

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

Зав. кафедри супрамолекулярної хімії

проф. Сергій Вікторович Рябухін

Протокол №\_\_\_\_\_ засідання кафедри

Від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 р.

**ГРАФІТ ЯК КАТАЛІЗАТОР ГІДРУВАННЯ НІТРОАРОМАТИЧНИХ  
СПОЛУК**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра  
студента спеціальності 102 «Хімія»  
ОП «Хімія (високі технології)»  
**Мічуди Артема Ярославовича**

Науковий керівник від кафедри:  
доцент кафедри супрамолекулярної хімії  
к.х.н. **Гринь Світлана Валеріївна**

Робота виконана у відділі каталітичних синтезів на основі одновуглецевих молекул

Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

під керівництвом к.х.н. **Бичка Ігора Богдановича**

Оцінка захисту роботи

\_\_\_\_\_

Київ – 2023 р

## АНОТАЦІЯ

У роботі описана каталітична активність оброблених графітів в реакції гідрування 4-нітротолуену. Наведено синтез досліджуваних каталізаторів та їх характеристика методами ІЧ- та Раман-спектроскопії, виміряна каталітична активність на модельному субстраті. Проведено порівняння отриманих результатів з даними із різних джерел.

**Ключові слова:** Графіт; Безметалеві каталізатори; Каталітичне гідрування нітроароматичних сполук.

## ANNOTATION

The catalytic activity of processed graphites in the reaction of hydrogenation of 4-nitrotoluene is described. The synthesis and characterization by FTIR and Raman-spectroscopy of the studied catalysts are presented, catalytic activity is measured on a model substrate. The obtained results were compared with data from various sources.

**Keywords:** Graphite; Metal-free catalysts; Catalytic hydrogenation of nitroaromatic compounds.

## ЗМІСТ

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП.....                                                                            | 4  |
| ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....                                                                 | 6  |
| 1.1 Існуючі каталітичні процеси гідрування.....                                       | 6  |
| 1.2 Безметалеві каталізатори гетерогенного гідрування.....                            | 7  |
| 1.3 Отримання безметалевих гетерогенних каталізаторів.....                            | 9  |
| 1.4 Функціоналізація графіту.....                                                     | 10 |
| ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....                                                          | 11 |
| 2.1 Характеризація та каталітична активність досліджуваних зразків каталізаторів..... | 11 |
| ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....                                                         | 22 |
| ВИСНОВКИ.....                                                                         | 25 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....                                                   | 26 |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Ароматичні аміни є важливими продуктами хімічної промисловості. Такі сполуки як анілін, фенилендіаміни, 1-нафтилмін, амінофеноли та багато інших широко використовуються в виробництві полімерів, пестицидів, антиоксидантів, лікарських препаратів, барвників, продуктів лако-фарбової промисловості тощо.

N

**Рис. 1.** Принципова схема отримання ароматичних амінів на прикладі відновлення нітробензену.

Каталітичне гідрування є основним методом промислового отримання ароматичних амінів. Наразі, каталізаторами, що знайшли найширше застосування, є перехідні метали, що нанесені на носій.

Особливо варто відмітити паладій та платину, які проявляють високу каталітичну активність в реакціях гідрування, але при цьому є дорогими та дефіцитними. Через вище описані фактори, дослідження неметалічних каталізаторів гідрування нітроароматичних сполук предствалєє великий науковий інтерес.

**Мета дослідження.** Метою цієї роботи є демонстрація каталітичної активності графіту в реакціях гідрування нітроароматичних сполук та впливу обробки на каталітичну активність зразків.

У роботі представлено методи одержання таких каталізаторів, дослідження їх активності в модельній реакції гідрування та їх характеристизація методами ІЧ- та Раман-спектроскопії.

**Особистий внесок здобувача.** Систематизація літературних даних; експериментальна робота, пов'язана з синтезом зразків та дослідженням їх каталітичної активності; оформлення результатів. Постановка завдання та обговорення результатів проводились разом з науковим керівником, к.х.н. Бичком Ігорем Богдановичем.

**Структура та обсяг роботи.** Дипломна робота викладена на 30 сторінках. Перший розділ являє собою огляд літератури по тематиці дослідження. Другий розділ присвячений обговоренню результатів дослідження. У третьому розділі описана експериментальна частина роботи.

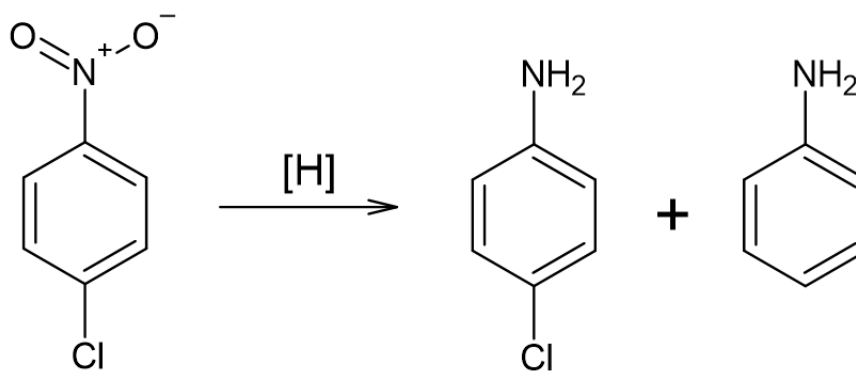
## ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1 Існуючі каталітичні процеси гідрування.

Існуючі процеси гідрування є гетерогенно-каталітичними процесами. Наразі ароматичні аміни отримують переважно каталітичним гідруванням нітроароматичних сполук в газовій або рідкій фазі на металовмісних гетерогенних каталізаторах. Як приклад можна навести нітрування похідних нітробензену – одного з наймасовіших представників таких процесів. Процес гідрування нітробензену Бауер в паровій фазі відбувається за температур 250-350°C та тиску 1-7 бар на каталізаторі з вмістом паладію в 1,5-4 % на вугіллі та 0,1-2 % свинцю для зменшення швидкості гідрування ароматичних С-С зв'язків. [1-6] Альтернативно, можна привести як приклад процес BASF: гідрування ведеться за температури 250-300°C та 4-10 бар тиску, каталізатором виступає 15 % міді на діоксиді кремнію з добавками Хрому, Цинку та Барію. [41][42]

Подібні процеси є загальними для отримання таких амінів як анілін, толуїдини та фенилендіаміни. [7][8][9]

Основною проблемою гідрування хлорпохідних нітроароматичних сполук на розповсюджених паладієвих та платинових каталізаторах є розрив зв'язку С-Cl. [10]



**Рис. 2.** Принципова схема гідрування 4-нітрохлорбензену.

Перші спроби інгібувати реакцію дегалогенування полягали у використанні основ, наприклад оксиду магнію [11] та морфоліну [12], що дозволило знизити протікання реакції дегалогенування до 0,5-2 %. [13]

Існує кілька методів вирішення цієї проблеми, зокрема використання нікелевих [14] та рутенієвих [15] каталізаторів, а також безметалевих каталізаторів, наприклад вуглецевих наносфер. [16]

Zhang та ін. продемонстрували каталітичні властивості вуглецевих наносфер, отриманих методом гідротермальної карбонізації вуглеводів, наприклад ксилози, в реакції гідрування 2-хлорнітробензену до 2-хлораніліну. Каталізатор проявив 100 % конверсію з високою селективністю за умов: 0,5 г субстрату, 0.05 г каталізатору, 50 мл етанолу, 140°C, 5 МПа водню, 24 години. [16]

## **1.2 Безметалеві каталізатори гетерогенного гідрування.**

Безметалеві каталізатори є цікавими об'єктами дослідження через потенційно меншу ціну, недефіцитні прекурсори та меншу кількість можливих побічних реакцій порівняно із традиційними металовмісними каталізаторами гідрування.

З літератури відомо про каталітичну активність такі матеріалів як графен, оксид графену, відновлений оксид графену, вуглецеві нанотрубки, графітоподібний нітрид карбону, фулерени тощо.

Відновлений оксид графену демонструє активність в реакції гідрування етилену за температур вище 200°C, показуючи високу селективність по етану. Матеріал активувався прожарюванням в атмосфері водню за температури 800°C протягом години. [17] Для аналогічного каталізатору селективність по етилену в реакції гідрування ацетилену складає до 91 %. [18]

Ahmad та інші продемонстрували активність вуглецьвмісних матеріалів, таких як сажа, вуглецеві нанотрубки, оксиду графену, відновленого оксиду графену, в тому числі і допованого Нітрогеном. Допований Нітрогеном показав

найвищу активність при гідруванні багатьох субстратів в середовищі метанолу з добавкою трет-бутоксида калію, а також високу селективність по нітрогрупі при гідруванні сполук зі зв'язками  $C\equiv C$  та  $C=O$ . [19] Крім того, авторами запропоновано радикальний механізм гідрування, наявність радикалу Гідрогену доводили методом з використанням спінової пастки. Також перевіряли стійкість каталізатору в часі, при чому каталізатор почав втрачати активність після 4 циклу.

В роботі [43] каталітичну активність графену в реакціях гідрування пов'язують з присутністю фрустрованих пар Льюїса, які здатні реагувати з молекулярним воднем, розкладаючи його на йони  $H^+$  та  $H^-$ .

Li та ін. показали активність фулеренів  $C_{60}$  та  $C_{70}$  як в фотокаталітичному гідруванні нітроароматичних сполук за тиску водню в 1 бар за кімнатної температури, так і в умовах без опромінення за нагріву до 120-160 градусів за тиску водню 40-50 бар. В фотокаталітичному методі, фулерен  $C_{60}$  показав високу активність та конверсію при вмісті 3,6 масових % в м'яких умовах. [20]

Xiong та ін. досліджували активність вуглецевих нанотрубок в реакції гідрування нітробензену. Зразки показали стійкість протягом 6 каталітичних циклів за умов 170 градусів, 40 бар, без жодного падіння конверсії та селективності по аніліну (60 та 90 % відповідно). [21]

Каталітичні властивості графену, отриманого піролізом альгінату, були досліджені в статті. [22] Зразок проявив каталітичну активність по відношенню не тільки до нітроароматичних сполук, але й до нітроолефінів та подвійних зв'язків  $C=C$ . В той самий час, відновлений оксид графену не показав активності.

Каталітичні властивості графіту в реакціях гідрування ароматичних нітросполук досі не описані в літературі.



### 1.3 Отримання безметалевих гетерогенних каталізаторів.

Основна проблема дослідження таких матеріалів, як графен, оксид графену, вуглецеві нанотрубки тощо, полягає в тому, що їх отримання та виділення є непростими.

Для графену відомо багато методів отримання:

- сонохімічна обробка графіту в середовищі висококиплячого розчиннику; [44]
- подрібнення графіту з інтеркалюючими агентами, наприклад з меламіном; [45]
- нарощування з газової фази на поверхні металу, наприклад з метану на поверхні міді; [46]
- піроліз оксиду графену за високих температур; [47]

Всі вони дають матеріали з різними властивостями та функціональним складом.

Для отримання оксиду графену існує дві основні методики, що наразі застосовуються - окиснення графіту по методу Броуді або Тура. Ці методи дають матеріали, різні за зовнішнім виглядом та властивостями. В методі Броуді окиснення графіту проводиться за температури 60°C в калій хлоратом в розчині нітратної кислоти протягом кількох діб. За методом Тура, графіт окиснюють калій перманганатом в суміші концентрованих сульфатної, нітратної та фосфатної кислот за температури 50°C протягом 12 годин, після чого виливають реакційну суміш на лід та додають 30 % гідроген пероксид для відновлення Мангану (IV) в Манган (II). Після цього дисперсію оксиду графену очищають діалізом або центрифугуванням з відмиванням дистильованою водою. [48]

Вуглецеві нанотрубки отримують здебільшого вирощуванням з газової фази на поверхні каталізаторів, наприклад продуванням етилену через нікель-кальційоксидний каталізатор при 700°C. [49]

Єдиним методом отримання фулеренів, що масштабується, є виділення з фулеритової сажі, що отримується пропусканням дугового розряду через графіт в атмосфері інертного газу, переважно гелію. Після виділення суміші фулеренів

органічним ароматичним розчинником, наприклад хлорбенzenом чи толуеном, їх розділяють хроматографією та для кінцевої очистки сублімують в вакуумі. [50] Це робить фулерени недешевими речовинами з середньою ціною 80-150 доларів/грам для фулерену  $C_{60}$ .

Таким чином, графіт має суттєві переваги перед наноматеріалами, зокрема доступність, дешевизну та простоту функціоналізації.

#### **1.4 Функціоналізація графіту.**

Відомими методами функціоналізації графіту є взаємодія графіту з кислотами, лугами та окисно-відновними системами.

Одним з найбільш досліджених методів обробки є обробка азотною кислотою. Існують методи обробки для м'якого [23] та жорсткого окиснення [24], а також для окиснювальної деструкції, основним продуктом якої є вуглекислий газ та меллітова кислота, а також погано описані нейтральні продукти окиснення. [25][26][27]

Нагрівання з гідразином в водних розчинах є одним з класичних методів отримання відновленого оксиду графену з оксиду графену. [28][29][30] Механічне перемелювання графіту в млині не лише зменшує розмір кристалітів, але також сприяє окисненню та частковій функціоналізації Нітрогеном. [31]

Обробка графіту та ультразвуком є поширеним методом отримання колоїдних розчинів графену. [32] Крім ексfolіації, за такої обробки відбувається окиснення матеріалу, а також його допування. [33] При цьому матеріал допується атомами Нітрогену та позбується реакційноздатних функціональних груп. [34]

За нагрівання на повітрі графіт може як функціоналізуватись, так і втрачати функціоналізацію, в залежності від температури та часу обробки, через наявність кисню. [35] В той самий час, хімізм прожарювання графіту в середовищі водню та інертних газів практично не описаний.

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 2.1 Характеризація та каталітична активність досліджуваних зразків каталізаторів.

**Каталітичний експеримент.** Конверсію розраховували за формулою:

$$X = \frac{S_{toluidine}}{S_{nitrotoluene} + S_{toluidine}} * 100 \%,$$

де:

$S_{toluidine}$  – площа піку 4-амінотолуену на хроматограмі,

$S_{nitrotoluene}$  – площа піку 4-нітртолуену на хроматоргамі

| Зразок                             | P(H <sub>2</sub> ), бар | Конверсія, % | V, Г <sub>прод.</sub> /Г <sub>кат.</sub> *ГОД |
|------------------------------------|-------------------------|--------------|-----------------------------------------------|
| -                                  | 51                      | 0            | 0                                             |
| A-Gr-HNO <sub>3</sub>              | 48                      | 0,28         | 0,003                                         |
| A-Gr-N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 50                      | 1,00         | 0,010                                         |
| A-Gr-Ar                            | 49                      | 2,60         | 0,030                                         |
| A-Gr-360                           | 52                      | 6,00         | 0,070                                         |
| US-Gr-24                           | 46                      | 13,00        | 0,150                                         |
| A-Gr-H <sub>2</sub>                | 52                      | 14,80        | 0,170                                         |
| A-Gr-NaOH                          | 48                      | 17,80        | 0,200                                         |
| A-Gr-0                             | 52                      | 23,00        | 0,260                                         |
| A-Gr-Air                           | 50                      | 38,00        | 0,430                                         |

**Таблиця 1.** Результати модельного каталітичного експерименту.

Данні щодо каталітичної активності кожного зі зразків наведені в **Таблиці**

**1.** Дослід без наважки каталізатору показав повну відсутність каталітичної активності в установці. Єдиний зразок, що показав вищу активність, ніж початковий матеріал – A-Gr-Air. Обробка графіту ультразвуком, воднем та

водно-метанольним розчином лугу призвело до незначної втрати каталітичної активності. Тривала механічна обробка в атмосфері повітря та термічна обробка в атмосфері аргону суттєво знизили активність зразків. Нарешті, обробка азотною кислотою та гідрaziном практично прибрала каталітичну активність зразків.

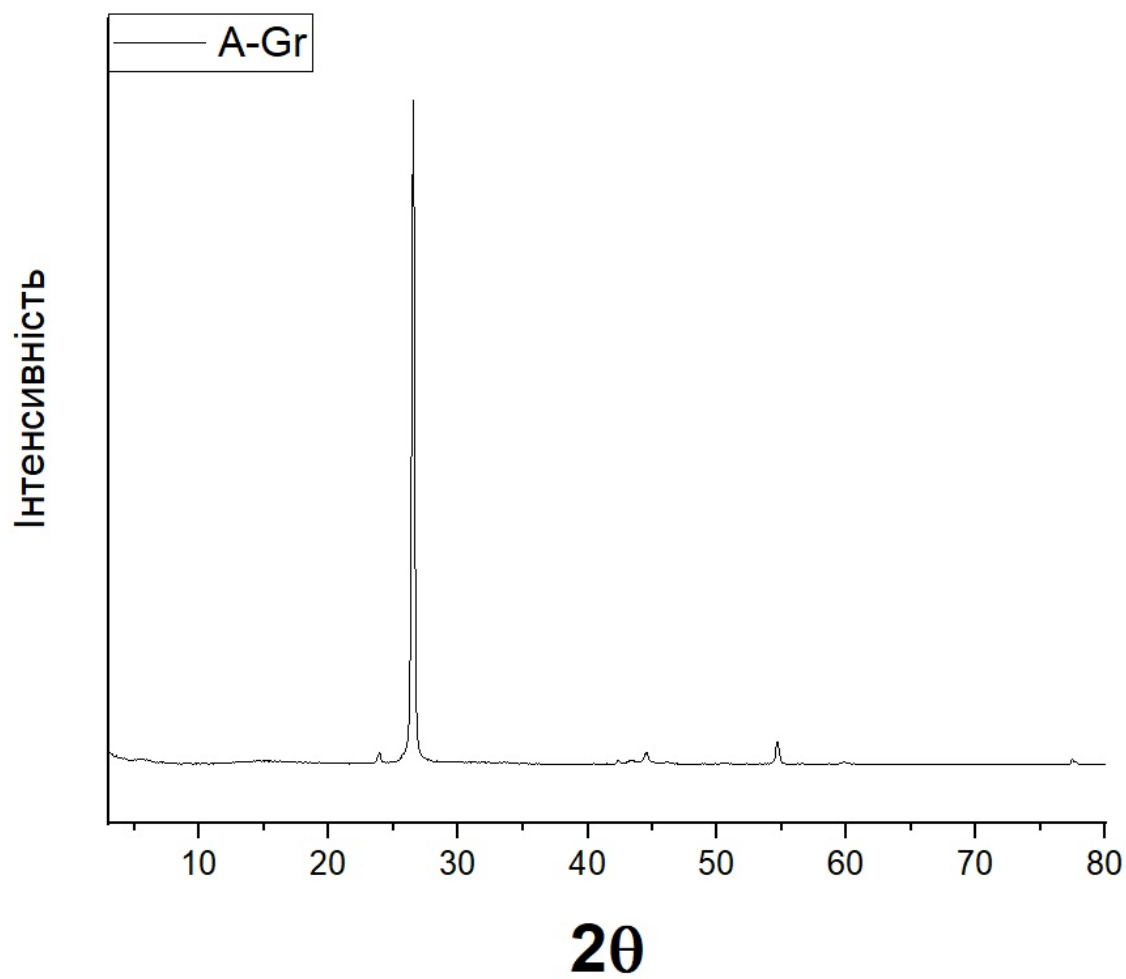
Всі зразки показали 100 % селективність по 4-амінотолуену, який є єдиним продуктом гідрування в даних умовах.

| Зразок          | Субстрат/п                      | $m_{\text{кат.}}$ , мг | $t$ , °C/<br>$T$ , год | $P(\text{H}_2)$ ,<br>бар | Конв.,<br>% | Джерело        |
|-----------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-------------|----------------|
| A-Gr-0          | 4-нітротолуен,<br>0.2 ммоль     | 1                      | 150/24                 | 52                       | 23,0        | [Ця<br>робота] |
| A-Gr-Air        | 4-нітротолуен,<br>0.2 ммоль     | 1                      | 150/24                 | 50                       | 38,0        | [Ця<br>робота] |
| CNS-900         | 2-нітрохлорбензен,<br>3.2 ммоль | 50                     | 140/12                 | 50                       | 51,2        | [16]           |
| NrGO            | 4-нітротолуен,<br>0.5 ммоль     | 20                     | 130/2                  | 15                       | 84,0        | [19]           |
| $\text{C}_{60}$ | Нітробензен,<br>8.1 ммоль       | 36                     | 140/4                  | 50                       | 3,8         | [20]           |
| NOCNTs          | Нітробензен,<br>8.1 ммоль       | 100                    | 170/6                  | 40                       | 60,0        | [21]           |
| Графен          | 4-нітростирен,<br>0.134 ммоль   | 20                     | 160/24                 | 30                       | 16,0        | [22]           |

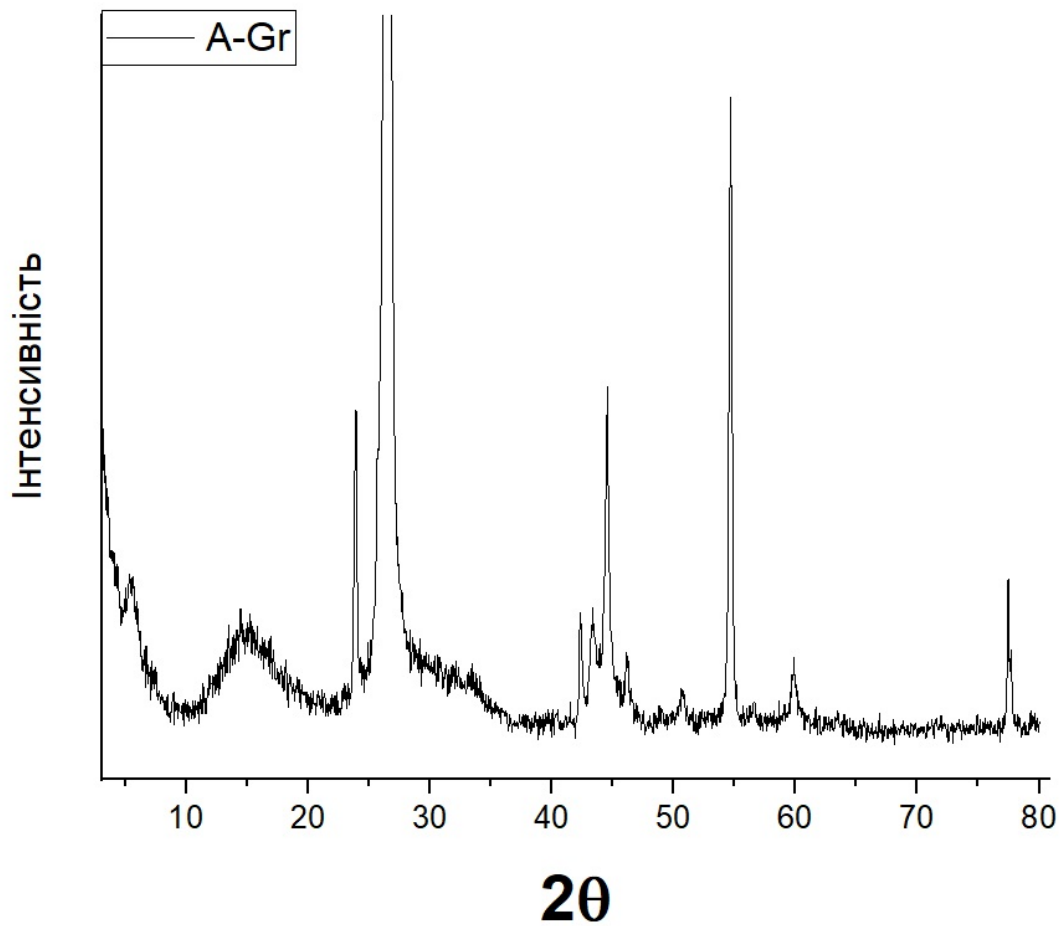
**Таблиця 2.** Порівняння результатів каталітичних експериментів для різних вуглецьвмістних безметалевих каталізаторів гідрування.

В **Таблиці 2** наведене порівняння каталітичних властивостей різних безметалевих каталізаторів: двох найактивніших згідно результатів тестування каталізаторів на основі графіту та літературних даних. Слід зазначити, що єдино правильним порівняння буде лише при тестуванні всіх каталізаторів в модельному експерименті.

**XRD.** Зразок A-Gr показав наступні рефлекси: 14.7; 23.8; 26.5; 42.3; 43.4; 44.5; 46; 50.6; 54.6; 59.8 та 77.5  $2\theta$ , що показано на **Рис. 3-4**.



**Рис. 3.** Дифрактограма графіту А-Gr.



**Рис. 4.** Дифрактограма зразка A-Gr в наближенні для демонстрації малоінтенсивних рефлексів.

Широка смуга з центром в  $14.7\ 2\theta$  свідчить про наявність окиснених ділянок в графенових шарах. [51]

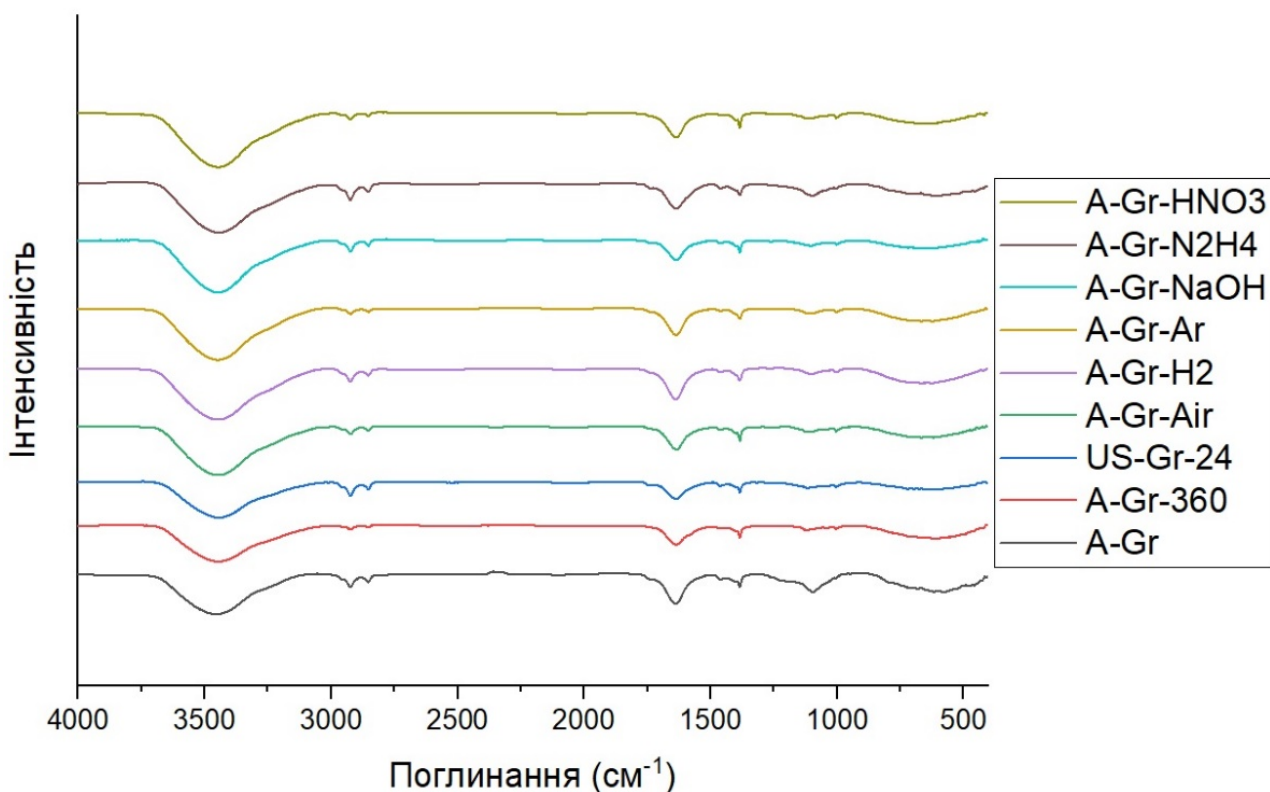
Рефлекси площин графену (002) та (004) проявляються при  $26.5$  та  $54.6\ 2\theta$  відповідно. Група рефлексів при  $40-45\ 2\theta$  відповідає площинам (100) та (101), які асоціюються з 2H та 3R фракціями графіту. [37]

Сигнал  $23.8\ 2\theta$  може бути пов'язаний з (003) сигналом ромбоєдричного графіту. Крім того, в зразку проявлений рефлекс графіту (102) при  $50.6\ 2\theta$ . [37][52]

Походження сигналу  $23.8\ 2\theta$  залишається невідомим. [37]

Дослідження показало, що зразок не містить інтенсивних рефлексів перехідних металів та їх сполук, що означає відсутність або низький вміст домішок.

**ІЧ-спектроскопія.** Всі спектри містять наступні смуги поглинання: 3445, 2960, 2920, 2855, 1740, 1635, 1460, 1400, 1385, 1260, 1110, 1000, 645  $\text{cm}^{-1}$ , що продемонстровано на **Рис. 5**.



**Рис. 5.** Співвідношення ІЧ-спектрів зразків графітів.

Широкий пік 3445  $\text{cm}^{-1}$ , відповідає валентним коливанням гідроксильних груп води, адсорбованої поверхнею, той час як смуга на 1635  $\text{cm}^{-1}$  - деформаційним коливанням. [36][37][38]

Пік при 2960  $\text{cm}^{-1}$  характерний для валентних коливань метилових груп, а піки при 2920 та 2855  $\text{cm}^{-1}$  – для асиметричного та симетричного валентних коливань метиленових груп. [39]

Пік з невеликою інтенсивністю при  $1740\text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксильних групах. [37][40]

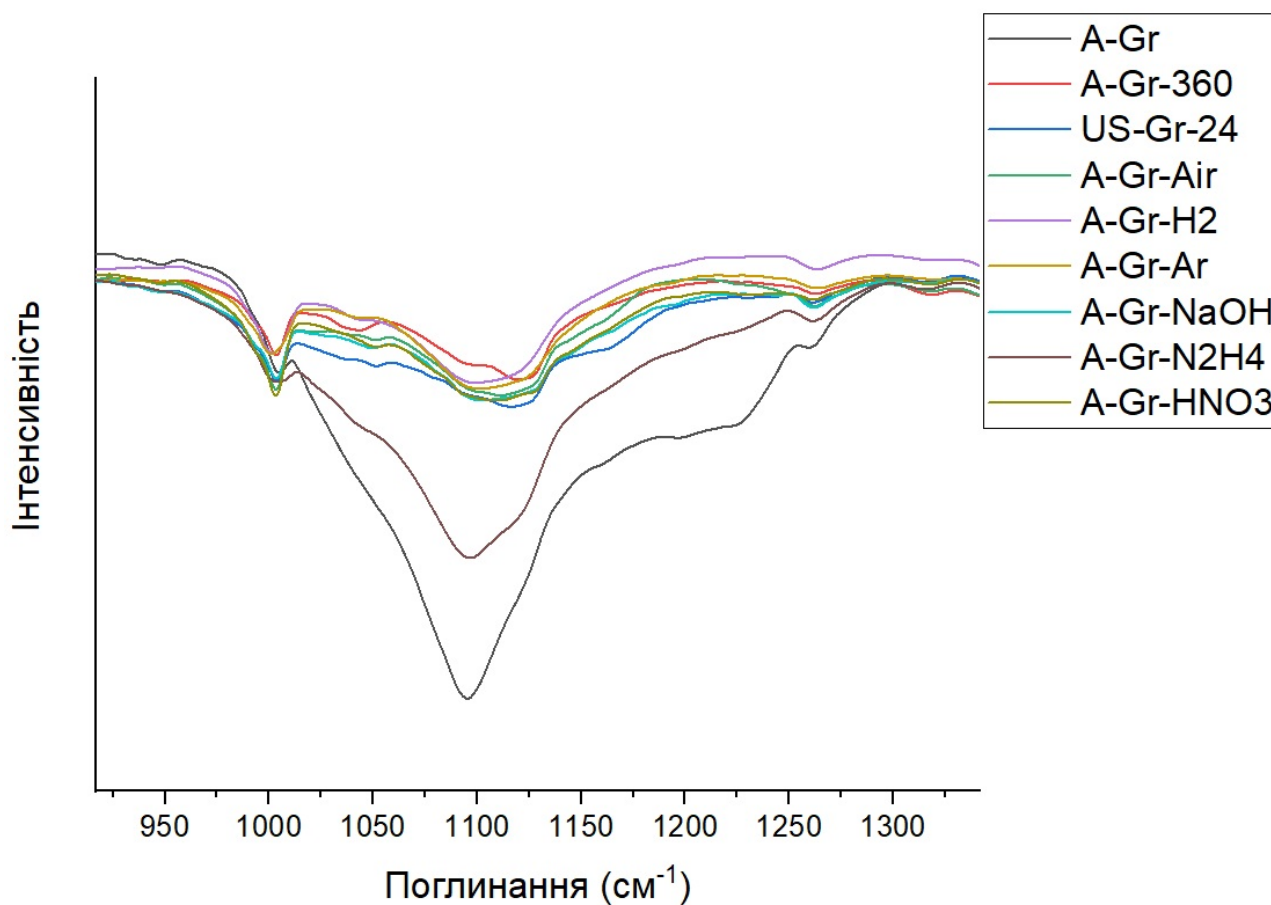
Деформаційні коливання метилів проявляються при  $1400\text{-}1390\text{ см}^{-1}$  та метиленів – при  $1455\text{ см}^{-1}$ . Піки при  $1385\text{-}1380\text{ см}^{-1}$  спричинені згином  $\text{O}-\text{H}$  в фенолах та деформаційними вібраціями метилових груп. Сигнал на  $1270\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  відповідає деформації зв'язків  $\text{C}-\text{O}$  в фенолах та карбоксильних групах. [36]

Полоса в проміжку  $1150\text{-}1000\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням в спиртових та фенольних групах та асиметричним валентним вібраціям в  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  групах етерів, лактонів та ангідридів карбонових кислот. Піки  $870$  та  $620\text{ см}^{-1}$  відповідають деформаційним коливанням  $\text{C}-\text{H}$  зв'язків в ароматичних системах та  $\text{O}-\text{H}$  зв'язків в спиртах та фенолах. [37][39]

Як видно по **Рис. 5**, доволі важко зробити висновки про зміни в функціоналізації графіту в залежності від методу обробки. Тим не менш, з спектрів можна отримати певну цінну інформацію щодо функціоналізації та впливу обробки на функціоналізацію.

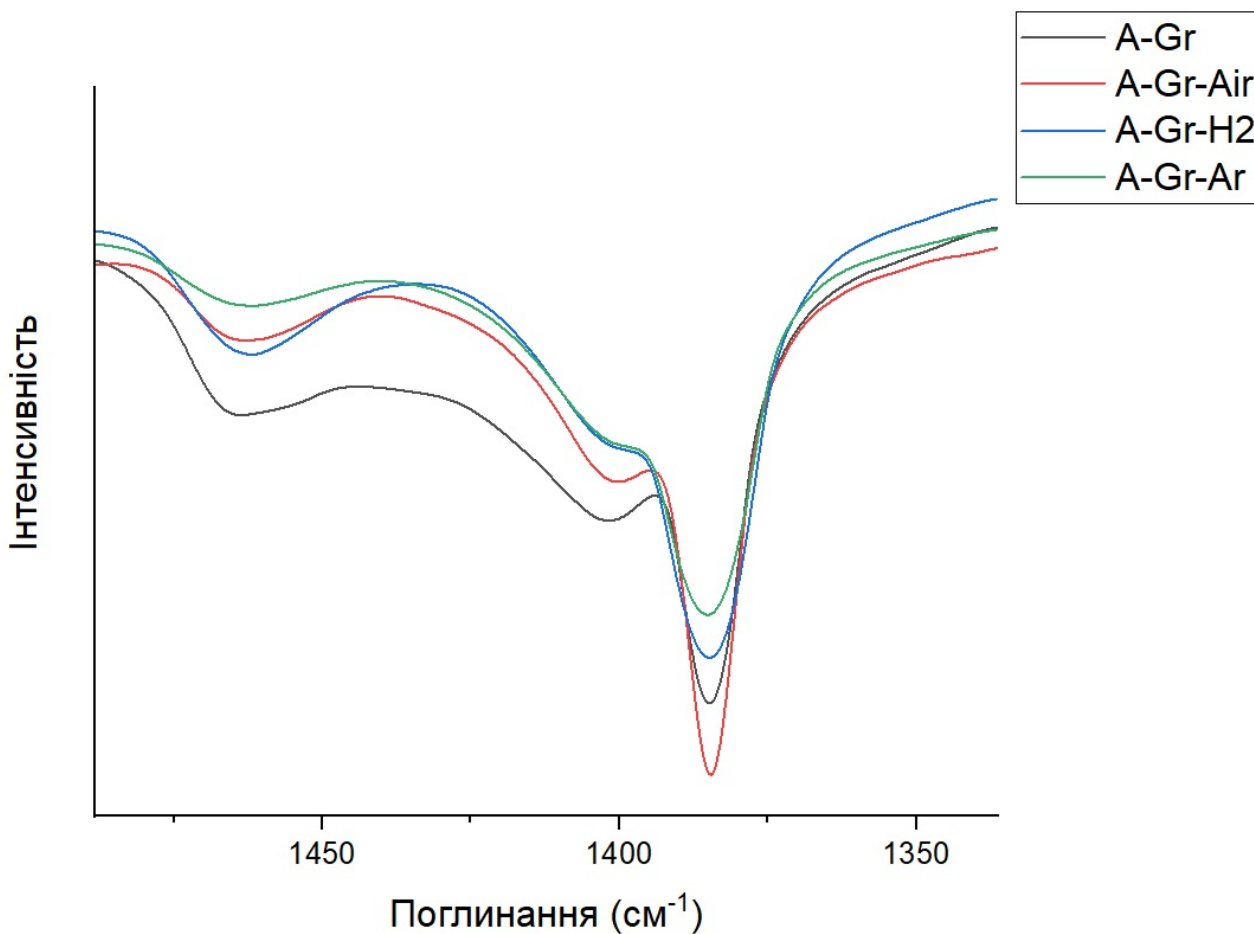
Можна бачити, що обробка нітратною кислотою призводить до зменшення кількості поверхневих метильних та метиленових груп, збільшення ступеня гідроксилування поверхні та збільшення таким чином можливої гідрофільності матеріалу. Прожарювання в атмосфері аргону сприяє, імовірно, частковому коксуванню метильних груп.





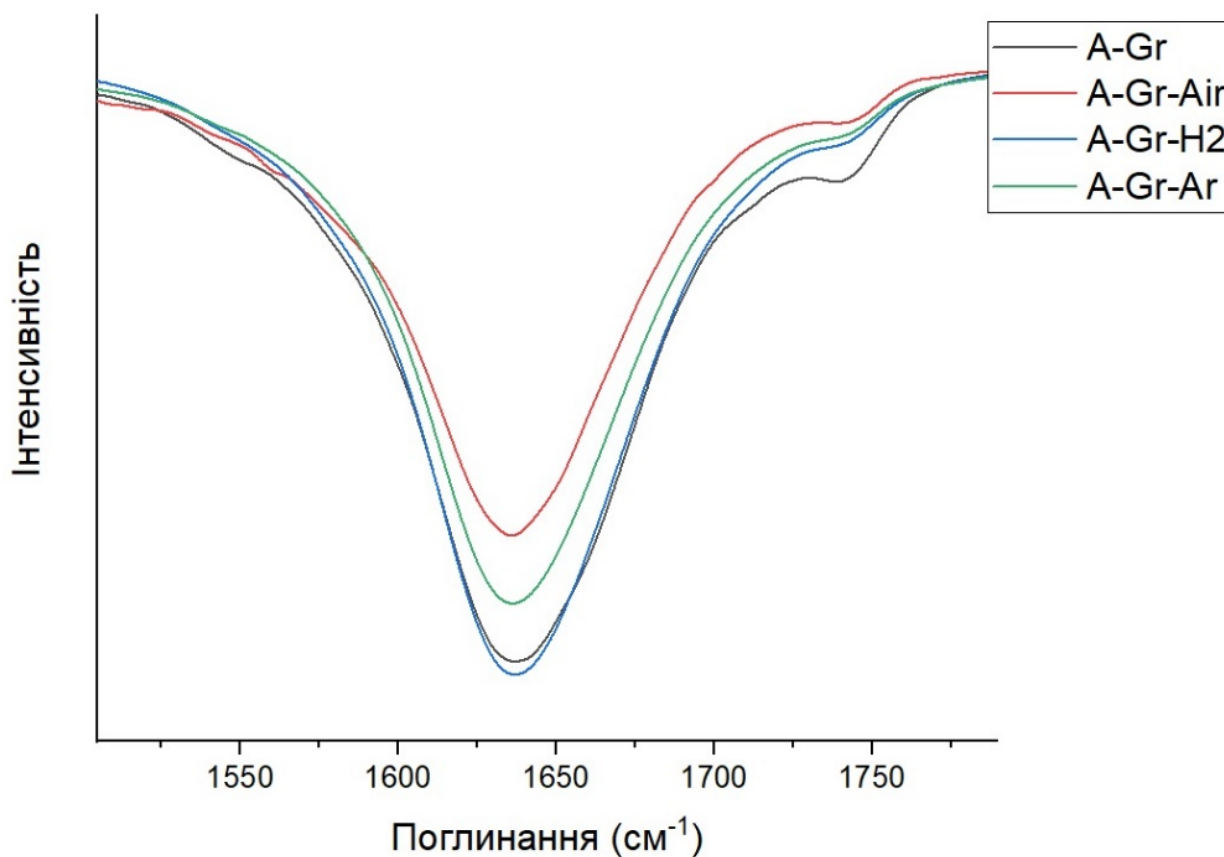
**Рис. 6.** Порівняння полос поглинання при 950-1300  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрах зразків.

**Рис. 6.** показує що вихідний графіт A-Gr та в меншій мірі A-Gr-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> має дуже широку полосу поглинання при 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ . При будь-якому іншому методі обробки інтенсивність поглинання в цьому діапазоні суттєво падає. Це не може бути пояснено одними лише літературними даними про співвідношення сигналів з метильними та метиленовими групами, чи спиртовими гідроксилами. [37]



**Рис. 7.** Порівняння піків в зоні 1350-1500  $\text{cm}^{-1}$  для зразків, що були прожарені.

На **Рис. 7** продемонстровано співвідношення піків для прожарених в атмосфері газів зразків, а також вихідний графіт. В зразку A-Gr-Air полоса поглинання при 1385  $\text{cm}^{-1}$  має найбільшу відносну інтенсивність, що може говорити про часткове окиснення поверхні графіту з утворенням фенольних гідроксильних груп.

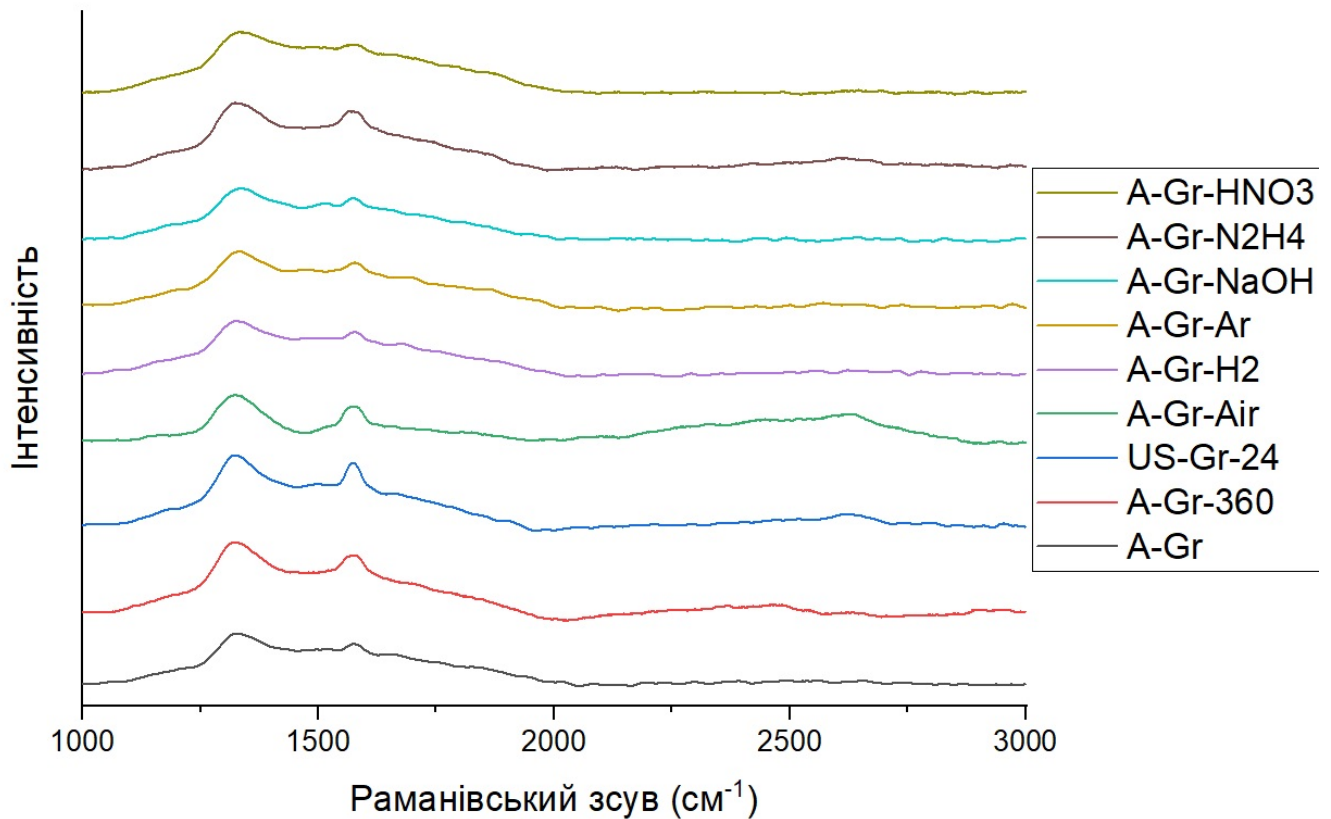


**Рис. 8.** Порівняння полоси 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрах зразків, прожарених в атмосфері різних газів.

В **Рис. 8** видно, що пік 1740  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає деформації зв'язків  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксильних групах, у прожарених зразках значно менше виражений ніж в необробленого графіту, що можна пов'язати з декарбоксилюванням залишків карбонових кислот за нагрівання.

За результатами дослідження, FTIR не може бути використаний для вичерпного дослідження поверхневої функціоналізації графіту.

**Раман-спектроскопія.** Раман-спектроскопія проводилася на приладі RENISHAW inVia з інфрачервоним лазером з довжиною хвилі 785 нм на мінімальній потужності для обходу явища флюоресценції.



**Рис. 9.** Раманівські спектри зразків обробленого графіту в діапазоні 1000-3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Всі спектри містять три основні полоси, що показано на **Рис. 9**. Полоса при  $1350 \text{ cm}^{-1}$  характерна для D-лінії графіту, яка виникає внаслідок неупорядкованості структури через наявність дефектів в графеновому шарі. [37] Її наявність у всіх спектрах говорить про наявність дефектів у всіх зразках. Сигнал на  $1590 \text{ cm}^{-1}$  являє собою G-полосу, що виникає внаслідок [37].

Співвідношення інтенсивностей D-лінії та G-лінії ( $I_D/I_G$ ) може бути відносною мірою дефектності графітового матеріалу, проте встановити значення для отриманих спектрів виявилось неможливо через високий рівень шумів та низьку інтенсивність сигналів, що є наслідком запобігання флюоресценції графіту при високій потужності лазера. [37]

Широкий пік при  $2500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  – 2D-лінія, яка чутлива до впорядкування графенових шарів. Роздвоєння та чіткість полоси свідчить про високу кристалічність зразка. [37] Оскільки 2D-полоса графіту залежить від орієнтації графенових шарів та кристалічності графіту, можна зробити висновок, що низка зразків після обробки мають менш впорядковану будову.

За отриманими з Раман-спектрів даними, цей метод може бути застосований для характеристики графітових матеріалів, однак це ускладнене явищем флюоресценції графіту на високих потужностях лазера, що змушує зменшувати потужність, а отже і інтенсивність сигналів, що призводить до високих рівнів шумів, що заважають обробці отриманих даних. Крім того, Раман-спектроскопія при використанні інфрачервоного лазера не може бути використана для дослідження функціоналізації поверхні графітів.

### РОЗДІЛ 3. Експериментальна частина

**Характеризація зразків.** ІЧ-спектроскопія проводилась на приладі Spectrum-One (PerkinElmer) в діапазоні  $4000-400\text{ см}^{-1}$ , роздільна здатність  $2\text{ см}^{-1}$ . Для запису спектрів зразки пресували у вигляді таблеток калій броміду.

Сpektри комбінаційного розсіювання реєстрували на приладі RENISHAAW inVia з інфрачервоним лазером з довжиною хвилі 785 нм на мінімальній потужності. Сpektри представлені в діапазоні  $1000-3000\text{ см}^{-1}$ .

Дослідження дифракції рентгенівського випромінювання проводилось на приладі Bruker D8 ADVANCE в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні при напрузі на трубі 40 кВ и струмі 40 мА.

**Матеріали та реагенти.** Синтетичний графіт (далі - A-Gr), з заявленим середнім розміром частинок 7-10 мкм, отримано від Alfa-Aesar. Матеріал охарактеризовано в роботі [37]. Середній розмір частинок складає 10-30 мкм з мінорною фракцією частинок 1-10 мкм. Згідно даних, отриманих методом XRD, матеріал має високу ступінь графітизації (93 %). Раман-спектр містить роздвоєну 2D-смугу в проміжку  $2500-3000\text{ см}^{-1}$ , що говорить про високу ступінь кристалічності графіту. Дослідження площі поверхні за методом BET дало значення  $16\text{ м}^2/\text{г}$ .

N-метилпіролідон (99,5+ %) був отриманий від Merck. Метанол (для хроматографії) отримано від Fischer Scientific. 2-пропанол (хч), гексан (суміш ізомерів, ч), натрію гідроксид (чда), гідразин-гідрат (ч) було поставлено ТОВ “ХІМЛАБОРРЕАКТИВ”.

**Синтез зразків.** Механічно оброблений графіт (A-Gr-360) був отриманий шляхом помолу 3 грам графіту A-Gr в вібраційному мікромлині PULVERISETTE 0 в діоксид-цирконієвій ступці протягом 6 годин в атмосфері повітря.

Для отримання зразку US-Gr-24, 3 грами графіту A-Gr в середовищі N-метилпіролідону обробляли ультразвуком в диспергаторі Bandelin Sonopuls 4200 з титановим зондом TS106 на максимальній потужності протягом 24 годин. Отриману дисперсію фільтрували на поліамідному фільтрі (200 нм), промивали безводним ізопропанолом та гексаном та сушили при 120°C.

Окиснений нітратною кислотою графіт (A-Gr-HNO<sub>3</sub>) був отриманий кип'ятінням 1 граму графіту A-Gr в 10 мл 70 % нітратної кислоти протягом 2 годин. Зразок відмивали великим об'ємом дистильованої води, ізопропанолом та сушили при 120°C.

Оброблений гідрaziном графіт (A-Gr-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) був отриманий кип'ятінням протягом 2 годин 1 граму графіту A-Gr в середовищі 10 грам гідразин-гідрату та 5 мл метанолу. Каталізатор відділяли центрифугуванням, промивали водою та метанолом, після чого сушили при 120°C.

Оброблений лугом графіт (A-Gr-NaOH) був отриманий кип'ятінням протягом 2 годин 1 граму графіту A-Gr з 2,5 грамами гідроксиду натрію в суміші 5 мл води та 5 мл метанолу. Каталізатор відділяли центрифугуванням, промивали водою та метанолом, після чого сушили при 120°C.

Графіти, прожарені в атмосфері повітря, водню та аргону (A-Gr-Air, A-Gr-H<sub>2</sub> та A-Gr-Ar відповідно), отримувались витримкою наважки 1 грам графіту A-Gr в потоці (40 мл/хв) відповідного газу за температури 400°C протягом 2 годин.

**Вимірювання каталітичної активності.** Каталітична установка складалася з сталевого автоклаву РВД-2-150 об'ємом 150 мл, тефлонового стакану об'ємом 100 мл та скляного магнітного якірця. Перед серією експериментів, тефловий стакан та якірці були витримані протягом доби в 50 % розчині азотної кислоти для виділення можливих слідів перехідних металів. Установка поміщалася на магнітну мішалку AREC.X VELP в термоблок РВД-150.

До наважок субстрату 27,4 мг (0.2 ммоль) 4-нітротолуену та ~1 мг (3,65 мас%) каталізатору додавалося 10 мл метанолу. Після герметизації, установка тричі продувалася воднем при активному перемішуванні.

Каталітичний експеримент проводився за температури 150°C та тиску водню ~50 бар протягом 24 годин при швидкості перемішування 800 обертів в хвилину.

Каталізатор відділявся центрифугуванням на центрифугі при частоті обертів в 3000 об/хв.

Супернатант аналізувався методом газової хроматографії на хроматографі Neochrome Class C з хроматографічною колонкою Agilent DB-1 (довжина 30 м; діаметр 0.25 мм) з полум'яно-іонізаційним детектором. Режим: 15 хвилин за 60°C, нагрів до 250°C протягом 30 хвилин та витримка при 250 °C протягом 15 хвилин. Температура інжектора становила 280 °C, температура детектора - 300 °C.



## ВИСНОВКИ

1. Зразки графіту, оброблені різними методами, було протестовано у реакції гідрування 4-нітротолуену.
2. Показана активність отриманих зразків каталізатору у реакції гідрування 4-нітротолуену. Найвища конверсія (38 % при селективності 100 %) досягнута на каталізаторі A-Gr-Air, що був прожарений в атмосфері повітря за температури 400 градусів протягом 2 годин.
3. Показано, що обробка графіту запропонованими методами призводить до змінює каталітичну активності та функціоналізації поверхні.
4. Отримані зразки каталізаторів було досліджено методами ІЧ- та Раман-спектроскопії, які показали їх загальну хімічну схожість та відмінності в функціоналізації.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Bayer, US 5 304 525, 1990
2. Bayer, EP 696 574, 1995
3. Bayer, EP 696 573, 1995
4. Bayer, EP 748 790, 1996
5. Bayer, EP 748 789, 1996
6. Chemopetrol, GB 1 452 466, 1975
7. Smiley, R. A. (2000). Phenylene- and Toluenediamines. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a19\_405
8. Kahl, T., Schröder, K.-W., Lawrence, F. R., Marshall, W. J., Höke, H., & Jäckh, R. (2000). Aniline. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a02\_303
9. Bowers, J. S. (2000). Toluidines. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a27\_159
10. Pinder, A. R. (1980). The Hydrogenolysis of Organic Halides. Synthesis, 1980(06), 425–452. doi:10.1055/s-1980-29046
11. SPIEGLER, L. 1963. U. S. Patent No. 3,073,865
12. KOSAK, J. R. 1964. U. S. Patent No. 3,145,231
13. Kosak, J. R. (1970). CATALYTIC HYDROGENATION OF AROMATIC HALONITRO COMPOUNDS. Annals of the New York Academy of Sciences, 172(9 Third Confen), 175–185. doi:10.1111/j.1749-6632.1970.tb34975.x
14. Meng, X., Cheng, H., Fujita, S., Hao, Y., Shang, Y., Yu, Y., ... Arai, M. (2010). Selective hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline in supercritical carbon dioxide over Ni/TiO<sub>2</sub>: Significance of molecular interactions. Journal of Catalysis, 269(1), 131–139. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.024

15. Pietrowski, M., Zieliński, M., & Wojciechowska, M. (2008). Selective Reduction of Chloronitrobenzene to Chloroaniline on Ru/MgF<sub>2</sub> Catalysts. *Catalysis Letters*, 128(1-2), 31–35. doi:10.1007/s10562-008-9702-3
16. Zhang, P., Song, X., Yu, C., Gui, J., & Qiu, J. (2017). Biomass-Derived Carbon Nanospheres with Turbostratic Structure as Metal-Free Catalysts for Selective Hydrogenation of o-Chloronitrobenzene. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(9), 7481–7485. doi:10.1021/acssuschemeng.7b01280
17. Perhun, T. I., Bychko, I. B., Trypolsky, A. I., & Strizhak, P. E. (2013). Catalytic properties of graphene material in the hydrogenation of ethylene. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 48(6), 367–370. doi:10.1007/s11237-013-9282-1
18. Abakumov, A. A., Bychko, I. B., Selyshchev, O. V., Zahn, D. R. T., Qi, X., Tang, J., & Strizhak, P. E. (2019). Catalytic properties of reduced graphene oxide in acetylene hydrogenation. *Carbon*. doi:10.1016/j.carbon.2019.10.058
19. Ahmad, M. S., He, H., & Nishina, Y. (2019). Selective Hydrogenation by Carbocatalyst: The Role of Radicals. *Organic Letters*. doi:10.1021/acs.orglett.9b02432
20. Li, B., & Xu, Z. (2009). A Nonmetal Catalyst for Molecular Hydrogen Activation with Comparable Catalytic Hydrogenation Capability to Noble Metal Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 131(45), 16380–16382. doi:10.1021/ja9061097
21. Xiong, W., Wang, Z., He, S., Hao, F., Yang, Y., Lv, Y., ... Luo, H. (2019). Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for nitrobenzene hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 118105. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118105
22. Trandafir, M.-M., Florea, M., Neațu, F., Primo, A., Parvulescu, V. I., & García, H. (2016). Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst

- for Hydrogenation of Nitro Compounds. *ChemSusChem*, 9(13), 1565–1569.  
doi:10.1002/cssc.201600197
23. Trandafir, M.-M., Florea, M., Neațu, F., Primo, A., Parvulescu, V. I., & García, H. (2016). Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst for Hydrogenation of Nitro Compounds. *ChemSusChem*, 9(13), 1565–1569.  
doi:10.1002/cssc.201600197
  24. Xu, Z., Duong-Viet, C., Ba, H., Li, B., Truong-Huu, T., Nguyen-Dinh, L., & Pham-Huu, C. (2018). Gaseous Nitric Acid Activated Graphite Felts as Hierarchical Metal-Free Catalyst for Selective Oxidation of H<sub>2</sub>S. *Catalysts*, 8(4), 145. doi:10.3390/catal8040145
  25. Zeng, Q. (Ray), Wang, D.-W., Wu, K.-H., Li, Y., Condi de Godoi, F., & Gentle, I. R. (2014). Synergy of nanoconfinement and surface oxygen in recrystallization of sulfur melt in carbon nanocapsules and the related Li–S cathode properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(18), 6439.  
doi:10.1039/c4ta00314d
  26. Ferris, L. M. (1964). Mellitic Acid from the Oxidation of Graphite with 90% Nitric Acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 9(3), 387–388.  
doi:10.1021/je60022a027
  27. Juettner, B. (1937). Mellitic Acid from Coals, Cokes and Graphites. *Journal of the American Chemical Society*, 59(1), 208–213. doi:10.1021/ja01280a052
  28. Park, S., Hu, Y., Hwang, J. O., Lee, E.-S., Casabianca, L. B., Cai, W., ... Ruoff, R. S. (2012). Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nature Communications*, 3(1).  
doi:10.1038/ncomms1643
  29. Park, S., Hu, Y., Hwang, J. O., Lee, E.-S., Casabianca, L. B., Cai, W., ... Ruoff, R. S. (2012). Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nature Communications*, 3(1).  
doi:10.1038/ncomms1643

30. Kuila, T., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2013). Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. *Nanoscale*, 5(1), 52–71.  
doi:10.1039/c2nr32703a
31. Zhuang, S., Lee, E. S., Lei, L., Nunna, B. B., Kuang, L., & Zhang, W. (2016). Synthesis of nitrogen-doped graphene catalyst by high-energy wet ball milling for electrochemical systems. *International Journal of Energy Research*, 40(15), 2136–2149. doi:10.1002/er.3595
32. Gürünlü, B., Taşdelen-Yücedağ, Ç., & Bayramoğlu, M. (2020). Graphene Synthesis by Ultrasound Energy-Assisted Exfoliation of Graphite in Various Solvents. *Crystals*, 10(11), 1037. doi:10.3390/cryst10111037
33. De Andrade, F. V., Augusti, R., & de Lima, G. M. (2021). Ultrasound for the remediation of contaminated waters with persistent organic pollutants: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 78, 105719.  
doi:10.1016/j.ultsonch.2021.105719
34. De Andrade, F. V., Augusti, R., & de Lima, G. M. (2021). Ultrasound for the remediation of contaminated waters with persistent organic pollutants: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 78, 105719.  
doi:10.1016/j.ultsonch.2021.105719
35. Nair, S. S., Saha, T., Dey, P., & Bhadra, S. (2020). Thermal oxidation of graphite as the first step for graphene preparation: effect of heating temperature and time. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-020-05481-x
36. Bychko, I., & Strizhak, P. (2018). Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 1–6. doi:10.1080/1536383x.2018.1502176
37. Igor Bychko, Alexander Abakumov, Olga Didenko, Mengyao Chen, Jianguo Tang, Peter Strizhak. (2020) Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with

- various degrees of graphitization, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 164, 110614, ISSN 0022-3697, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110614>.
38. Zappiello, C. D., Nanicuacia, D. M., Santos, W. N. L. dos, Silva, D. L. F. da, Dall'Antônia, L. H., Oliveira, F. M. de, ... Tarley, C. R. T. (2016). Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. doi:10.5935/0103-5053.20160052
  39. Vuković, G., Marinković, A., Obradović, M., Radmilović, V., Čolić, M., Aleksić, R., & Uskoković, P. S. (2009). Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 255(18), 8067–8075. doi:10.1016/j.apsusc.2009.05.016
  40. Fan, B., Guo, H., Shi, J., Shi, C., Jia, Y., Wang, H., ... Zhang, R. (2016). Facile One-Pot Preparation of Silver/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Cancer Photodynamic and Photothermal Therapy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(7), 7049–7054. doi:10.1166/jnn.2016.11327
  41. BASF, US 3136818, 1961
  42. BASF, DE 4110457, 1991
  43. Primo, A., Neatu, F., Florea, M., Parvulescu, V., & Garcia, H. (2014). Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nature Communications*, 5(1). doi:10.1038/ncomms6291
  44. Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D. H., & Schniepp, H. C. (2012). Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), 24992. doi:10.1039/c2jm34517j
  45. León, V., Quintana, M., Herrero, M. A., Fierro, J. L. G., Hoz, A. de la, Prato, M., & Vázquez, E. (2011). Few-layer graphenes from ball-milling of graphite

- with melamine. *Chemical Communications*, 47(39), 10936.  
doi:10.1039/c1cc14595a
46. Lee, H. C., Liu, W.-W., Chai, S.-P., Mohamed, A. R., Lai, C. W., Khe, C.-S., ... Hidayah, N. M. S. (2016). Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development. *Procedia Chemistry*, 19, 916–921.  
doi:10.1016/j.proche.2016.03.135
47. Wakeland, S., Martinez, R., Grey, J. K., & Luhrs, C. C. (2010). Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent. *Carbon*, 48(12), 3463–3470. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.043
48. Jiříčková A, Jankovský O, Sofer Z, Sedmidubský D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials (Basel)*. 2022 Jan 25;15(3):920. doi: 10.3390/ma15030920. PMID: 35160865; PMCID: PMC8839209
49. Lemesh, N. V., Strizhak, P. E., & Tripolsky, A. I. (2013). Effect of the Support of Nickel-Containing Catalysts for the Synthesis of Carbon Nanotubes on Their Internal and External Diameters. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 49(2), 121–125. doi:10.1007/s11237-013-9304-z
50. Ramazani, A., Moghaddasi, M. A., Mashhadi Malekzadeh, A., Rezayati, S., Hanifehpour, Y., & Joo, S. W. (2021). Industrial oriented approach on fullerene preparation methods. *Inorganic Chemistry Communications*, 125, 108442. doi:10.1016/j.inoche.2021.108442
51. Howe, J. Y., Rawn, C. J., Jones, L. E., & Ow, H. (2003). Improved crystallographic data for graphite. *Powder Diffraction*, 18(02), 150–154. doi:10.1154/1.1536926