

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації

аспірантки відділу фізико-неорганічної хімії Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України Терещенко Анастасії Володимирівни на тему "Каталітичні властивості систем на основі 2D MoS₂ в процесах гідрування хіноліну і його галогенопохідних", поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

1. Актуальність теми. Процеси каталітичного гідрування азотовмісних гетероциклічних сполук є важливими стадіями синтезу широкого ряду біологічно активних сполук – діючих речовин лікарських засобів, агрохімікатів та інших важливих продуктів тонкого органічного синтезу. Особливе місце серед таких субстратів займають хінолін та його похідні, відновлення яких дозволяє одержувати тетрагідрохіноліни – цінні речовини для синтезу сполук для фармацевтики, зокрема, подібних до природних алкалоїдів. В цьому аспекті значний практичний інтерес становлять галогенозаміщені тетрагідрохіноліни, які завдяки здатності вступати у велику кількість хімічних реакцій за участю атомів галогенів (хлор, бром, йод) використовуються як "будівельні блоки" в органічному синтезі та є попередниками багатьох цінних речовин.

Традиційно для проведення реакцій гідрування застосовують каталізатори на основі металів платинової групи, які характеризуються високою активністю та забезпечують перебіг процесу за відносно м'яких умов. Однак висока вартість таких металів, а також недостатня селективність у реакціях відновлення функціоналізованих субстратів обмежують можливості їх практичного використання. Зокрема, при гідруванні галогенопохідних ароматичних (в тому числі гетероциклічних) сполук в присутності каталізаторів на основі металів як правило відбуваються реакції гідродегалогенування, що призводять до втрати атому галогену – реакційноздатної функціональної групи. У зв'язку з цим актуальною проблемою сучасної фізичної хімії є розробка доступних каталізаторів, що мають високу активність у реакціях гідрування ароматичних сполук при збереженні зв'язків C–Hal.

Особливий інтерес як каталізатори процесів гідрування становлять нанорозмірні частково окиснені форми дисульфиду молібдену, в тому числі оксосульфіди складу MoS_(2-x)O_x, в яких часткове заміщення атомів сірки киснем веде до зміни координаційного оточення атомів молібдену, електронної структури матеріалу, концентрації вакансій та адсорбційних властивостей поверхні. Разом з тим, незважаючи на значний інтерес до дисульфиду молібдену, каталітичні властивості матеріалів, одержаних в різних умовах, залишаються дослідженими недостатньо. Особливо обмеженими є відомості щодо зв'язку між ступенем заміщення сірки киснем, структурною дефектністю MoS₂, його частково окисненої форми, та каталітичними властивостями таких матеріалів

(виходом продуктів та селективністю процесу) в реакціях гідрування азотовмісних гетероциклів і галогенозаміщених похідних, включаючи можливість проведення таких процесів зі збереженням зв'язку C-Hal.

Таким чином, встановлення закономірностей формування нанорозмірного частково окисненого MoS_2 залежно від умов синтезу та з'ясування каталітичних властивостей одержаних матеріалів в процесах гідрування хіноліну і його бромпохідних є актуальною задачею фізичної хімії. Вирішення такої задачі створює підґрунтя для розробки нових каталізаторів, що не містять металів платинової групи, які поєднують можливість проведення процесів гідрування з високим виходом продуктів та високою селективністю щодо збереження галогеновмісних груп.

2. 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 галогеновмісних 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.).

3. Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації одержані такі нові наукові результати.

Встановлено закономірності впливу умов формування нанорозмірного частково окисненого сульфиду молібдену на фазовий склад, будову та морфологію одержаного матеріалу, а саме, показано, що в умовах гідротермального синтезу утворюються рентгеноаморфні системи із домінуванням дефектної 1T-фази та підвищеною концентрацією вакансій сірки, тоді як механохімічна ексfolіація призводить до формування 2H-структур із більш високою щільністю точкових і крайових дефектів.

Виявлено, що використання частково окисненого MoS_2 як каталізатора гідрування бромхінолінів веде до їх селективного відновлення до бромвмісних 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів (результат гідрування гетероциклу на відміну від карбоциклу) із збереженням зв'язку C-Br в карбоциклі, що принципово відрізняє такі системи від каталізаторів на основі металів платинової групи, для яких характерний гідрогеноліз зв'язків C-Hal навіть без перебігу гідрування ненасичених зв'язків C=C. Знайдена відмінність між частково окисленим MoS_2 і металами може пояснюватися різним способом адсорбції субстратів на поверхні таких каталізаторів.

Вперше показано, що при використанні рентгеноаморфних частково окислених MoS_2 із високою часткою 1Т-фази та високим вмістом вакансій сірки як каталізаторів в процесах гідрування досягаються вищі виходи продуктів гідрування хіноліну та бромхінолінів порівняно з кристалічними 2Н-аналогами, що може пояснюватися більш високою концентрацією електронно-ненасичених крайових центрів.

Вперше встановлено, що використання активованого вугілля як носія для частково окисненого MoS_2 призводить до досягнення високих виходів бром-1,2,3,4-тетрагідрохінолінів у реакціях гідрування в присутності такого матеріалу, що може пояснюватися полегшенням доступу субстрату до каталітично активних центрів порівняно з масивним MoS_2 через зміну текстури нанесеної активної фази.

4. Практичне значення результатів дисертації.

Показано, що нанорозмірний частково окиснений дисульфід молібдену є ефективною альтернативою традиційним каталізаторам на основі благородних металів для процесів гідрування хіноліну і заміщених хінолінів. На відміну від каталізаторів на основі металів, використання частково окисненого MoS_2 в процесах гідрування бромвмісних хінолінів забезпечує утворення відповідних 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів, в яких зберігаються зв'язки С-Br в карбоциклі, при досягненні високих виходів цільових продуктів.

Встановлено, що зміна умов одержання MoS_2 (гідротермальний синтез або механохімічна активація) дозволяє цілеспрямовано формувати матеріали з різним співвідношенням фаз (1Т/2Н), ступенем дефектності та вмістом кисню, що може бути використано для керованого одержання матеріалів для різних варіантів використання в каталізі, спінтроніці, техніці.

Встановлено, що використання композитів частково окисненого MoS_2 /активоване вугілля як каталізаторів забезпечує повне перетворення бромхінолінів у відповідні тетрагідробромхіноліни з високою селективністю, що має важливе значення для препаративного синтезу сполук цього класу.

Показано, що рентгеноаморфні наноструктуровані частково окислені MoS_2 із підвищеною часткою дефектної 1Т-фази доцільно використовувати як найбільш активні каталізатори для гідрування хіноліну та галогенозаміщених похідних, тоді як більш структуровані 2Н-вмісні системи можуть застосовуватися у процесах, де потрібна підвищена стабільність роботи каталізатора.

5. Особиста участь автора в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі. Основний об'єм експериментальної роботи, обробка та аналіз отриманих результатів виконано особисто здобувачем. Постановка задачі, вибір об'єктів і методів дослідження, обговорення одержаних результатів і формулювання висновків дисертації проводилось спільно з науковим керівником чл.-кор. НАН України С.В. Колотіловим. Автор висловлює вдячність к. ф.-м. н. М. В. Оленчук (Інститут

фізики НАН України) за проведення досліджень методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та спектроскопії Рамана, співпрацю в обробці й інтерпретації отриманих результатів, допомогу в аналізі даних та цінні консультації під час виконання роботи. Результати досліджень механохімічно синтезованих зразків отримано у співпраці з к.х.н. А. С. Кондратюком. Каталітичні експерименти проведено за участю к.х.н. В. В. Суботіна та В. П. Пашкевича. Дослідження морфології зразків методом ТЕМ виконано спільно з к.т.н. І. Є. Котенко та д.ф.-м.н. Г. І. Довбешко (Інститут фізики НАН України). Дослідження зразків методом рентгенофазового аналізу виконано за співпраці з к.х.н. М. М. Курмачем. Дослідження текстурних характеристик методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту проведено спільно з П. С. Яремовим.

6. Перелік публікацій за темою дисертації із зазначенням особистого внеску здобувача.

За темою дисертації опубліковано 4 статті у фахових журналах (3 статті Q2, 1 стаття Q4) та тези 10 доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, отримано 2 патенти України на корисну модель.

Список публікацій автора

Статті:

1. A.V. Terebilenko, M.V. Olenchuk, D.O. Mazur, A.S. Nikolenko, V. I. Popenko, G. I. Dovbeshko, O. Bezkrivnyi, T. Sabov, B.M. Romanyuk, V.N. Poroshin, S. V. Ryabukhin, D.M. Volochnyuk, S.V. Kolotilov // **Influence of formation temperature on the morphology of MoS₂ and its catalytic properties in the hydrogenation of isomeric bromoquinolines to bromo-1,2,3,4-tetrahydroquinolines**. *Dalton Transactions*. 2025. **54**(35). P. 13057–13070. DOI: 10.1039/D5DT00065C. (SCOPUS, Web of Science)

(Здобувачка здійснила аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробку експериментальних даних, брала участь в написанні статті).

2. А. В. Терєбіленко, М. В. Оленчук, Г. І. Довбешко, І. Є. Котенко, В. П. Пашкевич, С. В. Колотілов // **Вплив складу нанорозмірного MoS_{2-x}O_x на його каталітичні властивості в процесах гідрування бромхінолінів**. *Теоретична та експериментальна хімія*, 2025. Т. 61. № 5. С. 267—275 (SCOPUS, Web of Science)

(Здобувачка здійснила аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробку експериментальних даних, брала участь в написанні статті).

3. O. S. Pylypchuk, V. V. Vainberg, V. N. Poroshin, A. V. Terebilenko, A. S. Nikolenko, V. I. Popenko, A. S. Tolochko, M. V. Olenchuk, O. Bezkrivnyi, G. I. Dovbeshko, T. Sabov, B. M. Romanyuk, S. V. Kolotilov, A. N. Morozovska // **The impact of morphological structure and flexo-chemical strains on the electric**

transport mechanisms in the molybdenum-disulfide-oxide nanoflakes. *Nanotechnology*, 2026. 37 (6). Art. 065202. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ae308e> (SCOPUS, Web of Science)

(Здобувачка здійснила аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробку експериментальних даних, брала участь в написанні статті).

4. **A. V. Terebilenko**, A. S. Kondratyuk, M.V. Olenchuk, P. S. Yaremov, A. M. Zhuchenko, V. V. Buryanov, S. V. Kolotilov // **Catalytic Properties of Mechanochemically Exfoliated MoS₂ in the Hydrogenation of Bromoquinolines. *Surfaces*. 2026. 9 (2). 34. <https://doi.org/10.3390/surfaces9020034> (SCOPUS, Web of Science)**

(Здобувачка здійснила аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробку експериментальних даних, брала участь в написанні статті).

Патенти України на корисну модель:

1. №158676. Спосіб одержання бромвмістних 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів, **А. В. Терєбіленко**, В. В. Суботін, С. В. Рябухін, Д. М. Волочнюк, С. В. Колотілов. Патент України на корисну модель, заявка № u202403922 від 02.08.2024; патент опубліковано 05.03.2025, бюл. № 10/2025;

(Здобувачка здійснила аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробку експериментальних даних, брала участь в написанні заявки).

2. №153720. Спосіб гідрування гетероциклічних сполук з використанням MoS₂ як каталізатора, **А. В. Терєбіленко**, В. В. Суботін, С. В. Рябухін, Д. М. Волочнюк, С. В. Колотілов., Патент України на корисну модель, заявка № u202300736 від 24.02.23.; патент опубліковано 16.08.2023, бюл. № 33/2023

(Здобувачка здійснила аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень та обробку експериментальних даних, брала участь в написанні заявки).

Тези доповідей:

1. **А. В. Терєбіленко**, В. В. Суботін, С. В. Колотілов. Вплив температури одержання дисульфиду молібдену на морфологію та його каталітичні властивості в процесі гідрування хіноліну. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2023): збірник тез доповідей VI Міжнародної (XVI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. Донецький національний університет імені Василя Стуса; Вінниця, 2023. с. 78;

2. **А. В. Терєбіленко**, В. В. Суботін, С. В. Колотілов. Вплив морфології дисульфиду молібдену на його каталітичні властивості в процесі гідрування хіноліну. XIX наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023». – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2023, с.ф.23;

3. **А. В. Теребіленко**, В. В. Суботін, С. В. Колотілов. Нанорозмірний MoS_2 для каталітичного гідрування хіноліну та бромпохідних. Тези доповідей Об'єднаної наукової конференції Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, квітня - 2 травня 2024 року, Київ, с.7-8

4. **A. V. Terebilenko**, V. V. Subotin, S. V. Ryabukhin, D. M. Volochnyuk, S. V. Kolotilov. Effect of nanostructured molybdenum disulfide morphology on selective hydrogenation of halogenated quinolines. 3rd International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring», 2024, Lviv, p.84:

5. **A. V. Terebilenko**, V. V. Subotin, S. V. Ryabukhin, D. M. Volochnyuk, S. V. Kolotilov. Nanosized MoS_2 as catalysts for selective hydrogenation of halogenated quinoline derivatives. ACS spring 2024. – «Many Flavors of Chemistry», 2024 – New Orleans, LA,

6. **А. В. Теребіленко**, В. В. Суботін. Рябукін С.В., Волочнюк Д.М., С. В. Колотілов. Селективне каталітичне гідрування бромхінолінів в присутності дисульфиду молибдену. Матеріали XXVI Української конференції з органічної та біоорганічної хімії. Ужгород, 16-20 вересня 2024, Ужгород, d-64;

7. **А. В. Теребіленко**, І. Є. Котенко, С. В. Колотілов. Вплив умов формування MoS_2 на каталітичні властивості в реакціях гідрування хіноліну та його галогенопохідних. Тези доповідей XV Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, CYS – 2025, 2025 Харків, с.57;

8. **A. Terebilenko**, I. Kotenko, V. Pashkevych, S. Kolotilov. Formation of nanostructured MoS_2 and its catalytic properties in hydrogenation of quinoline and bromoquinolines. IEEE NAP 2025 Conference, September 7–12, 2025, Bratislava, Slovakia, 02ns-2;

9. **А. В. Теребіленко**, І. Є. Котенко, В. П. Пашкевич, С.В. Колотілов. Вплив умов утворення MoS_2 на реакції каталітичного гідрування хіноліну та бромхінолінів. Тези доповідей об'єднаної наукової конференції Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, 2025, Київ, с.15;

10. **А. В. Теребіленко**. Вплив умов одержання нанорозмірного $\text{MoS}_{(2-x)}\text{O}_x$ на каталітичні властивості в процесах гідрування галогенопохідних. Тези доповідей Об'єднаної наукової конференції Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, 2026, Київ, с. 12.

ВВАЖАТИ, що дисертаційна робота Теребіленко А. В. "Каталітичні властивості систем на основі 2D MoS_2 в процесах гідрування хіноліну і його галогенопохідних", яка подана на здобуття ступеня доктора філософії, за своїм науковим рівнем та практичною цінністю, змістом та оформленням повністю відповідає вимогам пп. «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, та відповідає

напряму наукових досліджень Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України зі спеціальності 102 Хімія.

РЕКОМЕНДУВАТИ дисертаційну роботу "Каталітичні властивості систем на основі 2D MoS₂ в процесах гідрування хіноліну і його галогенопохідних", подану Тереміленко Анастасією Володимирівною на здобуття ступеня доктора філософії із спеціальності 102 Хімія, до захисту.

Голова Об'єднаного семінару
Інституту за спеціальностями
02.00.15 «Хімічна кінетика і каталіз»,
02.00.01 «Неорганічна хімія» та
02.00.04 «Фізична хімія» (розділ
«Адсорбція і адсорбенти»)

чл.-кор. НАН України,
д.х.н., професор

Ярослав ЛАМПЕКА

09.07.2026 р.