьвмісних систем додатково зміщує рівновагу на користь кубічного політипу: утворюється матеріал, у якому вміст Co-fcc приблизно на порядок перевищує частку Co-hcp. Натомість знайдено, що у випадку зразка CoMg20-500 співвідношення модифікацій Co-fcc і Co-hcp є близьким до рівного.

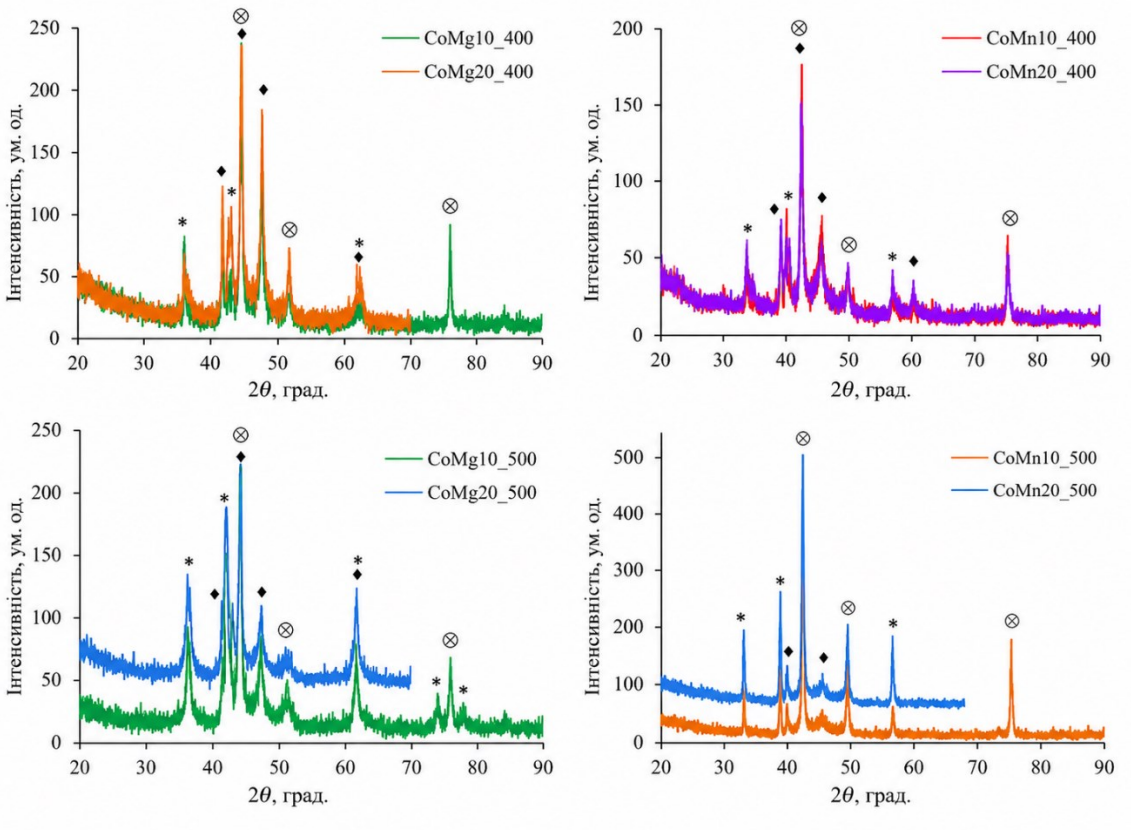


Рис. 5.2. Дифрактограми біметалічних каталізаторів. Кубічна сингонія вказана як ⊗ - Co-fcc, гексагональна – як ◊ - Co-hcp, позначка * відноситься до MO (де M = Co, Mg, Mn)

За даними СЕМ (Рис. 5.3), синтезовані матеріали складаються з відносно великих частинок (50–600 нм), які групуються у полідисперсні агрегати неправильної форми з розмірами у широкому діапазоні (1–50 мкм), що є однакою схильності частинок до агломерації.

Температурний режим формування каталізаторів має різноспрямований вплив на морфологічні характеристики, причому характер цього впливу визначається складом системи. У разі монометалічних матеріалів та кобальт-марганцевих зразків підвищення температури синтезу супроводжується вираженим ростом частинок. Зокрема зразок Co-400 є високополідисперсним і містить частинки у широкому діапазоні 8–300 нм. Водночас у каталізаторі після обробки при 500 °C формуються значно укрупнені частинки. Встановлено, що у

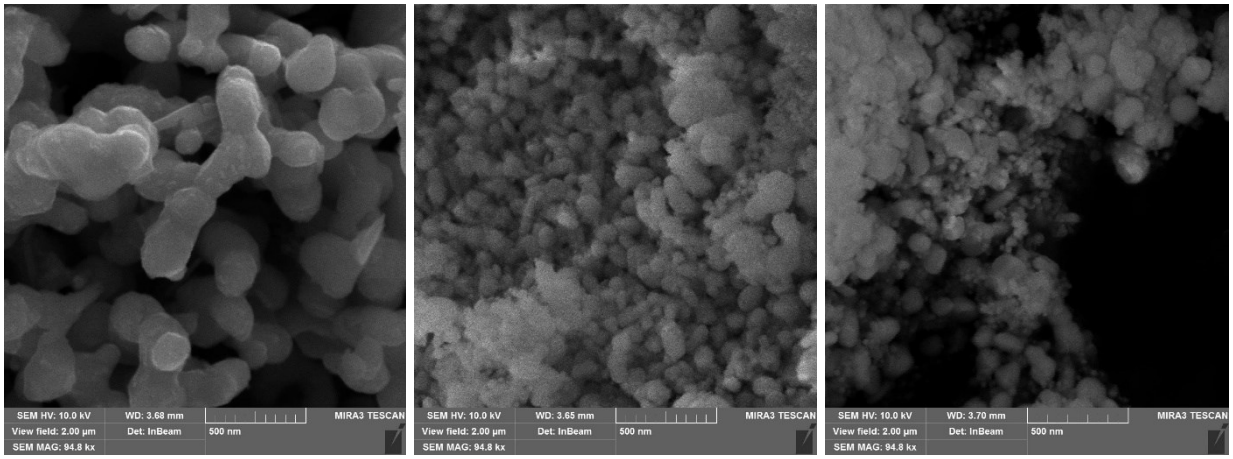
випадку Co-500 домінують частинки 200–600 нм, а такий матеріал, як наслідок, уже умовно не можна відносити до нанорозмірних систем.

На противагу цьому, у біметалічних каталізаторах, зокрема кобальт-магнієвих серіях, при переході від 400 до 500 °C не фіксується однозначного зсуву розмірних характеристик у бік збільшення: зміна температури не веде до виникнення чіткої тенденції до укрупнення частинок (Рис. 5.4).

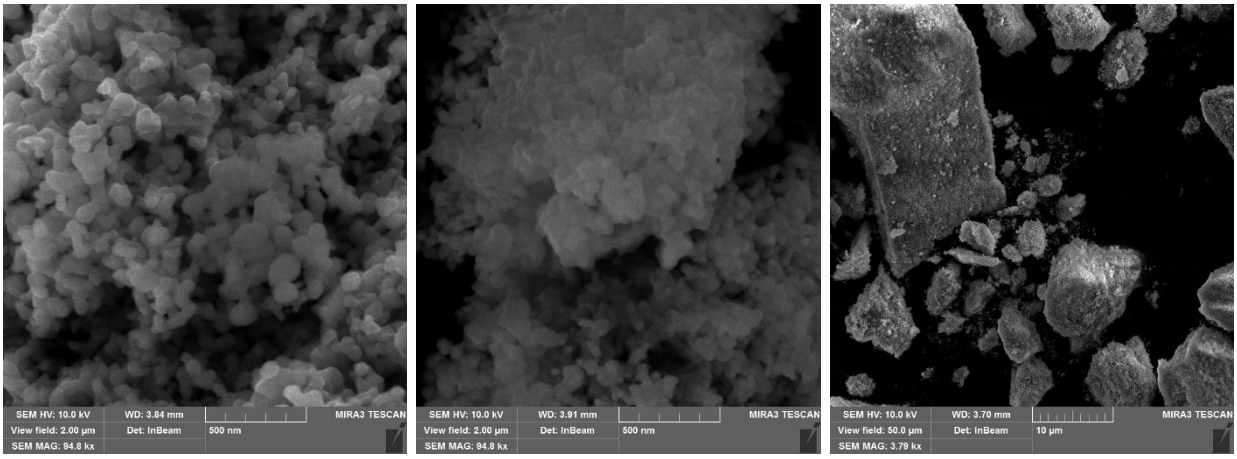
Ключовим чинником, що визначає дисперсність, є введення другого металу. Порівняно з монометалічними кобальтовими каталізаторами, біметалічні зразки характеризуються суттєво меншими середніми розмірами частинок (Рис. 5.4). Присутність обох металів (Mg та Mn) ефективно пригнічує укрупнення й сприяє формуванню більш дисперсної фази. Найвиразніше цей ефект проявляється для магнію: для зразків, одержаних при 400 °C, наявність Mg приводить приблизно до двократного зменшення середнього розміру частинок, тоді як для матеріалів, синтезованих при 500 °C, зниження дисперсійного масштабу сягає близько одного порядку величини відносно відповідних монометалічних аналогів. Розподіл металів виявився однорідним у біметалічних зразках у межах інструментальної роздільної здатності детектора (до 2 мкм).

За результатами дослідження методом СЕМ (Рис. 5.3) одержані матеріали складаються із порівняно великих (50–600 нм) частинок, які утворюють полідисперсні агрегати неправильної форми (розмір лежить в межах від 1 до 50 мкм).

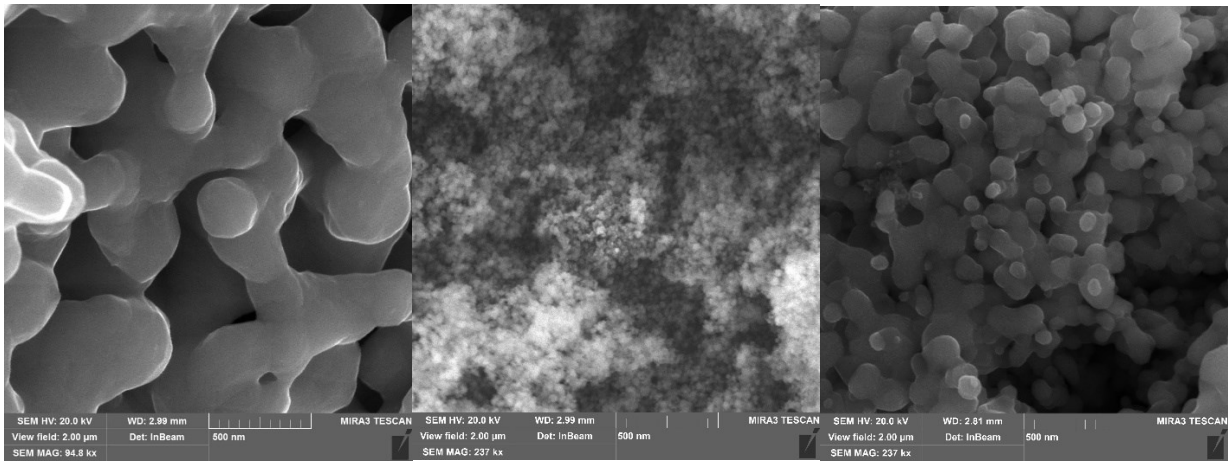
Вплив введення магнію та марганцю на фази компонентів і дисперсність біметалічних матеріалів може полягати у формуванні гетерометалічних координаційних полімерів при спільному осадженні оксалатів,[112] подальший відновний розклад яких може приводити до виникнення змішаних біметалічних оксидів $Co_{1-x}M_xO$. Подібний сценарій узгоджується з відомими прикладами термолізу гетерометалічних комплексів, зокрема триядерних карбоксилатів з утворенням оксидного матеріалу змішаного складу.[113,114] При наступному відновленні воднем утворення металічного сплаву Co-M є малоймовірним, оскільки марганець і магній за цих умов воднем не відновлюються.



(а) (б) (в)



(г) (д) (е)



(є) (ж) (з)

Рис. 5.3. Електронні мікрофотографії зразків: а) Co-400; б) CoMg10-400; в) CoMg20-400; г) CoMn10-400; д) CoMn20-400; е) CoMg20-400; є) Co-500; ж) CoMg20-500; з) CoMn20-500

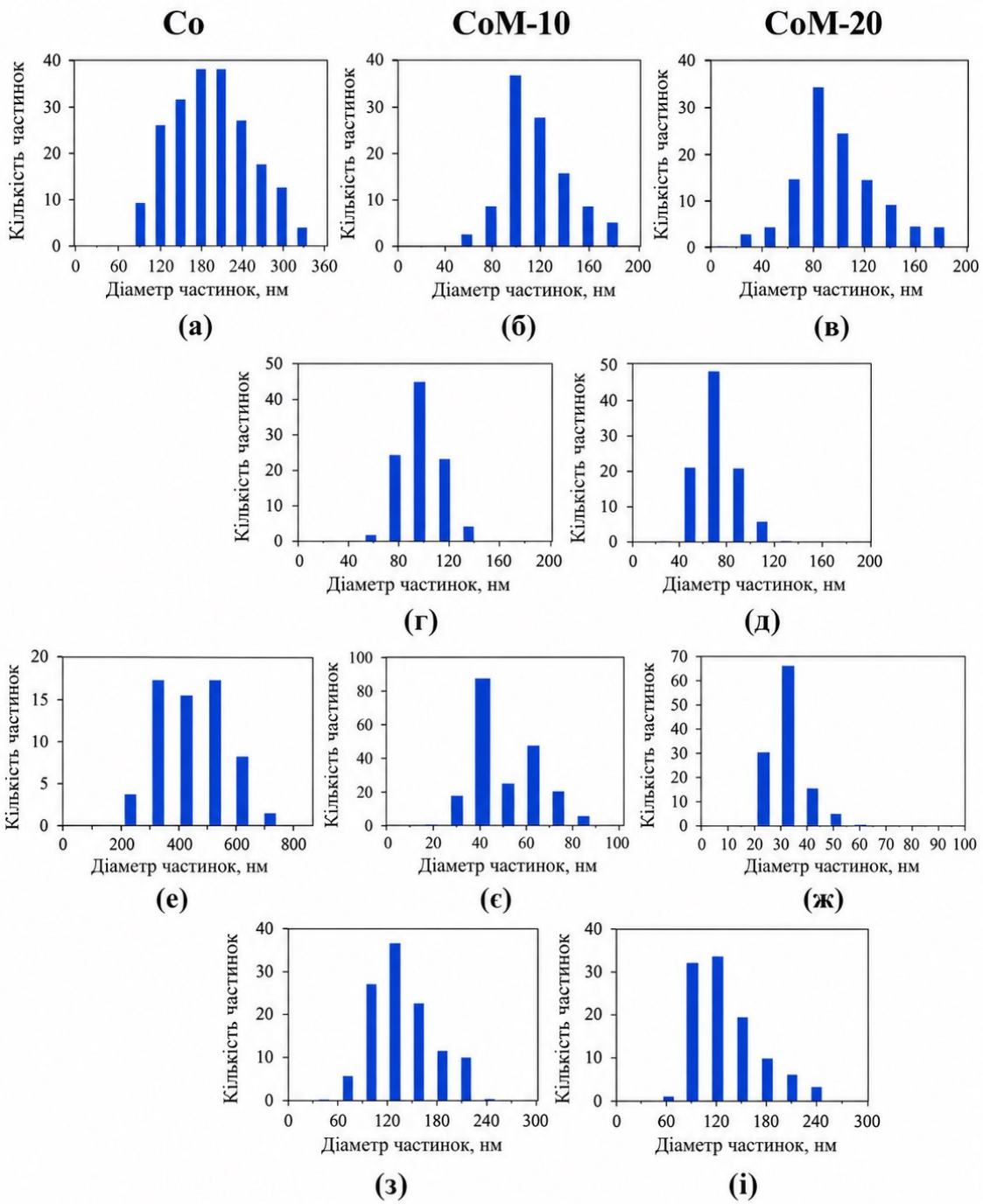


Рис. 5.4. Гістограми розподілу частинок за розмірами за результатами аналізу мікрофотографій (СЕМ): а) Co-400; б) CoMg10-400; в) CoMg20-400; г) CoMn10-400; д) CoMn20-400, е) Co-500; є) CoMg10-500; ж) CoMg20-500; з) CoMn10-500; и) CoMn20-500.

Натомість оксалат/оксид кобальту відновлюється з утворенням більш дисперсної металевої фази, що може пояснювати менші розміри кобальтових частинок порівняно з продуктами розкладу оксалату кобальту за відсутності домішок.

Зростання частки Co-fcc зі збільшенням температури розкладу також є закономірним і відповідає даним літератури: кубічна модифікація Co термодинамічно стабілізується за температур вище ~450 °C, тоді як гексагональна Co-hcp є переважною при нижчих температурах.[115] межах цього дослідження додавання марганцю, окрім зменшення розмірів частинок, додатково асоціюється зі стабілізацією Co-fcc, що проявляється зміщенням співвідношення політипів у бік кубічної фази.

Гідрування органічних сполук і аналіз продуктів здійснювали аналогічно до випадків, наведених у Розділах 2 і 3 (100 °C і 100 атм H_2 протягом 24 год, розчинник метанол). Каталітичні властивості отриманих матеріалів оцінювали за результатами відновлення хіноліну, яке в усіх випадках приводило виключно до утворення ТГХ з варіацією виходів у широкому діапазоні (2–100%). Широкий діапазон виходів дам змогу якісно зіставити каталітичні показники з морфологічними та фазовими характеристиками.

Загальна тенденція відповідає очікуванню: зі зменшенням розміру частинок кобальту вихід ТГХ, як правило, зростає, що природно співвідноситься зі збільшенням питомої поверхні металу в складі каталізатора. Найвищі виходи спостерігали для CoMg10-400, CoMg20-400 та CoMn20-500, які характеризуються найдрібнішими частинками (Рис. 5.4).

Водночас низька ефективність CoMn20-400 та CoMg20-500, попри їхню високу дисперсність, може бути зумовлена значною часткою оксидних компонентів у складі цих матеріалів. Так за попередніми експериментами було показано, що для них характерний найбільший вміст оксидів серед досліджених зразків, а оксидні фази не проявляють помітної каталітичної активності в умовах гідрування.

.

Таблиця 5.1. Фазовий склад каталізаторів гідрування хіноліну та вихід ТГХ. Умови: 100 °С, тиск 100 атм, 24 год, МеОН.

Зразок	Фазовий склад каталізатора, %[а)]				Вихід ТГХ при вмісті Со в реакційній суміші:	
	Co(fcc)	Co(hcp)	MO (M = Mg, Mn)	CoO	5 % в р.с. [б)]	10 % в р.с. [б)]
Co-400	26	74	-	-	28	50
CoMg10-400	50	40	-	10	43	96
CoMg20-400	32	45	-	23	41	100
CoMn10-400	68	32	-	-	23	63
CoMn20-400	29	31	24	16	34	50
Co-500	95	5	-	-	2	4
CoMg10-500	38	19	-	43	35	76
CoMg20-500	19	22	19	40	35	65
CoMn10-500	74	6	20	-	35	72
CoMn20-500	55	6	39	-	50	92

Примітки

а) мольні % від сумарного вмісту кристалічних фаз.

б) мольні % кобальту відносно хіноліну

Порівняння зразків із близьким середнім розміром частинок додатково підкреслює роль поліморфного стану кобальту. Так, у парі CoMg10-400 і CoMn10-400 (середній розмір близько 100 нм) вищий вихід ТГХ спостерігається у випадку каталізатора з більшою часткою Co-hcp, що узгоджується з припущенням про вищу активність модифікації Co-hcp порівняно з Co-fcc. Аналогічно, у парі CoMn10-500 і CoMn20-500 (середній розмір близько 120 нм) більший вихід ТГХ відповідає зразку з менш нерівномірним співвідношенням сингоній Co-fcc / Co-hcp (10.1:1 проти 13.3:1), тобто за відносно більшої частки гексагональної модифікації.

Різке зниження виходу ТГХ при переході від Co-400 до Co-500 – практично до нульових значень – логічно пояснюється комбінацією двох факторів: (i) приблизно двократним укрупненням частинок кобальту, що зменшує доступну поверхню, та (ii) майже повною трансформацією металу в кубічну модифікацію при формуванні каталізатора за 500 °C, що, імовірно, додатково знижує каталітичну ефективність у реакції гідрування хіноліну.

5.3. Висновки до розділу 5

У межах цієї частини дисертаційної роботи проведено відновний термоліз оксалату кобальту, а також біметалічних оксалатів Co–Mg і Co–Mn у атмосфері водню приводить до формування матеріалів, у яких кобальт присутній як суміш двох політипів – гексагонального (Co-hcp) та кубічного (Co-fcc). Введення гетерометалу до складу оксалатного прекурсора істотно знижує розмір частинок, що утворюються під час розкладу, і в більшості випадків зміщує співвідношення політипів у бік підвищення частки Co-fcc. Водночас у модельній реакції гідрування хіноліну було встановлено, що за близьких середніх розмірів кобальтових частинок зростання частки гексагональної модифікації Co є симбатним до збільшення виходу ТГХ. З огляду на простоту синтезу та можливість досягнення повного перетворення хіноліну на ТГХ у процесі каталітичного гідрування, одержані в цій роботі матеріали можуть розглядатися

як перспективні каталізатори для препаративного гідрування ненасичених органічних сполук.

РОЗДІЛ 6. УЗАГАЛЬНЕННЯ

Для досягнення мети дисертаційної роботи, яка полягала у встановленні зв'язку каталітичних властивостей нанофазних кобальтовмісних матеріалів в процесах гідрування хіноліну та інших ненасичених органічних сполук з фазовим складом та розміром наночастинок кобальту, а також наявністю іншої компоненти у складі каталізатора, було заплановано проведення дослідження за трьома напрямками, які схематично представлено на Рис. 6.1.

Рис. 6.1. Напрямки, за якими проводили дослідження в дисертаційній роботі. В позначеннях зразків формула після косої риски позначає носій. У випадку зразків, одержаних відновленням борогідридом (напрямок 2), число після коду позначає очікуваний вміст кобальту в мас. % (1, 3, 5 або 10). У випадку зразків, одержаних відновленням оксалатів (напрямок 3), число перед рискою значить вміст допуючого металу, а після риски - температуру відновлення воднем.

З огляду на те, що при піролізі координаційних сполук кобальту утворюються матеріали, які містять наночастинки кобальту (розміром, в загальному вигляді, 10-50 нм) та вуглецева складова, і роль кожної з таких компонент у визначенні каталітичних властивостей не зрозуміла, заплановані дослідження можна умовно представити наступним чином:

- роботи, спрямовані на модифікування вуглецевої складової, по результатах яких можна зробити висновок про те, як зміни такої складової впливають на каталітичні властивості матеріалів, та

- роботи, спрямовані на одержання аналогічних кобальтвмісних матеріалів, що не містять вуглецевої складової, і порівняння їх каталітичних властивостей. В рамках цього блоку робіт було проведено дослідження систем, які відрізняються розміром частинок кобальту, їх фазовим складом та наявністю іншої компоненти – бориду кобальту або оксидів допуючих елементів, а саме, MgO та MnO.

Для реалізації робіт з першого блоку – модифікування вуглецевої складової – як вихідну речовину піролізом комплексу Co(II) (ацетат) з 1,2-діамінобензеном на аеросилі було одержано матеріал Co-C/SiO_2. Важливою умовою для коректного порівняння різних зразків було використання одного і того ж зразку як вихідної речовини для подальших досліджень. В дисертаційній роботі було знайдено умови успішного масштабування опублікованої раніше методики одержання Co-C/SiO_2, що стало запорукою використання одного і того ж вихідного реагенту. Виходячи з цього матеріалу, було одержано аналог, опромінений швидкими електронами, а також виділено вуглецеву компоненту шляхом розчинення сполук кобальту і носія.

Методами РФА і ТЕМ встановлено, що опромінення електронами (з енергією 2,3 МеВ) не змінює фазовий склад і розмір наночастинок Co і не спричиняє істотних змін у вмісті функціональних груп за даними ІЧ-спектроскопії. У той же час опромінення призводить невеликого, але відтворюваного зменшення параметра I_D/I_G у спектрах Рамана, що може бути ознакою зниження дефектності такого вуглецевого матеріалу у припущенні, що

він є графеноподібним. Припущення про те, що вуглецевий матеріал складається з *N*-легованих графенових/графітоподібних шарів, було висловлено в ряді робіт, в яких було вперше досліджено "піролізні каталізатори", опублікованих в провідних журналах.[21,116] Такий висновок базувався на результатах дослідження вуглецевої компоненти методами ТЕМ високої роздільної здатності (HRTEM), рентген-фотоелектронної спектроскопії тощо.

Аналогічний тренд, а саме, зменшення параметра I_D/I_G у спектрах Рамана, підтверджено в контрольних експериментах із плівками оксиду графену, що обґрунтовує віднесення ефекту опромінення, що спостерігається, саме до модифікації вуглецевої складової.

Показано, що зміна стану вуглецевої фази безпосередньо впливає на вихід продуктів гідрування. Підвищення виходів лежать в межах від 5 до 18 %, і в ряді випадків є досить незначними, але ефект можна вважати систематичним: у 17 із 26 випадків опромінення приводило до підвищення виходів продуктів гідрування, при цьому в жодному випадку зменшення виходів (поза межами похибки експерименту) не зафіксовано. Зростання виходів продуктів гідрування на фоні зменшення дефектності вуглецевої складової каталізатора дає підстави для висновку про те, що дефектні центри такої вуглецевої компоненти не є визначальними активними центрами. Більш імовірним є їхній вплив на каталітичні властивості матеріалу через зміну електронного стану активних центрів кобальту завдяки контакту Co–C. Це забезпечує підвищення ефективності активації субстратів за рахунок їхньої кращої адсорбції або більшого перерозподілу електронної густини в молекулі субстрату під час координації

В результаті гідрування ряду субстратів встановлено, що досліджені каталізатори придатні для відновлення хінолінів до відповідних 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів (виходи до 100%), а також для гідрування екзоциклічних функціональних груп піридинів – карбонільних (ацетил-, форміл-) та вінільних – без зачіпання піридинового кільця, і для відновлення активованих C=C-зв'язків (алкенів, спряжених єнонів). Водночас стерично утруднені α-заміщені нафталінові субстрати, ізохіноліни та лактами (хінолін-2(1*H*)-он) за цих умов практично не

відновлюються. Низьку реакційну здатність стерично утруднених α-заміщених нафталінових субстратів та ізохінолінів можна пояснити просторовими перешкодами, що заважають ефективній площинній адсорбції ароматичного ядра на активних центрах кобальту, а також на відміну від хіноліну, де атом азоту розташований у положенні 1 (і є відкритим для координації), в ізохіноліні він міститься в положенні 2. Це змінює геометрію адсорбції субстрату. Водночас стійкість лактамів (хінолін-2(1*H*)-он) до відновлення за аналогічних умов зумовлена електронними ефектами, зокрема високою термодинамічною стабільністю амідної системи, що суттєво підвищує енергетичний бар'єр гідрування цього гетероциклу

При проведенні реакцій у метанолі виявлено низку побічних процесів: *N*-метилювання NH-групи продукту (відновлювальне алкілювання метанолом), дегідрогалогенування за зростаючою схильністю Cl < Br < I, гідратацію нітрильної групи до амідної та утворення вторинних амінів при відновленні оксимів. Для зниження їх внеску запропоновано практичні підходи; зокрема, у випадку оксимів – зміщення рівноваги проти утворення основ Шиффа.

Іншим підходом до визначення ролі вуглецевої компоненти каталізатора Co-C/SiO_2 було її виділення шляхом послідовного оброблення розчинами HCl та HF. При цьому одержано матеріал, що, незважаючи на кислотну обробку, містить 0,5 % кобальта. Неможливість видалення цього залишкового кобальту може бути ознакою його входження до складу одноатомних активних центрів, або ж свідчити про інкапсуляцію металічних частинок Co у графітові оболонки, недоступні для розчинення кислотою. Не виключено, що саме такі "одноатомні центри" є каталітично активними центрами в процесі гідрування органічних субстратів. Таким чином, можна стверджувати, що в кобальтвмісних каталізаторах, утворених піролізом сполук кобальту(II) з органічними лігандами, можуть бути присутні наступні каталітично активні центри:

- наночастинки металічного кобальту

- вуглецевий матеріал як такий, що може мати певну каталітичну активність в процесах гідрування (що, зокрема, показано в літературі[42,117–119]);
- одноатомні кобальтвмісні центри у складі вуглецевого матеріалу, які мають високу каталітичну активність, про що можна зробити висновок з проведеного в цій роботі аналізу каталітичних властивостей ізольованого вуглецевого матеріалу.

За даними ТЕМ встановлено, що вуглецевий матеріал, одержаний розчиненням сполук кобальту і носія зі складу каталізатора Co-C/SiO_2, складається переважно з нанотрубок діаметром 10–15 нм, а не з плоских шаруватих структур, та має розвинену питому поверхню (720 $м^2$/г). Показано, що виділений вуглецевий матеріал за залишкового вмісту Co на рівні ~0,5 % каталізує гідрування хіноліну із утворенням 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну, що дає підстави для висновку про безпосередній внесок вуглецевої складової в активність каталізатора Co-C/SiO_2 або високу каталітичну активність одноатомних кобальтвмісних центрів. Збільшення виходу продукту гідрування в перерахунок на 1 моль кобальту після видалення Co та SiO_2 може бути як наслідком збільшення доступної поверхні вуглецевої компоненти, так і можливої участі одноатомних центрів Co, що утворюються в вуглецевій матриці.

В рамках другого напрямку дослідження, спрямованого на "виключення" вуглецевої компоненти та визначенні каталітичних властивостей "безвуглевецих" аналогів каталізатора Co-C/SiO_2, одержано серії нанесених кобальт-боровмісних каталізаторів Co/SiO_2-x та Co/C-x. В даному випадку термін "безвуглецевий" означає системи, що не містять вуглецевої компоненти, утвореної при піролізі сполук кобальту з органічними лігандами. Натомість, у склад одержаних каталізаторів спеціально введено активоване вугілля як носій, з метою виявлення особливої ролі утвореної при піролізі вуглецевої компоненти. Встановлено, що нанесення кобальтовмісних частинок (суміші Co та Co_xB) на носії веде до утворення субнанометрових частинок кобальту (про що можна зробити висновок на підставі співставлення відомостей про утворення металічного кобальту при

відновленні борогідридом із аналізом одержаних в дисертаційній роботі порошкових дифраткограм, де не спостерігаються рефлекси металічного кобальту). Такі каталізатори дозволяють отримати високі виходи процесах гідрування широкого ряду органічних сполук. Вихід продуктів гідрування, що досягається в присутності таких каталізаторів, в цілому перевищує вихід, що досягається у присутності «масивного» Co_xB (борид кобальту, осаджений без носія), що може пояснюватися підвищеною доступністю активних центрів кобальту в системах, одержаних диспергуванням на матриці. Більше того, показано, що у присутності Co/SiO_2 в цілому досягаються вищі виходи продуктів гідрування хіноліну, ніж у присутності Co/C, тобто наявність вуглецю як такого (на відміну від вуглецевого матеріалу, утвореного при піролізі) не є передумовою високої продуктивності досліджуваних каталізаторів. Вищій вихід тетрагідрохіноліну при використанні каталізаторів, одержаних відновленням солей кобальту борогідридом, порівняно з $Co\text{-}C/SiO_2$, пояснюється меншим розміром частинок кобальту. З іншої сторони, одержані дані діють підстави для важливого висновку про те, що наявність вуглецевого матеріалу у складі каталізатора гідрування може компенсувати нижчу продуктивність, очікувану для частинок кобальту більшого розміру, в результаті чого гідрування органічних сполук в присутності кобальт-вуглецьвмісних каталізаторів може відбуватися з такими саме високими виходами, як і у випадку каталізаторів, що складаються з суттєво менших за розміром наночастинок.

В рамках третього напрямку досліджень, запланованих для досягнення мети дисертаційної роботи, відновним термолізом оксалатів у потоці H_2 за 400 і 500 °C синтезовано серії кобальтовмісних і біметалічних каталізаторів Co-Mg та Co-Mn. В умовах експерименту утворюються частинки металічного кобальту; при цьому введення до складу вихідних оксалатів сполук магнію і марганцю є способом регулювання розміру утворених наночастинок кобальту та, певною мірою, їх фазового складу.

Оскільки каталізатори після одержання витримували на повітрі, наночастинки металічного кобальту вкриваються плівкою оксиду. Скоріше за все

в процесі гідрування під тиском водню склад каталізатору змінюється, а саме, відбувається відновлення тонкої оксидної плівки кобальту воднем під час процесу гідрування. Водночас не виключено, що така оксидна плівка змивається (розчиняється) під дією хіноліну або його аналогів.

Показано, що підвищення температури відновлюваного розкладу оксалатів веде до укрупнення частинок кобальту і стабілізації Co-fcc, що веде до майже повного домінування цієї фази в зразках без домішок інших металів. Такі зміни фазового складу супроводжуються різким зниженням каталітичної ефективності. Введення Mg/Mn істотно підвищує дисперсність, але позитивний ефект (з погляду виходу продуктів гідрування) може нівелюватися значною часткою оксидних компонентів. Показано, що у випадку зразків із близькими середніми розмірами частинок спостерігається симбатна залежність: більша частка Co-hcp відповідає вищим виходам тетрагідрохіноліну.

Таким чином, на підставі аналізу каталітичних властивостей продуктів термолізу оксалатів можна прийти до висновку, що вихід тетрагідрохіноліну при гідруванні хіноліну в присутності кобальтвмісних каталізаторів збільшується при збільшенні вмісту гексагональної фази кобальту. Це спостереження є ознакою більш її високої каталітичної активності порівняно з кубічною фазою. Раніше було показано, що у присутності каталізаторів, які містять гексагональну фазу кобальту, досягається більш високий вихід продуктів гідрування заміщених фуранів[35] та ацетону,[107] що узгоджується з тим, що енергія адсорбції субстрату була більша у випадку гексагональної фази кобальту, але, наскільки нам відомо, такий ефект досі не був знайдений у ряді азотовмісних гетероциклічних сполук. Вищу каталітичну активність гексагональної модифікації кобальту порівняно з кубічною пов'язують з особливостями її електронної структури та атомної будови поверхні, але немає ніяких підстав вважати, що така тенденція буде реалізуватися в ряді азотистих гетероциклічних сполук. Таким чином, в даній роботі було показано, що в процесах гідрування азотовмісних гетерециклічних сполук використання каталізатора із більшим вмістом гексаногальної фази кобальту забезпечує більший вихід продукту гідрування; доведено, що більш високі виходи

продуктів гідрування досягається за використання гексагональної фази кобальту в складі каталізатора, що теж можна пояснити більшою енергією адсорбції вихідних органічних сполук на гексагональній фазі кобальту ніж на кубічній.

Практично значущим результатом роботи є розробка каталізаторів гідрування органічних сполук, які можуть бути використані замість систем на основі платинових металів. Поряд із цим, важливим результатом роботи є розробка каталізаторів, використання яких відкриває можливість селективного одержання галогензаміщених тетрагідрохінолінів без розщеплення зв'язку C–Br, що доведено на прикладі ряду ізомерних бромопохідних. Зокрема, при використанні каталізатора гідрування Co-C/SiO_2 вихід 5-бром-1,2,3,4-тетрагідрохіноліну становить 95 % при 100 °C, тиску водню 100 атм. Можливість проведення таких реакцій є критично важливою для створення сполук, придатних для подальшої функціоналізації і використання як будівельних блоків при створенні активних речовин для медичної хімії і агрохімії.

Матеріали власних досліджень, викладені в дисертації, опубліковано в одному іноземному[124] та двох державних[125-127] фахових періодичних виданнях а також в патенті України на корисну модель[128] і тезах наукових доповідей за темою дисертації на державних та міжнародних конференціях.

ВИСНОВКИ

1. По результатах дослідження гідрування хіноліну у присутності ряду кобальтвмісних каталізаторів показано, що за співставного розміру наночастинок кобальту вищий вихід 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну досягається за наявності вуглецевого матеріалу у складі каталізатора, що може пояснюватися участю такого матеріалу в процесі гідрування та можливим формуванням одноатомних Co-N-C активних центрів при піролізі сполук кобальту(II).

2. Серед досліджених каталізаторів гідрування найвищий вихід ТГХ досягається у випадку кобальт-борвмісних систем, що може пояснюватися як найменшим розміром кобальтвмісних наночастинок, так і значним внеском бориду кобальту.

3. Знайдено, що вуглецевий матеріал, виділений з продуктів піролізу комплексу кобальту з 1,2-діамінобензолом на аеросилі, який складається з аморфного вуглецю та нанотрубок і містить біля 0,5 % Co, є каталітично активним в процесі гідрування хіноліну, що може бути ознакою його власної каталітичної активності або високої активності центрів, що містять окремі атоми кобальту.

4. Опромінення кобальтвмісних каталізаторів гідрування, що містять вуглецевий матеріал, швидкими електронами веде, у більшості випадків, до підвищення виходу продукту гідрування широкого ряду органічних сполук різних класів, у порівнянні з неопроміненим, що може пояснюватися зміною каталітичних властивостей саме вуглецевих частинок.

5. Серед каталізаторів, які містять наночастинки кобальту різного фазового складу, найвищий вихід 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну при гідруванні хіноліну досягається в присутності систем з найвищим вмістом гексагональної фази кобальту, що може пояснюватися її більш високою каталітичною активністю, порівняно з кубічною фазою, через сильнішу (більш високоенергетичну) адсорбцію субстрату та нижчий енергетичний бар’єр гідрування.

6. Розроблено ефективні каталізатори гідрування (Co-C/SiO_2; Co/SiO_2) бромхінолінів, використання яких веде до утворення бромвмісних 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів з високими виходами (зокрема, вихід 5-бром-1,2,3,4-тетрагідрохіноліну становить 95 % при 100 °С, тиску водню 100 атм), що має важливе значення для препаративного одержання таких сполук.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

(1) Arabadzhy, M. I.; Pashkevych, V. P.; Pariiska, O. O.; Melnychenko, O. V.; Buryanov, V. V.; Subotin, V. V.; Vashchenko, B. V.; Ostapchuk, E. M.; Frolov, A. I.; Gavrilenko, K. S.; et al. The Influence of Electron Beam Irradiation on the Performance of Hydrogenation Catalysts Containing Co and Carboneous Particles on Silica. *Chemistry (Easton).* **2025**, *7* (1), 26.

(2) Anand, S.; Pinheiro, D.; Sunaja Devi, K. R. Recent Advances in Hydrogenation Reactions Using Bimetallic Nanocatalysts: A Review. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10* (12), 3068–3100.

(3) Spiekermann, M. L.; Seidensticker, T. Catalytic Processes for the Selective Hydrogenation of Fats and Oils: Reevaluating a Mature Technology for Feedstock Diversification. *Catal. Sci. Technol.* **2024**, *14* (16), 4390–4419.

(4) Ivanytsya, M. O.; Subotin, V. V.; Gavrilenko, K. S.; Ryabukhin, S. V.; Volochnyuk, D. M.; Kolotilov, S. V. Advances and Challenges in Development of Transition Metal Catalysts for Heterogeneous Hydrogenation of Organic Compounds. *Chem. Rec.* **2024**, *24* (2).

(5) Chauhan, A. S.; Kumar, A.; Bains, R.; Kumar, M.; Das, P. A Comprehensive Study of Palladium-Based Catalysts on Different Supports for the Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-Dimethylfuran (DMF) Biofuel. *Biomass and Bioenergy* **2024**, *185*, 107209.

(6) *Hydrogenation*; Jackson, S. D., Ed.; De Gruyter, 2018.

(7) Zhao, X.; Chang, Y.; Chen, W.-J.; Wu, Q.; Pan, X.; Chen, K.; Weng, B. Recent Progress in Pd-Based Nanocatalysts for Selective Hydrogenation. *ACS Omega* **2022**, *7* (1), 17–31.

(8) Price Pressures on Metals. *Nat. Catal.* **2019**, *2* (9), 735–735.

(9) Kielhorn, J.; Melber, C.; Keller, D.; Mangelsdorf, I. Palladium – A Review of Exposure and Effects to Human Health. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2002**, *205* (6), 417–432.

(10) Egorova, K. S.; Galushko, A. S.; Dzhemileva, L. U.; D′yakonov, V. A.; Ananikov,

V. P. Building Bio-Profiles for Common Catalytic Reactions. *Green Chem.* **2021**, *23* (17), 6373–6391.

(11) Stoffels, M. A.; Klauck, F. J. R.; Hamadi, T.; Glorius, F.; Leker, J. Technology Trends of Catalysts in Hydrogenation Reactions: A Patent Landscape Analysis. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362* (6), 1258–1274.

(12) Fleischer, M. The Abundance and Distribution of the Chemical Elements in the Earth's Crust. *J. Chem. Educ.* **1954**, *31* (9), 446.

(13) Subotin, V. V.; Ivanytsya, M. O.; Terebilenko, A. V.; Yaremov, P. S.; Pariiska, O. O.; Akimov, Y. M.; Kotenko, I. E.; Sabov, T. M.; Kurmach, M. M.; Ryabukhin, S. V.; et al. Air-Stable Efficient Nickel Catalyst for Hydrogenation of Organic Compounds. *Catalysts* **2023**, *13* (4), 706.

(14) Lloyd, L. *Handbook of Industrial Catalysts*; Fundamental and Applied Catalysis; Springer US: Boston, MA, 2011.

(15) Taylor, E. H.; Taylor, H. S. The Hydrogenation of Ethane on Cobalt Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61* (2), 503–509.

(16) Herington, E. F. G.; Woodward, L. A. Experiments on the Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen. *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 958.

(17) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer−Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (5), 1692–1744.

(18) Loos, P.; Alex, H.; Hassfeld, J.; Lovis, K.; Platzek, J.; Steinfeldt, N.; Hübner, S. Selective Hydrogenation of Halogenated Nitroaromatics to Haloanilines in Batch and Flow. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (2), 452–464.

(19) Zhang, S.; Xia, Z.; Ni, T.; Zhang, H.; Wu, C.; Qu, Y. Tuning Chemical Compositions of Bimetallic AuPd Catalysts for Selective Catalytic Hydrogenation of Halogenated Quinolines. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (7), 3260–3266.

(20) Chakrabortty, S.; de Bruin, B.; de Vries, J. G. Cobalt-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation: Substrate Specificity and Mechanistic Variability. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2024**, *63* (10).

(21) Westerhaus, F. A.; Jagadeesh, R. V.; Wienhöfer, G.; Pohl, M.-M.; Radnik, J.; Surkus, A.-E.; Rabeah, J.; Junge, K.; Junge, H.; Nielsen, M.; et al. Heterogenized Cobalt Oxide Catalysts for Nitroarene Reduction by Pyrolysis of Molecularly Defined Complexes. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (6), 537–543.

(22) Chirik, P. J. Iron- and Cobalt-Catalyzed Alkene Hydrogenation: Catalysis with Both Redox-Active and Strong Field Ligands. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (6), 1687–1695.

(23) Adam, R.; Cabrero-Antonino, J. R.; Spannenberg, A.; Junge, K.; Jackstell, R.; Beller, M. A General and Highly Selective Cobalt-Catalyzed Hydrogenation of N-Heteroarenes under Mild Reaction Conditions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (12), 3216–3220.

(24) Duan, Y.-N.; Du, X.; Cui, Z.; Zeng, Y.; Liu, Y.; Yang, T.; Wen, J.; Zhang, X. Homogeneous Hydrogenation with a Cobalt/Tetraphosphine Catalyst: A Superior Hydride Donor for Polar Double Bonds and N -Heteroarenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (51), 20424–20433.

(25) Anferov, S. W.; Filatov, A. S.; Anderson, J. S. Cobalt-Catalyzed Hydrogenation Reactions Enabled by Ligand-Based Storage of Dihydrogen. *ACS Catal.* **2022**, *12* (16), 9933–9943.

(26) Guo, J.; Liu, H.; Li, D.; Wang, J.; Djitcheu, X.; He, D.; Zhang, Q. A Minireview on the Synthesis of Single Atom Catalysts. *RSC Adv.* **2022**, *12* (15), 9373–9394.

(27) Back, S.; Lim, J.; Kim, N.-Y.; Kim, Y.-H.; Jung, Y. Single-Atom Catalysts for CO 2 Electroreduction with Significant Activity and Selectivity Improvements. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (2), 1090–1096.

(28) Puche, M.; Liu, L.; Concepción, P.; Sorribes, I.; Corma, A. Tuning the Catalytic Performance of Cobalt Nanoparticles by Tungsten Doping for Efficient and Selective Hydrogenation of Quinolines under Mild Conditions. *ACS Catal.* **2021**, *11* (13), 8197–8210.

(29) Chen, F.; Sahoo, B.; Kreyenschulte, C.; Lund, H.; Zeng, M.; He, L.; Junge, K.; Beller, M. Selective Cobalt Nanoparticles for Catalytic Transfer Hydrogenation of N-Heteroarenes. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (9), 6239–6246.

(30) Guo, S.; Wu, Y.; Wang, C.; Gao, Y.; Li, M.; Zhang, B.; Liu, C. Electrocatalytic Hydrogenation of Quinolines with Water over a Fluorine-Modified Cobalt Catalyst. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 5297.

(31) Hervochon, J.; Dorcet, V.; Junge, K.; Beller, M.; Fischmeister, C. Convenient Synthesis of Cobalt Nanoparticles for the Hydrogenation of Quinolines in Water. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (14), 4820–4826.

(32) Sandl, S.; Schwarzhuber, F.; Pöllath, S.; Zweck, J.; Jacobi von Wangelin, A. Olefin-Stabilized Cobalt Nanoparticles for C=C, C=O, and C=N Hydrogenations. *Chem. – A Eur. J.* **2018**, *24* (14), 3403–3407.

(33) Ma, W.; Dalai, A. K. Effects of Structure and Particle Size of Iron, Cobalt and Ruthenium Catalysts on Fischer–Tropsch Synthesis. *Reactions* **2021**, *2* (1), 62–77.

(34) Dinca, A. S.; Candu, N.; Shova, S.; Lloret, F.; Julve, M.; Parvulescu, V. I.; Andruh, M. A New Chiral Dimanganese(<scp>iii</Scp>) Complex: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic, Magnetic, and Catalytic Properties. *RSC Adv.* **2016**, *6* (89), 86569–86574.

(35) Yang, K.; Chen, N.; Guo, X.; Zhang, R.; Sheng, X.; Ge, H.; Zhu, Z.; Yang, H.; Lü, H. Phase-Controlled Cobalt Catalyst Boosting Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran. *Molecules* **2023**, *28* (13), 4918.

(36) Chen, F.; Surkus, A.-E.; He, L.; Pohl, M.-M.; Radnik, J.; Topf, C.; Junge, K.; Beller, M. Selective Catalytic Hydrogenation of Heteroarenes with N -Graphene-Modified Cobalt Nanoparticles (Co 3 O 4 –Co/NGr@α-Al 2 O 3). *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11718–11724.

(37) Hu, Y.; Li, X.; Liu, M.; Bartling, S.; Lund, H.; Rabeah, J.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Jagadeesh, R. V. A Cobalt Nanocatalyst for the Hydrogenation and Oxidative Dehydrogenation of N-heterocycles. *ChemCatChem* **2024**, *16* (1).

(38) Murugesan, K.; Senthamarai, T.; Alshammari, A. S.; Altamimi, R. M.; Kreyenschulte, C.; Pohl, M.-M.; Lund, H.; Jagadeesh, R. V.; Beller, M. Cobalt-Nanoparticles Catalyzed Efficient and Selective Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 8581–8591.

(39) Subotin, V. V.; Asaula, V. M.; Lishchenko, Y. L.; Ivanytsya, M. O.; Pariiska, O.

O.; Ryabukhin, S. V.; Volochnyuk, D. M.; Kolotilov, S. V. Catalytic Reductive Amination of Aromatic Aldehydes on Co-Containing Composites. *Chemistry (Easton)*. **2023**, *5* (1), 281–293.

(40) Chen, F.; Li, W.; Sahoo, B.; Kreyenschulte, C.; Agostini, G.; Lund, H.; Junge, K.; Beller, M. Hydrogenation of Pyridines Using a Nitrogen-Modified Titania-Supported Cobalt Catalyst. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57* (44), 14488–14492.

(41) Asaula, V. M.; Buryanov, V. V.; Solod, B. Y.; Tryus, D. M.; Pariiska, O. O.; Kotenko, I. E.; Volovenko, Y. M.; Volochnyuk, D. M.; Ryabukhin, S. V.; Kolotilov, S. V. Catalytic Hydrogenation of Substituted Quinolines on Co–Graphene Composites. *European J. Org. Chem.* **2021**, *2021* (47), 6616–6625.

(42) Bychko, I. B.; Abakumov, A. A.; Lemesh, N. V.; Strizhak, P. E. Catalytic Activity of Multiwalled Carbon Nanotubes in Acetylene Hydrogenation. *ChemCatChem* **2017**, *9* (24), 4470–4474.

(43) Chen, F.; Surkus, A. E.; He, L.; Pohl, M. M.; Radnik, J.; Topf, C.; Junge, K.; Beller, M. Selective Catalytic Hydrogenation of Heteroarenes with N-Graphene-Modified Cobalt Nanoparticles (Co3O4-Co/NGratα-Al2O3). *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36).

(44) Jagadeesh, R. V; Stemmler, T.; Surkus, A.-E.; Bauer, M.; Pohl, M.-M.; Radnik, J.; Junge, K.; Junge, H.; Brückner, A.; Beller, M. Cobalt-Based Nanocatalysts for Green Oxidation and Hydrogenation Processes. *Nat. Protoc.* **2015**, *10* (6), 916–926.

(45) Yang, F.; Mao, J.; Li, S.; Yin, J.; Zhou, J.; Liu, W. Cobalt–Graphene Nanomaterial as an Efficient Catalyst for Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Dimethylfuran. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (6), 1329–1333.

(46) Jin, C.; Wang, D.; Wu, A.; Zhang, X.; Tian, C. The Synergy of Co-MoN-MgO on 2D Carbon Sheets for Effective Catalytic Hydrogenation. *Chem. Eng. J.* **2023**, *477*, 146822.

(47) Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes in the Absence of Metals as Carbocatalysts for Selective Acetylene Hydrogenation and

Alkene Hydrogenation. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 5291.

(48) Dhakshinamoorthy, A.; He, J.; Franconetti, A.; Asiri, A. M.; Primo, A.; Garcia, H. Defective Graphene as a Metal-Free Catalyst for Chemoselective Olefin Hydrogenation by Hydrazine. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (6), 1589–1598.

(49) Mihet, M.; Dan, M.; Lazar, M. D. CO2 Hydrogenation Catalyzed by Graphene-Based Materials. *Molecules* **2022**, *27* (11), 3367.

(50) Sun, P. Z.; Xiong, W. Q.; Bera, A.; Timokhin, I.; Wu, Z. F.; Mishchenko, A.; Sellers, M. C.; Liu, B. L.; Cheng, H. M.; Janzen, E.; et al. Unexpected Catalytic Activity of Nanorippled Graphene. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2023**, *120* (12).

(51) Dimov, N.; Staykov, A.; Kusdhany, Muhammad I. M.; Lyth, S. M. Tailoring the Work Function of Graphene via Defects, Nitrogen-Doping and Hydrogenation: A First Principles Study. *Nanotechnology* **2023**, *34* (41), 415001.

(52) Liu, L.; Ryu, S.; Tomasik, M. R.; Stolyarova, E.; Jung, N.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E.; Flynn, G. W. Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping. *Nano Lett.* **2008**, *8* (7), 1965–1970.

(53) Krasheninnikov, A. V.; Nordlund, K. Ion and Electron Irradiation-Induced Effects in Nanostructured Materials. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (7).

(54) Al-Saleh, M. .; Sleem-Ur-Rahman; Kareemuddin, S. M. M. .; Al-Zakri, A. . Novel Methods of Stabilization of Raney-Nickel Catalyst for Fuel-Cell Electrodes. *J. Power Sources* **1998**, *72* (2), 159–164.

(55) Yang, H.; Goldbach, A.; Wei, J.; Shen, W. Size-Dependent Hydrogenation Activity of Cobalt Nanoparticles. *ACS Catal.* **2024**, *14* (10), 7444–7455.

(56) Wei, D.; Darcel, C. Iron Catalysis in Reduction and Hydrometalation Reactions. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2550–2610.

(57) Phua, P.-H.; Lefort, L.; Boogers, J. A. F.; Tristany, M.; de Vries, J. G. Soluble Iron Nanoparticles as Cheap and Environmentally Benign Alkene and Alkyne Hydrogenation Catalysts. *Chem. Commun.* **2009**, No. 25, 3747.

(58) Zell, T.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Highly Efficient, General Hydrogenation of Aldehydes Catalyzed by PNP Iron Pincer Complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*

(2), 822–826.

(59) Gaillard, S.; Renaud, J. Iron-Catalyzed Hydrogenation, Hydride Transfer, and Hydrosilylation: An Alternative to Precious-Metal Complexes? *ChemSusChem* **2008**, *1* (6), 505–509.

(60) Compagnini, G.; Giannazzo, F.; Sonde, S.; Raineri, V.; Rimini, E. Ion Irradiation and Defect Formation in Single Layer Graphene. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (14), 3201–3207.

(61) Manno, D.; Torrisi, L.; Silipigni, L.; Buccolieri, A.; Cutroneo, M.; Torrisi, A.; Calcagnile, L.; Serra, A. From GO to RGO: An Analysis of the Progressive Rippling Induced by Energetic Ion Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *586*, 152789.

(62) Villarreal, R.; Lin, P.-C.; Zarkua, Z.; Bana, H.; Tsai, H.-C.; Auge, M.; Junge, F.; Hofsäss, H.; Tosi, E.; De Feyter, S.; et al. Bond Defects in Graphene Created by Ultralow Energy Ion Implantation. *Carbon N. Y.* **2023**, *203*, 590–600.

(63) Bhatt, M. D.; Kim, H.; Kim, G. Various Defects in Graphene: A Review. *RSC Adv.* **2022**, *12* (33), 21520–21547.

(64) Wang, W.; Wang, S.; Zhang, S.; Wang, W.; Ji, X.; Li, C. Effects of Substrates on Proton Irradiation Damage of Graphene. *RSC Adv.* **2020**, *10* (20), 12060–12067.

(65) Abou Zeid, S.; Bencherif, S.; Ghasemi, R.; Gogoi, R.; Chouli, Y.; Gervais, M.; Dragoe, D.; Ghilane, J.; Siril, P. F.; Remita, S. Radiation Induced Reduction of Graphene Oxide: A Dose Effect Study. *New J. Chem.* **2024**, *48* (11), 4749–4764.

(66) Masa, J.; Weide, P.; Peeters, D.; Sinev, I.; Xia, W.; Sun, Z.; Somsen, C.; Muhler, M.; Schuhmann, W. Amorphous Cobalt Boride (Co 2 B) as a Highly Efficient Nonprecious Catalyst for Electrochemical Water Splitting: Oxygen and Hydrogen Evolution. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (6).

(67) Xiang, Y.; Barbosa, R.; Kruse, N. Higher Alcohols through CO Hydrogenation over CoCu Catalysts: Influence of Precursor Activation. *ACS Catal.* **2014**, *4* (8), 2792–2800.

(68) Xiang, Y.; Kruse, N. Tuning the Catalytic CO Hydrogenation to Straight- and Long-Chain Aldehydes/Alcohols and Olefins/Paraffins. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 13058.

(69) Smith, D. J.; McCartney, M. R.; Bursill, L. A. The Electron-Beam-Induced Reduction of Transition Metal Oxide Surfaces to Metallic Lower Oxides. *Ultramicroscopy* **1987**, *23* (3–4), 299–303.

(70) Xu, M.; Fujita, D.; Hanagata, N. Monitoring Electron-Beam Irradiation Effects on Graphenes by Temporal Auger Electron Spectroscopy. *Nanotechnology* **2010**, *21* (26), 265705.

(71) Nakahara, M.; Sanada, Y. FT-IR ATR Spectroscopy of the Edge Surface of Pyrolytic Graphite and Its Surface/PVC Interface. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30* (17), 4363–4368.

(72) Yin, D.; Lu, N.; Li, Z.; Yang, J. A Computational Infrared Spectroscopic Study of Graphene Oxide. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (8).

(73) Li, Y.; Qiu, W.; Qin, F.; Fang, H.; Hadjiev, V. G.; Litvinov, D.; Bao, J. Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (8), 4511–4516.

(74) Tang, C.-W.; Wang, C.-B.; Chien, S.-H. Characterization of Cobalt Oxides Studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochim. Acta* **2008**, *473* (1–2), 68–73.

(75) Kotbagi, T. V.; Gurav, H. R.; Nagpure, A. S.; Chilukuri, S. V.; Bakker, M. G. Highly Efficient Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbon Supported Ni Nanoparticles for the Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *RSC Adv.* **2016**, *6* (72), 67662–67668.

(76) Struzhkin, V. V.; Goncharov, A. F.; Syassen, K. Effect of Pressure on Magnetic Excitations in CoO. *Mater. Sci. Eng. A* **1993**, *168* (1), 107–110.

(77) Bhattacharya, S.; Das, P. Synthesis of Reduced Graphene Oxide Using Gamma Radiation and Its Application for Treatment of Bisphenol a Present in Solution: Batch and Optimisation Using Response Surface Methodology. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2025**, *105* (7), 1521–1541.

(78) Noack, K.; Zbinden, H.; Schlögl, R. Identification of the State of Palladium in Various Hydrogenation Catalysts by XPS. *Catal. Letters* **1990**, *4* (2).

(79) Teschner, D.; Révay, Z.; Borsodi, J.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl,

R.; Milroy, D.; Jackson, S. D.; Torres, D.; Sautet, P. Understanding Palladium Hydrogenation Catalysts: When the Nature of the Reactive Molecule Controls the Nature of the Catalyst Active Phase. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (48).

(80) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.

(81) Asaula, V. M.; Lytvynenko, A. S.; Mishura, A. M.; Kurmach, M. M.; Buryanov, V. V.; Gavrilenko, K. S.; Ryabukhin, S. V.; Volochnyuk, D. M.; Kolotilov, S. V. In-Situ Formation of NixB/MIL-101(Cr) and Pd/MIL-101(Cr) Composites for Catalytic Hydrogenation of Quinoline. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *121*.

(82) Goyal, V.; Sarki, N.; Narani, A.; Naik, G.; Natte, K.; Jagadeesh, R. V. Recent Advances in the Catalytic N-Methylation and N-Trideuteromethylation Reactions Using Methanol and Deuterated Methanol. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *474*, 214827.

(83) Gao, C.; Li, Y.; Wang, M.; Gong, D.; Zhao, L. Ru(II)-Catalyzed N-Methylation of Amines Using Methanol as the C1 Source. *ACS Omega* **2023**, *8* (39), 36597–36603.

(84) Polidano, K.; Allen, B. D. W.; Williams, J. M. J.; Morrill, L. C. Iron-Catalyzed Methylation Using the Borrowing Hydrogen Approach. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6440–6445.

(85) González-Lainez, M.; Jiménez, M. V.; Azpiroz, R.; Passarelli, V.; Modrego, F. J.; Pérez-Torrente, J. J. N -Methylation of Amines with Methanol Catalyzed by Iridium(I) Complexes Bearing an N,O-Functionalized NHC Ligand. *Organometallics* **2022**, *41* (11), 1364–1380.

(86) Hahn, K. R.; Baiker, A. Coadsorption and Interaction of Quinolines and Hydrogen on Platinum Group Metals and Gold: A First-Principles Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (49), 20840–20851.

(87) Sun, Y.; Zhang, M.; Zou, Y.; Zhang, H.; Zhang, S. Size-Dependent Pt Nanoparticle/Carbon-Catalyzed Hydrogenation of 6-Chloroquinoline. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5* (3), 4252–4259.

(88) Gebauer-Henke, E.; Leitner, W.; Prokofieva, A.; Vogt, H.; Müller, T. E.

Controlling Selectivity in the Reaction Network of Aldoxime Hydrogenation to Primary Amines. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (12), 2539.

(89) Rosenthal, A.; Yalpani, M. REACTION OF ARALKYL KETONE OXIMES WITH CARBON MONOXIDE AND HYDROGEN TO YIELD FORMAMIDES AND SECONDARY AMINES. *Can. J. Chem.* **1965**, *43* (3), 711–714.

(90) Baucom, K.; Guram, A.; Borths, C. Effective Conversion of Heteroaromatic Ketones into Primary Amines via Hydrogenation of Intermediate Ketoximes. *Synlett* **2014**, *26* (02), 201–204.

(91) Leybo, D.; Etim, U. J.; Monai, M.; Bare, S. R.; Zhong, Z.; Vogt, C. Metal–Support Interactions in Metal Oxide-Supported Atomic, Cluster, and Nanoparticle Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53* (21), 10450–10490.

(92) Hosono, H. Electron Transfer from Support/Promotor to Metal Catalyst: Requirements for Effective Support. *Catal. Letters* **2022**, *152* (2), 307–314.

(93) Shi, Y.; Ma, Z.-R.; Xiao, Y.-Y.; Yin, Y.-C.; Huang, W.-M.; Huang, Z.-C.; Zheng, Y.-Z.; Mu, F.-Y.; Huang, R.; Shi, G.-Y.; et al. Electronic Metal–Support Interaction Modulates Single-Atom Platinum Catalysis for Hydrogen Evolution Reaction. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 3021.

(94) Louka, A.; Gryparis, C.; Stratakis, M. Reduction of Quinolines to 1,2,3,4-Tetrahydroquinolines with Hydrosilanes/Ethanol Catalyzed by TiO2-Supported Gold Nanoparticles under Solvent Free Conditions. *Arkivoc* **2015**, *2015* (3), 38–51.

(95) Subotin, V. V.; Vashchenko, B. V.; Asaula, V. M.; Verner, E. V.; Ivanytsya, M. O.; Shvets, O.; Ostapchuk, E. N.; Grygorenko, O. O.; Ryabukhin, S. V.; Volochnyuk, D. M.; et al. Screening of Palladium/Charcoal Catalysts for Hydrogenation of Diene Carboxylates with Isolated-Rings (Hetero)Aliphatic Scaffold. *Molecules* **2023**, *28* (3), 1201.

(96) McManus, I. J.; Daly, H.; Manyar, H. G.; Taylor, S. F. R.; Thompson, J. M.; Hardacre, C. Selective Hydrogenation of Halogenated Arenes Using Porous Manganese Oxide (OMS-2) and Platinum Supported OMS-2 Catalysts. *Faraday Discuss.* **2016**, *188*, 451–466.

(97) Sahoo, B.; Kreyenschulte, C.; Agostini, G.; Lund, H.; Bachmann, S.; Scalone, M.; Junge, K.; Beller, M. A Robust Iron Catalyst for the Selective Hydrogenation of Substituted (Iso)Quinolones. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (42), 8134–8141.

(98) Timelthaler, D.; Topf, C. Heterogeneous Hydrogenation of Quinoline Derivatives Effected by a Granular Cobalt Catalyst. *Synthesis (Stuttg).* **2022**, *54* (03), 629–642.

(99) Sorribes, I.; Liu, L.; Doménech-Carbó, A.; Corma, A. Nanolayered Cobalt–Molybdenum Sulfides as Highly Chemo- and Regioselective Catalysts for the Hydrogenation of Quinoline Derivatives. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4545–4557.

(100) Bauer, C.; Müller, F.; Keskin, S.; Zobel, M.; Kempe, R. A Highly Active Cobalt Catalyst for the General and Selective Hydrogenation of Aromatic Heterocycles. *Chem. – A Eur. J.* **2023**, *29* (30).

(101) Bokobza, L.; Bruneel, J.-L.; Couzi, M. Raman Spectroscopic Investigation of Carbon-Based Materials and Their Composites. Comparison between Carbon Nanotubes and Carbon Black. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *590*, 153–159.

(102) Yoon, D.; Cheong, H. Raman Spectroscopy for Characterization of Graphene. In *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 191–214.

(103) Park, O.-K.; Hahm, M. G.; Lee, S.; Joh, H.-I.; Na, S.-I.; Vajtai, R.; Lee, J. H.; Ku, B.-C.; Ajayan, P. M. In Situ Synthesis of Thermochemically Reduced Graphene Oxide Conducting Nanocomposites. *Nano Lett.* **2012**, *12* (4), 1789–1793.

(104) Kuśmierek, K.; Świątkowski, A.; Skrzypczyńska, K.; Dąbek, L. Adsorptive and Electrochemical Properties of Carbon Nanotubes, Activated Carbon, and Graphene Oxide with Relatively Similar Specific Surface Area. *Materials (Basel).* **2021**, *14* (3), 496.

(105) Zhang, J.; Mou, Y.; Suo, W.; Yang, S.; Shen, J.; Xu, H.; Zeng, Z.; Zhang, R.; Liang, Z.; Wang, Y.; et al. Single-Atomic Co-N-C Sites Anchored on Helical Carbonaceous Nanotubes for the Oxygen Reduction Reaction. *Adv. Funct. Mater.* **2025**, *35* (12).

(106) Su, C.-C.; Lu, M.-C.; Wang, S.-L.; Huang, Y.-H. Ruthenium Immobilized on

Al2O3 Pellets as a Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis and Methanolysis of Sodium Borohydride. *RSC Adv.* **2012**, *2* (5), 2073.

(107) Yang, H.; Goldbach, A.; Shen, W. Acetone Hydrogenation over Face-Centered Cubic and Hexagonal Close-Packed Cobalt. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *51*, 1360–1372.

(108) Mu, J.; Perlmutter, D. D. Thermal Decomposition of Carbonates, Carboxylates, Oxalates, Acetates, Formates, and Hydroxides. *Thermochim. Acta* **1981**, *49* (2–3), 207–218.

(109) Mohamed, M. A.; Galwey, A. K.; Halawy, S. A. A Comparative Study of the Thermal Reactivities of Some Transition Metal Oxalates in Selected Atmospheres. *Thermochim. Acta* **2005**, *429* (1), 57–72.

(110) Nikumbh, A. K.; Athare, A. E.; Raut, V. B. A Study of the Thermal Decomposition of Cobalt(II) and Nickel(II) Oxalate Dihydrate Using Direct Current Electrical Conductivity Measurements. *Thermochim. Acta* **1991**, *186* (2), 217–233.

(111) SASAKI, S.; FUJINO, K.; TAKÉUCHI, Y. X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of Their Constituent Atoms. *Proc. Japan Acad. Ser. B* **1979**, *55* (2), 43–48.

(112) Cariati, E.; Ugo, R.; Santoro, G.; Tordin, E.; Sorace, L.; Caneschi, A.; Sironi, A.; Macchi, P.; Casati, N. Slow Relaxation of the Magnetization in Non-Linear Optical Active Layered Mixed Metal Oxalate Chains. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (23), 10894–10901.

(113) Vasylenko, I. V.; Kolotilov, S. V.; Kotenko, I. E.; Gavrilenko, K. S.; Tuna, F.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P.; Pavlishchuk, V. V. Magnetic Properties of Nanosized γ-Fe2O3 and α-(Fe2/3Cr1/3)2O3, Prepared by Thermal Decomposition of Heterometallic Single-Molecular Precursor. *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324* (4), 595–601.

(114) Гавриленко, К. С.; Миронюк, Т. В.; Ильин, В. Г.; Орлик, С. Н.; Павлищук, В. В. Подход «от Гетероядерного Комплекса – к Сложному Оксиду» в

Синтезе Наноразмерных Ферритов $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (M = Mn, Co, Ni) Co Структурой Шпинели и Их Каталитические Свойства. *Theor. Experim. Chem.* **2002**, *35* (2), 110–115.

(115) de la Peña O′Shea, V. A.; de la Piscina, P. R.; Homs, N.; Aromí, G.; Fierro, J. L. G. Development of Hexagonal Closed-Packed Cobalt Nanoparticles Stable at High Temperature. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (23), 5637–5643.

(116) Jagadeesh, R. V.; Surkus, A.-E.; Junge, H.; Pohl, M.-M.; Radnik, J.; Rabeah, J.; Huan, H.; Schünemann, V.; Brückner, A.; Beller, M. Nanoscale Fe 2 O 3 -Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines. *Science (80-.).* **2013**, *342* (6162), 1073–1076.

(117) Bychko, I. B. Catalytic Properties of Carbon Nanomaterials in Hydrogenation Processes of Organic Compounds: A Review. *Theor. Exp. Chem.* **2024**, *60* (4), 227–252.

(118) Bychko, I. B.; Kurys, Y. I.; Pariiska, O. O.; Didenko, O. Z.; Mazur, D. O.; Strizhak, P. E.; Koshechko, V. G.; Pohodenko, V. D. The Catalytic Activity of Polyaniline In Hydrogenation Reactions with Molecular Hydrogen. *Chempluschem* **2025**, *90* (4).

(119) Kurys, Y. I.; Bychko, I. B.; Pariiska, O. O.; Didenko, O. Z.; Mazur, D. O.; Strizhak, P. E.; Koshechko, V. G.; Pokhodenko, V. D. Carbonized Polyaniline as a Catalyst for Hydrogenation with Molecular Hydrogen of Organic Substrates with C=C Double Bond and Nitro Group. *Theor. Exp. Chem.* **2023**, *59* (3), 193–199.

(120) S.A. Rahmana.; M.Z. Othmanb.; P.W. May.; Raman and Photoluminescence Spectroscopy of Nanocrystalline Diamond Films grown by Hot Filament CVD. *Advanced Materials Research* Vol. 501, **2012**, 271-275.

(121) A. C. Ferrari.; J. Robertson.;. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev. B, Vol. 64.* **2001**,

(122) Guo, Q.; Mao, J.; Li, S.; Yin, J.; Lv, Y.; Zhou, J.; Cobalt–Graphene Catalyst for Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Cyclohexanol. *Nanomaterials* **2022**, 12, 3388

(123) Determination of metal dispersion rate for metal supported catalyst by titration

pulse chemisorption measurement // www.microtrac.com

(124)Arabadzhy,M.I.; Pashkevych,V.P.; Pariiska, O.O.;Melnychenko,O.V.;Buryanov,V.V.; Subotin, V.V.; Vashchenko, B.V.; Ostapchuk,E.M.; Frolov, A.I.; Gavrilenko, K.S.; et al. The Influence of Electron Beam Irradiation on the Performance of Hydrogenation Catalysts Containing Co and Carboneous Particles onSilica. *Chemistry* **2025**, 7, 26.

(125)Арабаджи, М.І.; Фролов, А.І.; Алексєєв, С.О.; Остапчук, Є.М.; Бур'янов, В.В.; Колотілов С.В. Гідрування заміщених хінолінів на кобальт-борвмісних каталізаторах. *Теорет. експерим. хімія*, **2025**, 61 (4), 240–246.

(126) М. І. Арабаджи, С. В. Гринь, А. С. Потурай, А. І. Фролов, С. О. Алексєєв, Є. М. Остапчук, В. В. Бур'янов, С. В. Колотілов. Вплив фазового складу і морфології наночастинок кобальту на процес каталітичного гідрування хіноліну. *Теорет. експерим. хімія* **2025**, 61 (5), 308–315.

(127) Arabadzhy M. I., Kotenko I. E., Yaremov P. S., Mazur D. O., Kolotilov S. V. Catalytic hydrogenation of quinoline in the presence of carbonaceous material obtained by pyrolysis of a cobalt complex with 1,2-diaminobenzene. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* **2026**. No. 1. P. 32–39.

(128) Спосіб одержання бромвмісних 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів. Арабаджи М. І., Пашкевич В. П., Парійська О. О., Фролов А. І., Остапчук Є. М., Рябухін С. В., Волочнюк Д. М., Колотілов С. В., Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. МПК A61K31/00. № u202501235, заявл. 21.03.2025, патент на корисну модель № 162397, зареєстр. 25.03.2026, опубл. 25.03.2026, бюл. № 12/2026.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті в іноземних фахових періодичних виданнях за темою дисертації

1. Arabadzhy, M. I.; Pashkevych, V. P.; Pariiska, O. O.; Melnychenko, O. V.; Buryanov, V. V.; Subotin, V. V.; Vashchenko, B. V.; Ostapchuk, E. M.; Frolov, A. I.; Gavrilenko, K. S.; Serhiy V. Ryabukhin.; Dmytro M. Volochnyuk.; Sergey V. Kolotilov.; The Influence of Electron Beam Irradiation on the Performance of Hydrogenation Catalysts Containing Co and Carboneous Particles on Silica. *Chemistry* **2025**, *7* (1), 26.

Особистий внесок здобувача: аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробка експериментальних даних, написання статті.

Статті в державних фахових періодичних виданнях за темою дисертації

2. М. І. Арабаджи, А. І. Фролов, С. О. Алексєєв, Є. М. Остапчук, В. В. Бур'янов, С. В. Колотілов. Гідрування заміщених хінолінів на кобальт-борвмісних каталізаторах. *Теорет. експерим. хімія*, **2025**, 61 (4), 240–246.

Особистий внесок здобувача: аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробка експериментальних даних, написання статті.

3. М. І. Арабаджи, С. В. Гринь, А. С. Потурай, А. І. Фролов, С. О. Алексєєв, Є. М. Остапчук, В. В. Бур'янов, С. В. Колотілов. Вплив фазового складу і морфології наночастинок кобальту на процес каталітичного гідрування хіноліну. *Теорет. експерим. хімія* **2025**, 61 (5), 308–315.

Особистий внесок здобувача: аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробка експериментальних даних, написання статті.

4. Arabadzhy M. I., Kotenko I. E., Yaremov P. S., Mazur D. O., Kolotilov S. V. Catalytic hydrogenation of quinoline in the presence of carbonaceous material obtained by pyrolysis of a cobalt complex with 1,2-diaminobenzene. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* **2026**. No. 1. P. 32–39.

Особистий внесок здобувача: аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробка експериментальних даних, написання статті.

Патент України на корисну модель:

Спосіб одержання бромвмісних 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів. Арабаджи М. І., Пашкевич В. П., Парійська О. О., Фролов А. І., Остапчук Є. М., Рябухін С. В., Волочнюк Д. М., Колотілов С. В., Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. МПК A61K31/00. № u202501235, заявл. 21.03.2025, патент на корисну модель № 162397, зареєстр. 25.03.2026, опубл. 25.03.2026, бюл. № 12/2026.

Тези наукових доповідей за темою дисертації:

1. Арабаджи М. І., Пашкевич В. П., Суботін В. В., Парійська О. О., Курмач М. М., Мельниченко О. В., Колотілов С. В. Вплив будови композитів нанорозмірного кобальту на їх каталітичні властивості в процесах гідрування азотвмісних гетероциклічних сполук. *Збірник тез доповідей VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених*. Вінниця, 19–21 березня 2024 р., с.105.

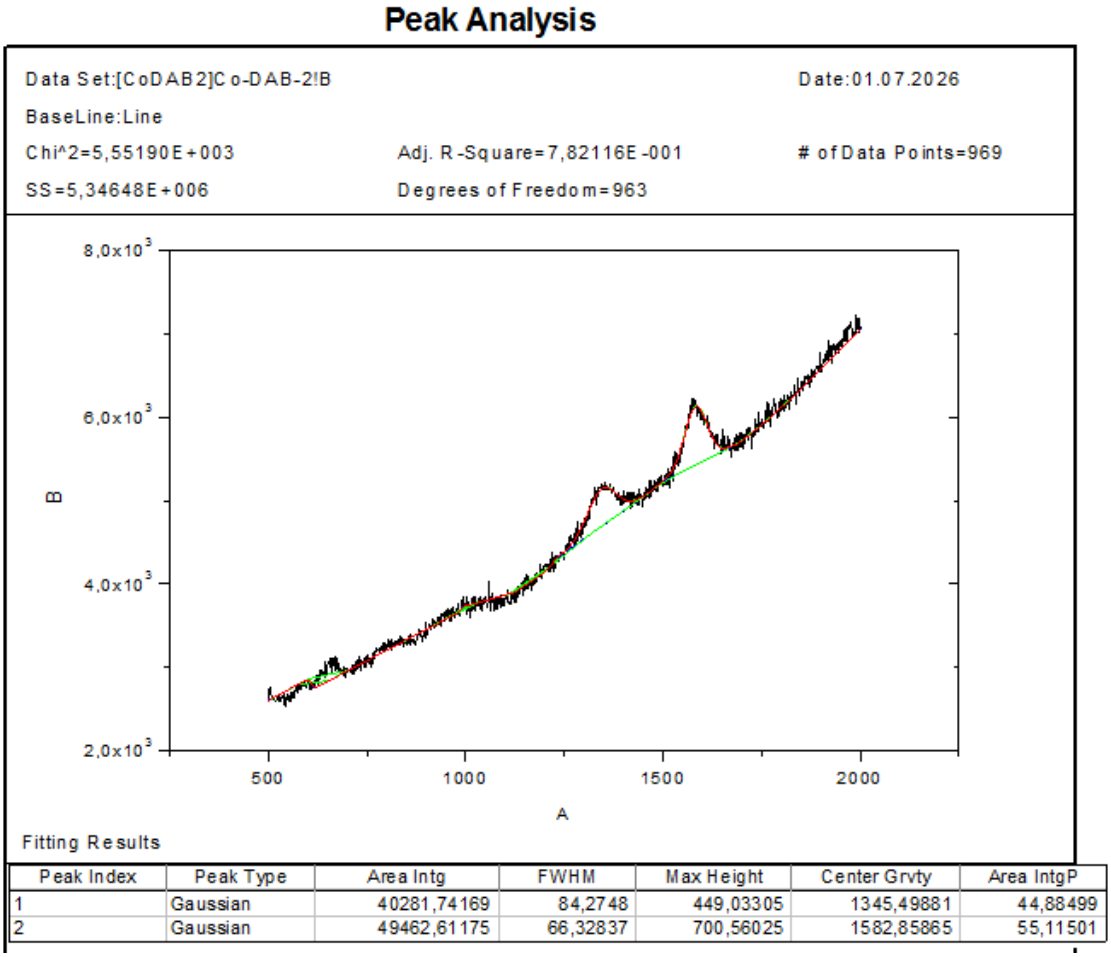
2. Арабаджи М. І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Остапчук Є.М., Парійська О.О., Курмач М.М., Мельниченко О.В., Колотілов С. В., Вплив складу і будови кобальтвмісних композитів на їх каталітичну продуктивність в процесі гідрування хіноліну, *Матеріали XXVI Української конференції з органічної та біоорганічної хімії. Участь у конференції.* Ужгород, 16-20 вересня 2024 р., С. Д-11.
3. Arabadzhy M., Gryn S., Alekseev S., Pashkevych V., Subotin V., Ostapchuk Ye., Melnychenko O., Pariyska O., Kurmach M., Kolotilov S., The influence of composition and structure of cobalt-containing composites on their catalytic productivity in the process of quinoline hydrogenation, *Proceedings of IIIrd international research and practice conference «nanoobjects & nanostructuring» Участь у конференції. (N&N–2024)*, October 7–10, 2024, Lviv, Ukraine, P. 6.
4. Арабаджи М. І., Пашкевич В. П., Суботін В. В., Остапчук Є. М., Парійська О. О., Курмач М. М., Мельниченко О. В., Колотілов С.В. Вплив складу і будови кобальтвмісних композитів на їх продуктивність в процесі гідрування органічних сполук, *Збірник наукових праць XX наукової конференції «Львівські Хімічні Читання». Участь у конференції. – 2025"*, 2–4 червня 2025 р., Львів, Україна, С. У47
5. Арабаджи М. І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Остапчук Є.М., Парійська О.О., Курмач М.М., Мельниченко О.В., Колотілов С. В. Вплив складу і будови кобальтвмісних каталізаторів на їх продуктивність в процесі гідрування хіноліну. *XV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць.* Харків 7–10 жовтня 2025 р., с.64.
6. Арабаджи М. І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Остапчук Є.М., Парійська О.О. Вплив складу і будови кобальтвмісних композитів на їх каталітичну продуктивність в процесі гідрування хіноліну. *Збірник тез конференції «Об'єднана наукова конференція Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України». Участь у конференції.* Київ, 30 квітня–2 травня 2024 р., с.5.

7. Арабаджи М. І., Пашкевич В.П., Суботін В.В., Парійська О.О., Курмач М.М., Мельниченко О.В., Колотілов С. В., Гринь С.В., Алєксєєв С.О. Каталітичні властивості кобальт-вуглецевих матеріалів в процесах гідрування ненасичених органічних сполук. *Збірник тез конференції «Об'єднана наукова конференція Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевсього НАН України». Участь у конференції.* Київ, 5-7 травня 2026 р.

ДОДАТОК Б

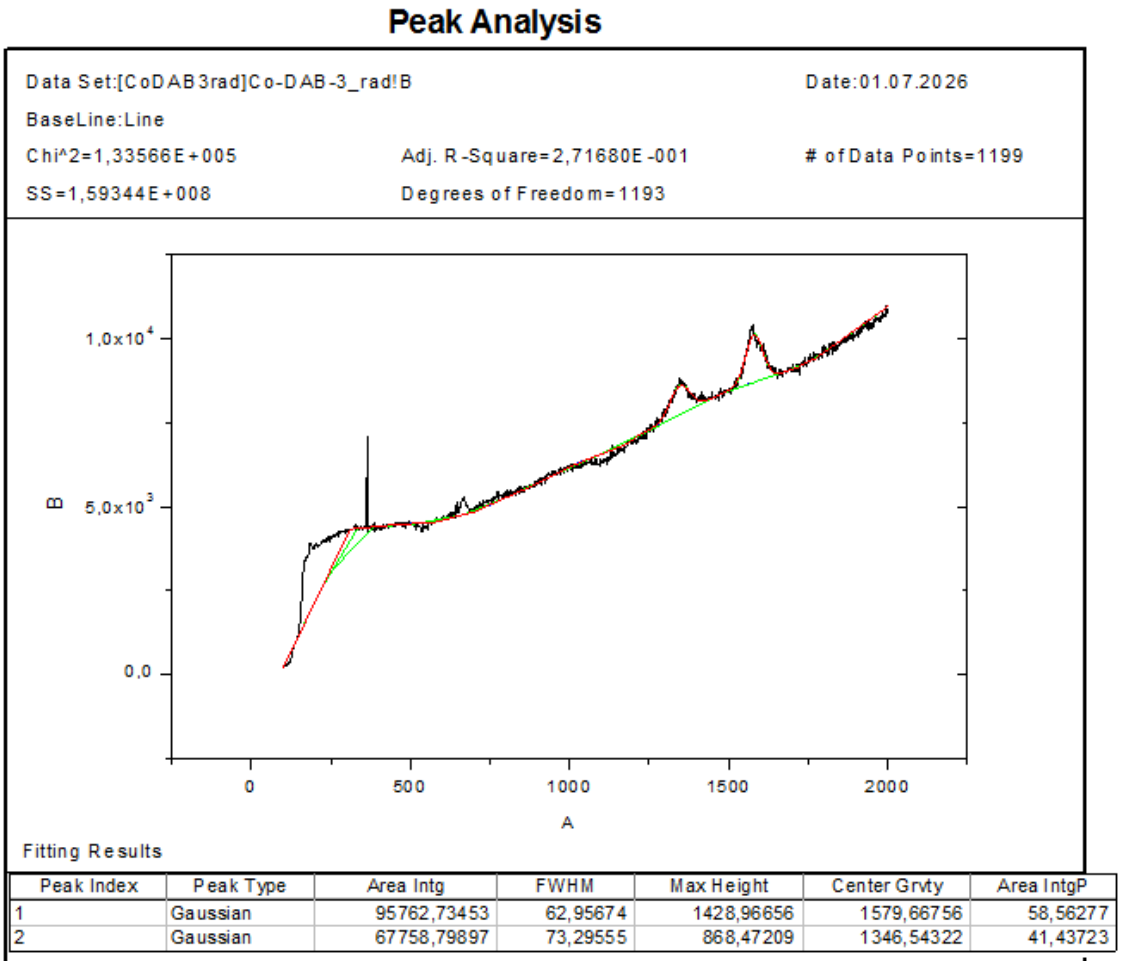
ДОДАТКОВІ ДОПОМІЖНІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Урахування базової лінії і деконволюція спектрів Рамана зразків Co-C/SiO_2, до і після опромінення.



Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Gaussian	40281,74169	84,2748	449,03305	1345,49881	44,88499
2	Gaussian	49462,61175	66,32837	700,56025	1582,85865	55,11501

Рис. Б1. Спектр Рамана зразка Co-C/SiO_2 до опромінення.



Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Gaussian	95762,73453	62,95674	1428,96656	1579,66756	58,56277
2	Gaussian	67758,79897	73,29555	868,47209	1346,54322	41,43723

Рис. Б2. Спектр Рамана зразка Co-C/SiO_2 після опромінення.

Оксид графену для контрольних експериментів з опромінення. Оксид графену отримували рідиннофазною ексфоліацією розшаровуванням оксиду графіту у водній суспензії під дією ультразвуку; оксид графіту синтезували модифікованим методом Хаммерса [1]. Перед опроміненням суспензії наносили на скляні пластинки, висушували на повітрі. Пластинки опромінювали електронами (2,3 МеВ; 324 кГр). Плівки видимих змін не зазнавали, однак скляні підкладки набували жовтуватого відтінку та втрачали прозорість.

Додатково було проведене опромінення електронним пучком тонких плівок оксиду графену, спеціально підготовлених і нанесених на скло (Рис. Б3). Попри те, що різні методи приготування оксиду графену приводили до формування плівок із різними значеннями I_D/I_G у межах від 1,70 до 1,19, подальше опромінення приводило до зменшення цього параметра (Табл. Б1). Так можна зробити висновок, що опромінення електронним пучком спричиняло «загоєнню» дефектів. Про таке явище раніше повідомлялося в літературних джерелах.[2,3]

Таблиця Б1. Параметр I_D/I_G спектрів Рамана плівок оксиду графену до опромінення швидкими електронами та після

	Положення D-смуги, см$^{-1}$	Положення G-смуги, см$^{-1}$	I_D/I_G
Плівка 1	1327	1575	1,70
Плівка 1*	1328	1588	1,60
Плівка 2	1238	1580	1,24
Плівка 2*	1332	1577	1,18
Плівка 3	1331	1575	1,19
Плівка 3*	1337	1581	1,03

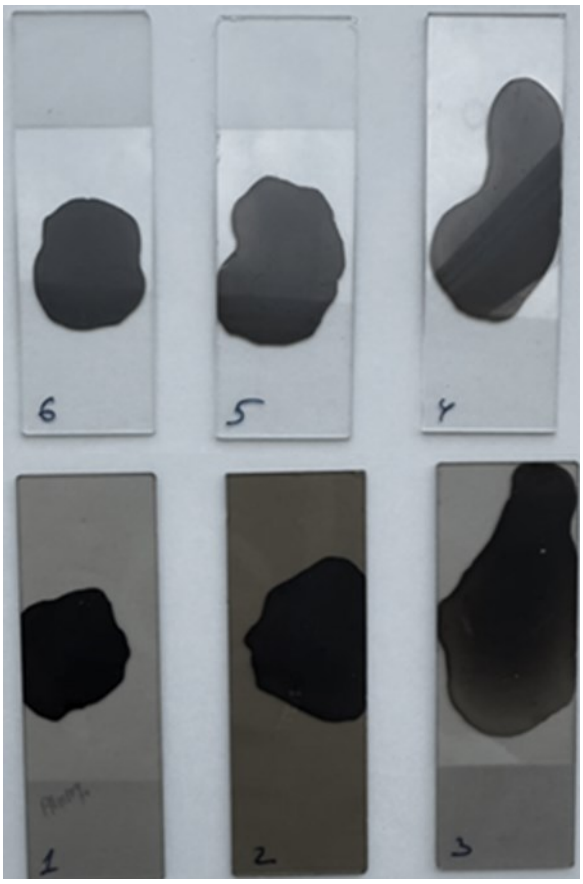


Рис. Б3. Фотозображення плівок оксиду графену до опромінення електронами з енергією 2.3 МеВ (4,5,6) та після цього процесу (1,2,3). Примітно, що зразок, підданий опроміненню, візуально відрізняється від вихідного, хоча для виготовлення обох було використано однакову суспензію оксиду графену.

Зменшення вмісту дефектів (sp^3-гідбридизованого вуглецю) у зразках оксиду графену, опромінених електронним пучком, імовірно зумовлене взаємодією активованого вуглецьвмісного матеріалу з атмосферною вологою або киснем, що могло приводити до заповнення вакансій атомами кисню (зокрема завдяки утворенню епоксидів усередині шару або OH-груп на краях вуглецьвмісних шарів). Причиною зменшення кількості дефектів також може бути усунення дефектів унаслідок окиснення найбільш реакційноздатних груп вуглецю (локалізованих у дефектах) з утворенням CO.[4] За отриманими результатами аналізу спектрів Рамана зразок Co-C/SiO_2* відрізняється від Co-C/SiO_2 менш дефектним вуглецьвмісним компонентом. Примітно, що спектри

Рамана обох зразків містять смуги, віднесені до CoO, отже, змін в оксидах кобальту цим методом виявити не вдалося.

Спектри Рамана плівок оксиду графену до опромінення та після

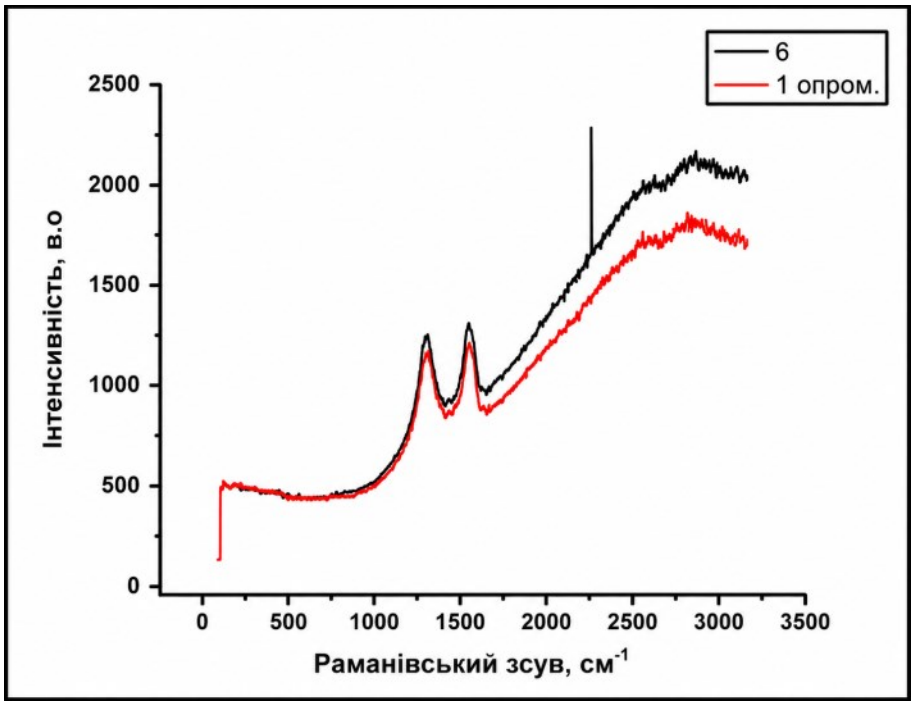


Рис. Б4. Спектр Рамана плівок оксиду (1 та 6) графену до опромінення та після

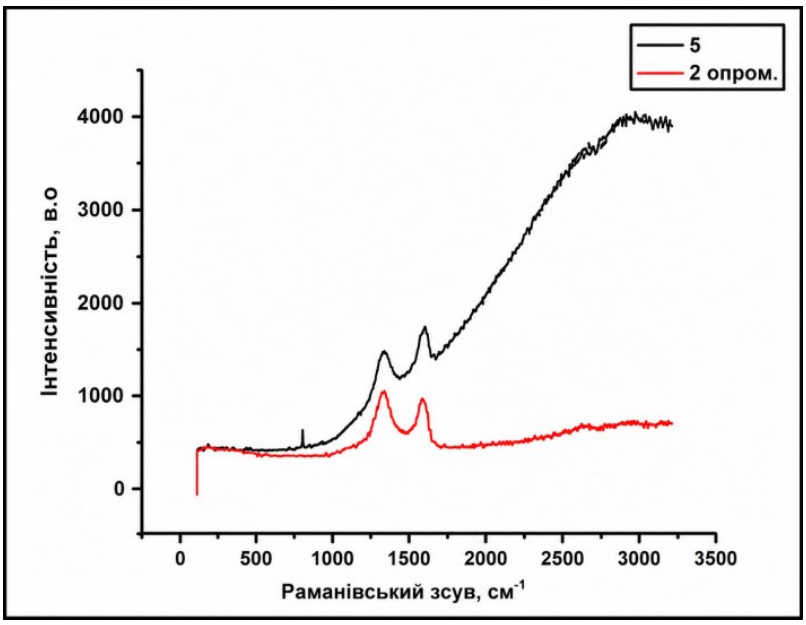


Рис. Б5. Спектр Рамана плівок оксиду (2 та 5) графену до опромінення та після

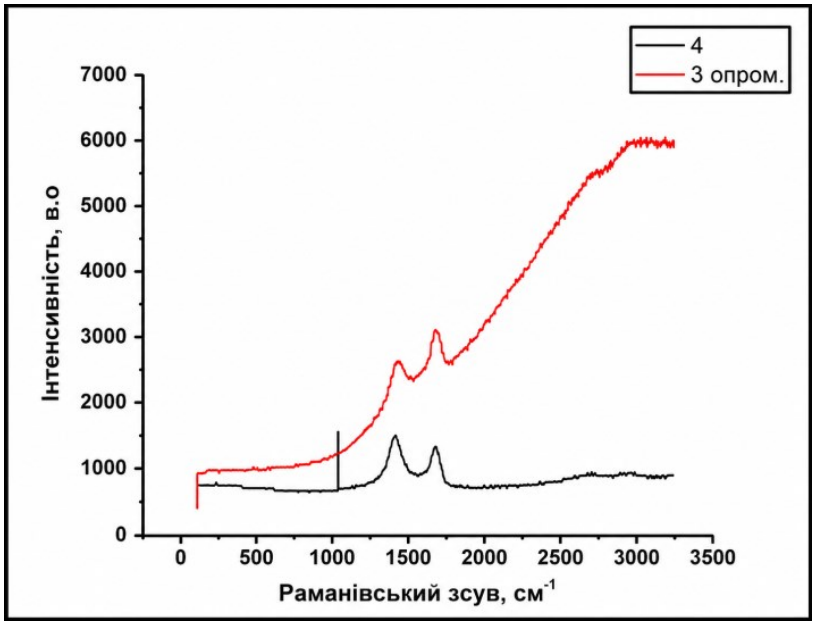


Рис. Б6. Спектр Рамана плівок оксиду (3 та 4) графену до опромінення та після

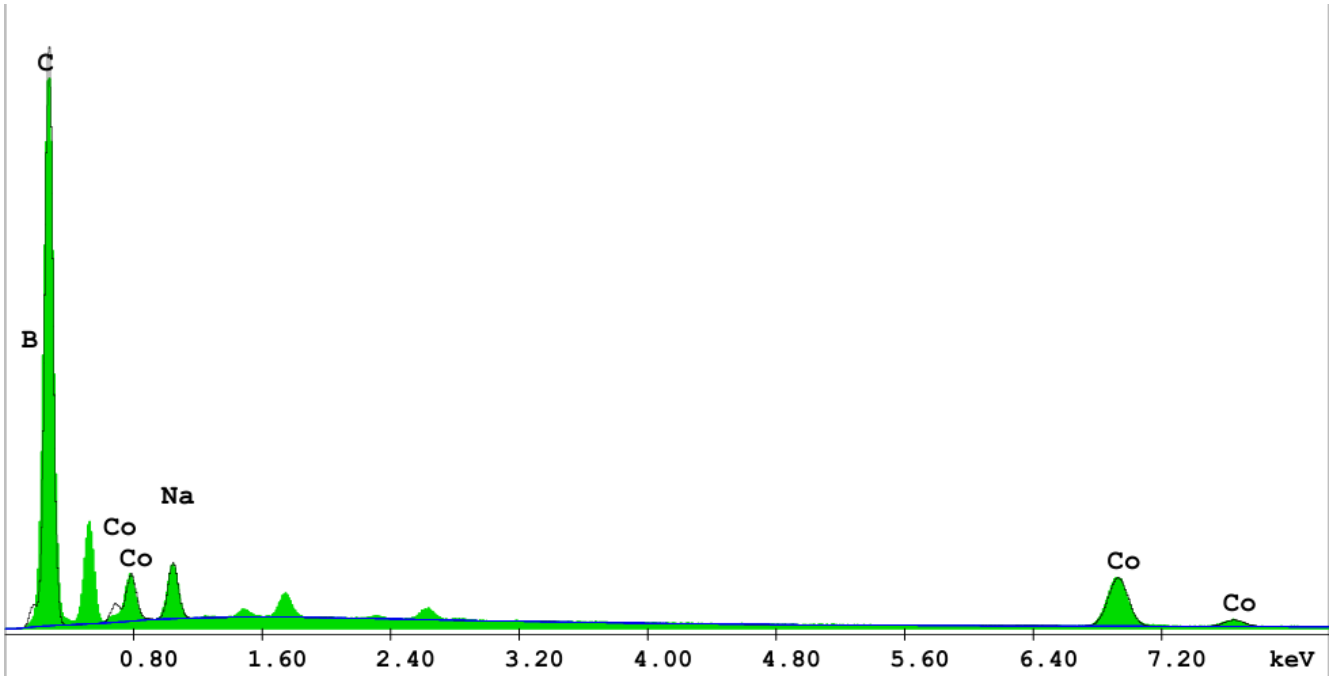


Рис. Б7. ЕДС зразків, отриманих відновленням солі Co(II) борогідридом натрію у присутності Аеросилу А300

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ДОДАТКУ Б

(1) Méndez-Lozano, N.; Pérez-Reynoso, F.; González-Gutiérrez, C. Eco-Friendly Approach for Graphene Oxide Synthesis by Modified Hummers Method. *Materials* **2022**, 15, 7228.

(2) Abou Zeid, S.; Bencherif, S.; Ghasemi, R.; Gogoi, R.; Chouli, Y.; Gervais, M.; Dragoe, D.; Ghilane, J.; Siril, P. F.; Remita, S. Radiation Induced Reduction of Graphene Oxide: A Dose Effect Study. *New J. Chem.* **2024**, *48* (11), 4749–4764.

(3) Bhattacharya, S.; Das, P. Synthesis of Reduced Graphene Oxide Using Gamma Radiation and Its Application for Treatment of Bisphenol a Present in Solution: Batch and Optimisation Using Response Surface Methodology. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2025**, *105* (7), 1521–1541.

(4) Xu, M.; Fujita, D.; Hanagata, N. Monitoring Electron-Beam Irradiation Effects on Graphenes by Temporal Auger Electron Spectroscopy. *Nanotechnology* **2010**, *21* (26), 265705.