

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

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії

д.х.н., професор Сергій Вікторович Рябухін

Протокол №\_\_ засідання кафедри

Від «\_\_»\_\_\_\_\_ 2024 року

**ВПЛИВ МЕТОДУ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК НІКЕЛЮ(0) НА  
ВУГІЛЛІ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ У РЕАКЦІЇ  
ГІДРУВАННЯ ХІНОЛІНУ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра

студента спеціальності 102 Хімія

ОП «Хімія (високі технології)»

**Криворучка Тимофія Дмитровича**

Науковий керівник професор, д. х. н.

**Рябухін Сергій Вікторович**

Оцінка захисту роботи

---

Київ – 2024

## АНОТАЦІЯ

У роботі досліджено вплив способу одержання наночастинок нікелю на активованому вугіллі на каталітичну активність таких систем в процесі гідрування хіноліну. 9 композитів нікелю на активованому вугіллі було одержано розкладанням металоорганічних сполук Ni(II), отриманих *in situ* переметалюванням бутиллітію, бутилмагній хлориду та фенілмагній броміду комплексом нікель(II) хлориду з диметилловим ефіром етиленгліколю в присутності трифенілфосфіну, піридину або без додавання зовнішніх лігандів. Вихід 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну кількісно було визначено за допомогою методів ЯМР- та ГХМС, а структуру одержаних композитів охарактеризували за допомогою СЕМ та ТЕМ. Додавання піридину сприяло отриманню найактивніших каталізаторів у випадку використання алкілметалоорганічних реагентів. У той же час не було виявлено позитивного впливу додаткових лігандів у випадку використання фенілмагній броміду як переметалюючого агента для одержання металоорганічної сполуки Ni(II) *in situ*. Одержані результати є основою для подальших досліджень у напрямку розробки сучасних нікельвмісних каталізаторів для гідрування органічних сполук.

**Ключові слова:** нікель, хінолін, 1,2,3,4-тетрагідрохінолін, фосфін, піридин, гетерогенний каталізатор, активоване вугілля

## ABSTRACT

The study focuses on the impact of preparation method of nickel nanoparticles on activated carbon on the catalytic activity of such systems in hydrogenation of quinoline. 9 catalysts were prepared by decomposition of Ni(II) organometallic compounds prepared *in situ* via transmetallation of butyl lithium, butyl magnesium chloride and phenyl magnesium bromide with nickel(II) chloride ethylene glycol dimethyl ether complex in presence of triphenylphosphine, pyridine or without addition of external ligands. The yield of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline was quantified using NMR and GC-MS techniques, while the

structure of the resultant composites was characterized by SEM and TEM analysis. Addition of pyridine promoted the preparation of most active catalysts obtained with alkyl organometallic reagents. At the same time, no positive effect of additional ligands were found in case of the use of phenyl magnesium bromide as a transmetallation agent. These findings provide a foundation for further research into the development of novel Ni-based catalysts for hydrogenation of heterocyclic compounds.

**Key words:** nickel, quinoline, 1,2,3,4-tetrahydroquinoline, phosphine, pyridine, heterogeneous catalyst, activated carbon

## ЗМІСТ

<b>Вступ.....</b>	<b>5</b>
<b>Розділ I. Огляд літератури.....</b>	<b>7</b>
1.1. Гетерогенні каталізатори гідрування органічних ненасичених сполук..	7
1.2. Приклади заміни паладію на нікель в якості гетерогенного каталізатору в тонкому органічному синтезі.....	9
1.3. Фактори, які впливають на активність гетерогенних каталізаторів.....	11
1.4. Гідрування хіноліну як спосіб порівняння каталітичної активності металів.....	13
1.5. Висновки з огляду літератури.....	15
<b>Розділ II. Методи і матеріали.....</b>	<b>17</b>
2.1. Синтез використаних сполук.....	17
2.2. Загальний метод одержання зразків композиті нікелю та активованого вугілля.....	17
2.3. Проведення реакції гідрування хіноліну.....	18
2.4. Ядерний магнітний резонанс (NMR).....	18
2.5. Газова хромато-мас-спектрометрія (GCMS).....	19
2.6. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) та EDX.....	20
2.7. Трансмійсна електронна мікроскопія (TEM).....	22
<b>Розділ III. Результати.....</b>	<b>24</b>
3.1. Синтез композитів нікелю та активованого вугілля.....	24
3.2. Каталітична активність композитів Ni/C у реакції гідрування хіноліну.....	26
3.3. Розподіл частинок Ni на поверхні вугілля.....	28
3.4. Розмір наночастинок Ni та їх дисперсія.....	29
3.5. Порівняння каталітичних та структурних властивостей композитів нікелю та активованого вугілля.....	31
<b>Висновки.....</b>	<b>33</b>
<b>Список використаних джерел.....</b>	<b>34</b>

## ВСТУП

Сучасна промислова хімія заснована на каталітичних процесах. Гетерогенні каталізатори широко використовуються в таких сферах як синтез органічних та неорганічних сполук, одержанні фармакологічних препаратів та сполук для агропромисловості, продуктів нафтопереробки тощо<sup>[1]</sup>. Одним з таких процесів є гідрування органічних ненасичених сполук, що використовується у різних галузях хімічної промисловості: тонкий органічний синтез, фармацевтична та харчова промисловість<sup>[2]</sup>. Сполуки паладію є одними із найефективніших каталізаторів у процесах гідрування<sup>[3]</sup>. Даний метал використовується у таких реакціях як високоселективне гідрування алкінів до алкенів<sup>[4],[5]</sup>, CO<sub>2</sub> до метанолу<sup>[6]</sup>, фенолів до циклоалканів<sup>[7]</sup>, інолів до енолів<sup>[8]</sup> тощо.

Незважаючи на ефективність каталізаторів на основі паладію, він є одним з найдорожчих металів, і 40% світового експорту здійснювала Росія, яка наразі є країною-агресором, тому ціна продовжує підвищуватись<sup>[10]</sup>. До того ж домішки токсичних платинових металів у складі продуктів реакцій в деяких галузях виробництва, наприклад, фармацевтиці, можуть негативно вплинути на здоров'я людини<sup>[11]</sup>. Через це розробка нових каталітичних систем, що можуть замінити існуючі, є нагальною проблемою. Одними із потенціальних кандидатів є системи на основі дешевих і доступних 3d-металів, таких як залізо, кобальт та нікель.

Мета роботи: вивчення впливу методу синтезу наночастинок нікелю(0) на вугіллі на їх каталітичні властивості у реакціях гідрування. Відмінності визначали на прикладі реакції гідрування хіноліну, що є ароматичним азотовмісним гетероциклом, який під час гідрування перетворюється на 1,2,3,4-тетрагідрохінолін, корисний проміжний продукт у фармацевтиці та тонкому органічному синтезі<sup>[12]</sup>.

В ході виконання роботи були одержані 9 нанесених каталізаторів у вигляді наночастинок нікелю на вугіллі. Кожен з композитів був

синтезований з використанням одного з трьох переметалюючих реагентів:  $BuLi$ ,  $PhMgBr$  та  $BuMgCl$ , у присутності  $PPh_3$  (трифенілфосфін),  $Py$  (піридин) або ж без додавання одаткових лігандів. Експерименти з гідрування, які дали дані щодо каталітичної активності композитів, проводили в автоклаві. Дані щодо виходу 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну були отримані за допомогою методів NMR та GCMS. Також за допомогою методів SEM, EDX та TEM було охарактеризовано розподіл отриманих частинок на поверхні вугілля, вміст металу та розмір наночастинок Ni.

## I. Огляд літератури

### 1.1. Гетерогенні каталізатори гідрування органічних ненасичених сполук

Гідрування органічних ненасичених сполук - це фундаментальний процес в органічній хімії, який використовують для приєднання водню до ненасичених зв'язків, що було вперше здійснено ще в кінці 19 сторіччя<sup>[13]</sup>. Проте, за деякими винятками,  $H_2$  не реагує з органічними сполуками за температури нижче  $480^\circ C$ , через що для активації процесу гідрування використовуються каталізатори.

Першою реакцією гідрування, де використовувався гетерогенний каталіз, було гідрування етилену до етану, каталізована нікелем та проведене Полем Сабатьє у 1897 році.

Гетерогенні каталізатори традиційно класифікують за їхньою активною компонентою, яка зазвичай представлена металами, оксидами металів або комплексами металів на носіях. Найпоширенішими є каталізатори на основі платини, паладію, нікелю, рутенію, кобальту та іридію<sup>[14]</sup>.

Традиційно найбільш використовуваними каталізаторами реакцій гідрування є Pd/C, оскільки для нього характерні високі швидкості реакції, і водночас висока стабільність відповідних частинок для багаторазового проходження каталітичного циклу<sup>[15]</sup>.

Великий попит на паладійовмісні каталізатори призводить до постійного росту цін на паладій, які за останні десятки років став більш дорогим, ніж золото і платина. До того ж значна частина паладію в світі видобувається Росією, яка є країною агресором. Також слід зазначити, що не можна ігнорувати негативний вплив на здоров'я людини металів платинової групи. Вони можуть викликати алергічні реакції, мутагенний та канцерогенний ефект, а також інші токсичні впливи на організм людини<sup>[16]</sup>.

З цих причин актуальною задачею є заміна Pd в складі каталітичних систем для гідрування органічних сполук, на більш доступні та розповсюджені метали, якими є кобальт, залізо та нікель.

Нікель є одним з найбільш перспективних 3d металів для використання в гідруванні. Основними перевагами нікелевих каталізаторів є їх низька вартість, доступність і екологічна безпечність у порівнянні з металами платинової групи<sup>[17]</sup>. Наприклад, нікель Ренея, губкоподібний металевий нікель, який отримують шляхом обробки сплаву нікель-алюміній розчином лугу, відомий своєю ефективністю у гідруванні різних органічних сполук, таких як алкени, ацени тощо. Проте у нього є певні недоліки: так, через його нижчу активність та нижчу ціну порівняно з паладієм його використовують у значних надлишках. Велика кількість металу в якості домішки особливо неприйнятна для фармацевтичної промисловості, на яку припадає велика частина тонкого органічного синтезу. Іншим недоліком цього каталізатору є наявність ще однієї домішки, алюмінію, що також ускладнює процеси синтезу та очищення сполук.

Нікель демонструє високу активність у гідруванні, хоча іноді вимагає більш високих температур і тисків у порівнянні з паладієм. Проте, його низька вартість і менша залежність від коливань ринку благородних металів в деяких випадках здатна компенсувати ці недоліки. Дослідження показують, що композит, що складається з мезоструктурованих наночастинок кремнезему (MSN) і Ni, що був розроблений як гетерогенний каталізатор гідрування вуглекислого газу до метану, має 64,1% конверсії та 99% селективності у цій реакції при температурі у 300 °C<sup>[18]</sup>.

Таким чином, створення та дослідження нанесених каталізаторів на основі нікелю, які мають перспективи у використанні в якості гетерогенних каталізаторів гідрування органічних ненасичених сполук, дотепер залишається актуальною задачею.

## 1.2. Приклади заміни паладію на нікель в якості гетерогенного каталізатору в тонкому органічному синтезі

Альтернативою до монометалічних каталізаторів можуть бути нанесені каталізатори з невеликою часткою металу на носії. Носій потрібен для стабілізації частинок нікелю нанометрового розміру, що свою чергу збільшує площу контакту металу з реагентами в каталітичній реакції. Таким чином, значно зменшується кількість металу, необхідного для ефективного проведення реакції<sup>[19]</sup>. В літературі є декілька прикладів одержання композитів нікелю та активованого вугілля, використаних якості каталізаторів для різноманітних органічних реакцій.

Крос-сполучення Судзукі-Міяури, Негіші, Кумади та інші знайшли широке застосування в органічному синтезі. Традиційно для їх проведення використовуються гомогенні каталізатори, такі як комплекси паладію, завдяки своїй високій активності та селективності. Однак ці каталізатори мають певні недоліки, такі як проблеми з розділенням суміші реагентів та каталізатору, його відновленням та переробкою, через що зростає інтерес до заміни гомогенних каталізаторів гетерогенними каталізаторами<sup>[20]</sup>. Гетерогенні каталізатори пропонують ряд переваг, таких як легше відділення від реакційних сумішей, можливість повторного використання та часто більшу стабільність в умовах реакції. Тому, як одна із альтернатив гомогенним каталізаторам, був розроблений синтез нікелю на активованому вугіллі (Ni/C) у якості нанесеного каталізатору, що може використовуватись як «дешева» альтернатива системам на основі паладію. Так, згідно дослідження, було досягнуто високу ефективність при використанні Ni/C: у реакції 1-хлор-4-метоксибензолу з бутил 2,2-диметилпропаноатцинк йодидом за присутності PPh<sub>3</sub>, 60 °C та часу проходження реакції 14 годин вихід був 84%, у реакції 1-(4-хлорфеніл)етанону з тіофен-3-ілбороновою кислотою – 87% за присутності PPh<sub>3</sub>, LiBr, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> та 18 годин, у реакції 4-

хлорбензонітрилу з 4-піролідин-1-іліпеперидину – 92% за присутності DPPF (DPPF - 1,1'-Біс(дифенілфосфіно)фероцен), LiO-t-Bu та 18 годин<sup>[21]</sup>.

Гідрогеноліз арилових ефірів є ще однією областю, де дослідження нікелевих каталізаторів показали їх перспективність. Розщеплення зв'язку C-O в арилових ефірах є складною реакцією, яка зазвичай потребує таких умов як високі температури більше ніж 250 °C і тиск H<sub>2</sub> вищий за 30 атм. Такі умови призводять до побічної реакції гідрування ароматичних кілець до циклоалканів. Однак нікелеві каталізатори продемонстрували високу активність вже при 120 °C і тиску H<sub>2</sub>, що дорівнює 1 атм. Наприклад, розкладання Ni(cod)<sub>2</sub>/2SIPr\*HCl (cod – цис,цис-1,5-циклооктадієн, SIPr – 1,3-біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліден) призвело до утворення наночастинок металу з радіусом 2,5±0,4 нм, що у присутності 2,5 еквівалентів t-BuONa за температури 120 °C призвели до виходів у 99% за 16 годин у реакції гідрогенолізу феноксибензолу на бензен та фенол за використання 20 мольних відсотків нікелю<sup>[22]</sup>.

Нікелеві каталізатори також використовуються для реакцій гідрування. Наприклад, композити нікелю на активованому вугіллі були отримані шляхом розкладання Ni(cod)<sub>2</sub> у тетрагідрофурані у присутності активованого вугілля NORIT. Було встановлено, що композит, який містить 3% нікелю, є ефективним каталізатором гідрування для перетворення хіноліну в 1,2,3,4-тетрагідрохінолін за умов 2,5 мольних відсотків нікелю 100 атм H<sub>2</sub> та 100 °C. Порівняно високу ефективність цього композиту можна пояснити тонкою дисперсією наночастинок нікелю, середнім розміром частинок металевого нікелю від 0,7 до 7,4 нм в залежності від зразку та відповідним балансом між фазами металевого нікелю та оксиду нікелю, який легко утворюється під дією кисню повітря, проте формує оксидну плівку на поверхні наночастинок та запобігає їх подальшому окисненню, а під час реакції відновлюється до металічного нікелю, не погіршуючи каталітичні властивості системи<sup>[23]</sup>.

Отже, приклади заміни паладію на нікель відомі у таких типах реакцій як крос-сполучення, гідрогеноліз та гідрування, проте для них характерні такі недоліки: так,  $Ni(cod)_2$ , металпрекурсор для наночастинок нікелю, є чутливим до умов зберігання внаслідок схильності до розкладу з утворенням металічного Ni і дуже швидко реагує навіть із слідовими кількостями кисню, і потребує дороговартісних і небезпечних металорганічних реагентів для одержання, таких як DIBAL-H (DIBAL-H – диізобутил алюміній гідрид). Крім того, використання високоякісного активованого вугілля, наприклад NORIT, яке є дорожчим, збільшує загальну вартість нанесеного каталізатору. Тому розробка нових каталітичних систем, що мають нікель у своєму складі та є більш дешевими та простими у синтезі, залишається актуальною задачею для дослідників.

### **1.3. Фактори, які впливають на активність гетерогенних каталізаторів**

Активність, що є мірою здатності матеріалу сприяти хімічній реакції, забезпечуючи альтернативний шлях із меншою енергією активації, тим самим збільшуючи швидкість реакції<sup>[24]</sup>, гетерогенних каталізаторів залежить від природи каталітично активного металу. Так, подібні за будовою та структурними характеристиками нанесені каталізатори на носії  $Al_2O_3$  містили різні метали на поверхні носія, а саме Ru, Pd, Ni та Co. Шляхом порівняння виходу в реакції гідрування вуглекислого до метану було знайдено, що активність каталізаторів розташована так:  $Ru > Ni > Co > Pd$ . Таким чином, природа каталітичного металу є фактором, що впливає на активність гетерогенного каталізатору<sup>[25]</sup>.

Розмір і дисперсія металевих частинок на поверхні опори є критично важливими факторами каталітичної активності, яка до певного значення зростає зі зменшенням розміру частинок через їх вищу дисперсність та збільшення питомої поверхні металу. Однак слід зазначити, що при подальшому зменшенні розмірі частинок залежність зазвичай не така

однозначна. Наприклад, у випадку гідрування хіноліну на наночастинках Pt на SiO<sub>2</sub>, покритому резорцин-формальдегідом, виявлено вулканоподібну залежність активності від розміру частинок платини для частинок у діапазоні від 0,7 до 5,3 нм, де найкраще значення показують частинки розміром 1,2 нм. Це пояснюється залежною від розміру електронною структурою d-зони наночастинок Pt, що впливає на їх взаємодію з реагентами. Так, взаємодія адсорбованого хіноліну з адсорбованим і дисоційованим H<sub>2</sub> ставала більш ефективною зі зменшенням розміру частинок Pt, однак для частинок менше 1,2 нм адсорбція реагентів була занадто високою, що призводило до отруєння каталізатора і зниження швидкості реакції<sup>[26]</sup>.

Ще одним фактором, що впливає на властивості гетерогенного каталізатору, є матеріал носія, який використовується для осадження наночастинок металу та має великий вплив на значення параметрів активності та селективності каталізатора. Основною роллю носія є запобігання агрегації наночастинок, що призводить до збільшення питомої поверхні на грам металу. Згідно дослідженню, для усунення впливу вуглекислого газу на агрегацію наночастинок золота під час їх синтезу, було використано в якості носія полімерний стабілізатор полі(вінілпіролідон), який ефективно запобігає агрегації частинок навіть у присутності високих концентрацій вуглекислого газу<sup>[27]</sup>. Також підкладка може модифікувати електронну структуру наночастинок та підвищувати адсорбцію водню<sup>[28]</sup>. Так, наприклад, композит Ru/YN<sub>3</sub> було випробувано у гідруванні N-етилкарбазолу разом із традиційним Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В ході дослідження було виявлено, що цей матеріал більш ніж у три рази активніший порівняно з Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що пояснюється гідридно-переносною взаємодією між частинками Ru та носієм з подальшим відновленням YN<sub>3</sub> в умовах гідрування<sup>[29]</sup>.

Таким чином, є низка факторів, які впливають на активність гетерогенних каталізаторів: природа активного металу, розмір наночастинок та їх розподіл, матеріал підкладки. Але для каталізаторів на основі Ni поки

що не знайдено прямого зв'язку між умовами проведення реакції та кінцевими властивостями гетерогенного каталізатору.

#### **1.4. Гідрування хіноліну як спосіб порівняння каталітичної активності металів**

Природно, хіноліни містяться в різних рослинах і мікроорганізмах. Екстракція хінолінів із природних джерел, таких як кора хинного дерева, забезпечує стабільний спосіб отримання цих сполук<sup>[30]</sup>. З точки зору синтетичної хімії, хіноліни можна отримати кількома встановленими методами, включаючи синтези Скраупа, Добнера-Міллера та Фрідлендера. Наприклад, синтез Скраупа, який передбачає конденсацію аніліну з гліцерином у присутності сірчаної кислоти та окислюючого реагенту, є одним із найпоширеніших методів завдяки своїй ефективності та простоті<sup>[31]</sup>. Ці шляхи синтезу є дуже адаптивними, що дозволяє вводити різні замісники, які можуть змінювати хімічні та біологічні властивості отриманих хінолінів.

Тетрагідрохіноліни, частково гідрогенізовані похідні хінолінів, особливо цікаві завдяки своїй підвищеній біологічній активності та структурній різноманітності. Вони синтезуються шляхом каталітичного гідрування хінолінів<sup>[32]</sup>. Застосування отриманих таким чином тетрагідрохінолінів широке, особливо в медичній хімії. Ці сполуки були визначені як потенційні кандидати для лікування різних захворювань, включаючи рак, малярію та неврологічні розлади. Їх здатність взаємодіяти з біологічними мішенями, такими як ферменти, рецептори та ДНК, сприяє їхньому терапевтичному потенціалу. Крім того, тетрагідрохіноліни служать проміжними продуктами в синтезі інших складних органічних молекул, що ще більше розширює їх застосування в хімічних дослідженнях і фармацевтичних розробках<sup>[33]</sup>.

Хінолін є складною молекулою для гідрування внаслідок наявності стабільної ароматичної системи та здатності координуватися до атомів металів через неподілену електронну пару Нітрогену, що призводить до

інгубування реакцій на поверхні металів. Наприклад, інгібуючий ефект хіноліну було використано для створення каталізатору Ліндлера, де внаслідок інгібуювання найбільш активних каталітичних центрів на поверхні Pd було одержано каталізатор для селективного гідрування алкінів до алкенів. Також при гідруванні хіноліну можуть утворюватися декілька продуктів (рис. 1). Таким чином, умови для препаративного гідрування хіноліну суттєво залежать від активності каталізатору, що робить його підходящим об'єктом для порівняння каталітичної активності різних металів у реакціях гідрування гетероциклічних сполук<sup>[34]</sup>.

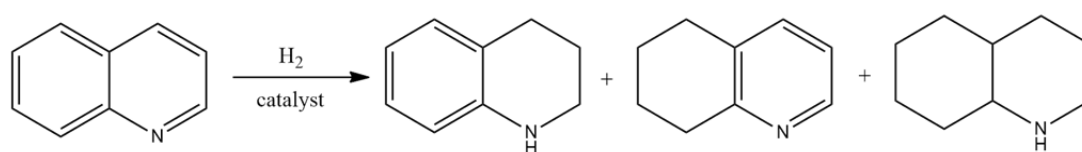


Рис. 1. Продукти, що можуть утворитися при гідруванні хіноліну

Вже описані такі сполуки для гідрування хіноліну<sup>[35],[36],[37],[38],[39]</sup>:

Таблиця 1. Приклади каталізаторів для гідрування хіноліну

Каталізатор	Вміст, мольний %	Гомо/гетерогенність реакції	Умови	Вихід, %
η <sup>6</sup> -арен-N-тозилетілендіамін-Ru(II)	1	Гомогенна	15°C, 20 атм, 6 годин, MeOH	100
Pd на колагенових волокнах з таніном	0,6	Гетерогенна	60°C, 20 атм, 1 година, H <sub>2</sub> O	99
CoW/C	1	Гетерогенна	100°C, 8 атм, 6 годин, толуол	99
Хіральний комплекс NNP–Mn(I)	2	Гомогенна	10 мольних відсотків KO <sup>t</sup> Bu, 80°C, 60 атм, 16 годин, 1,4-діоксан	97

Ni(II)- біс(піразоліл)піридин	1	Гетерогенна	1 еквівалент NH <sub>3</sub> -BH <sub>3</sub> , 25°C, 0,5 години, MeOH	96
Ni на активованому вугіллі Norit	1	Гетерогенна	100°C, 100 атм, 24 годин, MeOH	96
Нікель Ренея	500	Гетерогенна	110°C, 1 година, H <sub>2</sub> O	100
Ru/MgO	0,025	Гетерогенна	150°C, 50 атм, 1,4 години, ТГФ	92
Pd/NiO	1,7	Гетерогенна	120°C, 50 атм, 24 години, н- гексан	93
Pd на активованому вугіллі Norit	1	Гетерогенна	30°C, 30 атм, 2 години, метанол	99

Порівняння каталітичних характеристик цих металевих каталізаторів показує, що метали платинової групи, такі як Ru та Pd, показують аналогічні до Ni, Co та Mn виходи за більш м'яких умов, таких як нижча температура або тиск, або за меншого часу проходження реакції. Проте каталізatori на основі 3d металів є багатообіцяючими альтернативами через їх нижчу вартість і за можливість досягти аналогічної до благородних металів ефективності. Зокрема, каталізatori на основі Ni, згідно з даними літературного огляду, можуть ефективно гідрувати ненасичені сполуки, зокрема хіноліни, що робить їх привабливими для великомасштабних застосувань.

Таким чином, для гідрування хіноліну вже описана низка різноманітних каталітичних систем, що робить його гарною мішенню для отримання даних щодо властивостей нових каталізаторів та порівняння їх з попередніми.

### 1.5. Висновки з огляду літератури

Результатом проведеного аналізу даних літератури є такі висновки:

1. Є актуальним створення та дослідження нанесених каталізаторів на основі нікелю, які мають перспективи у використанні в якості гетерогенних каталізаторів гідрування органічних ненасичених сполук;

2. В літературі вже описані приклади заміни паладію на нікель у таких типах реакцій як крос-сполучення, гідрогеноліз та гідрування, проте вони мають свої недоліки, такі як висока вартість вихідних реагентів та нестабільність проміжних продуктів. Тому розробка нових каталітичних систем, що мають нікель у своєму складі та є більш дешевими та простими у синтезі, залишається актуальною задачею;

3. На активність гетерогенних каталізаторів впливають такі фактори: природа активного металу, розмір наночастинок, їх розподіл, матеріал підкладки тощо. Але для каталізаторів на основі Ni поки що не знайдено прямого зв'язку між умовами проведення реакції та кінцевими властивостями нанесеного каталізатору;

4. Гідрування хіноліну – поширений метод отримання даних щодо властивостей каталізаторів, за допомогою якого вже була описана низка різноманітних каталітичних систем, що робить його гарною мішенню для гідрування новими каталізаторами та порівняння отриманих даних з відомими з літератури.

## II. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

ТГФ був перегнаний над сплавом натрію з калієм перед використанням. Активоване вугілля CAW MB240, NiCl<sub>2</sub> dme (dme – 1,2-диметоксиетан), металорганічні сполуки (n-BuLi – н-бутиллітій, BuMgCl – бутилмагній хлорид), ліганди (Py – піридин, PPh<sub>3</sub> – трифенілфосфін) (Укроргсинтез, 95 %) використовували без додаткової очистки. Спектри NMR були отримані на приладі DRX-400 “Bruker”, у розчинах сполук у ДМСО. Спектри GCMS були отримані на приладі Agilent 5890 Series II 5972. Зображення TEM були отримані на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230. Зображення SEM та спектри EDX були отримані на скануючому електронному мікроскопі FEI Quanta Inspect.

### 2.1. Синтез використаних сполук

Розчин PhMgBr (феніл магній бромід) був синтезований таким чином: до 0,27 г магнієвих ошурок, активованих за допомогою кількох кристаликів йоду, по краплям додавали 1,178 г бромобензену, розчиненого у 15 мл тетрагідрофурану. Отриману після прикапування магнієву суспензію залишали на ніч в умовах постійного кипіння розчинника. Концентрацію одержаного світло-сірого розчину PhMgBr (15 мл, вихід – 60%) визначали за допомогою титрування йодом.

### 2.2. Загальний метод одержання зразків композиті нікелю та активованого вугілля

У тригорлу колбу об'ємом 100 мл з магнітною мішалкою, оснащену термометром, було додано NiCl<sub>2</sub>(dme) (0,400 г, 1,8 ммоль), активоване вугілля (2,008 г), ліганд (3,8 ммоль, для зразків Ni/C-I-III ліганд додано не було) і 30 мл тетрагідрофурану. Суміш 3 рази вакуумувалась та заповнювалась аргоном і була охолоджена до -60 °C. Далі розчин металорганічної сполуки (3,96 ммоль) було додано за допомогою шприця через септу по краплям при інтенсивному перемішуванні протягом 10 хвилин. Після прикапування охолодження суміші було припинено, що

призвело до поступового зростання температури до 0 °С протягом години. Термометр було замінено на холодильник, температуру підвищували до 68 °С і нагрівання зберігалось протягом 1 години. Після подальшого охолодження реактор з реакційною сумішшю було переміщено до глибокого боксу. Отриманий осад було відфільтровано на фільтрі Шота, осад промивали дегазованим тетрагідрофураном до видалення всіх забарвлених залишків. Чорний осад сушили на роторному випаровувачі протягом двох годин для отримання порошків чорного кольору зразків композитів нікелю та активованого вугілля (номери зразків а твоєю нумерацією)

### 2.3. Проведення реакції гідрування хіноліну

Реакцію гідрування хіноліну проводили в сталевому автоклаві, обладнаному манометром, магнітною мішалкою та регулятором температури. Умови реакції наведені на рис. 2:

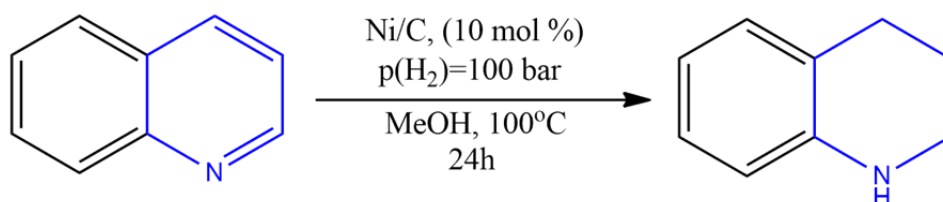


Рис. 2. Схема каталітичного гідрування хіноліну

Після проходження реакції 2 аліквоти отриманого розчину, одну з яких було упарено до стану маслянистого залишку та розведено у DMSO-d6, були проаналізовані методами NMR та GCMS.

### 2.4. Ядерний магнітний резонанс (NMR)

Одним з основних методів дослідження структури органічних сполук є спектроскопія ядерного магнітного резонансу (NMR). Принцип роботи NMR заснований на магнітних властивостях атомних ядер. Поміщені в сильне зовнішнє магнітне поле, певні ядра, такі як  $^1\text{H}$ , поглинають енергію і збуджуються до вищого енергетичного стану, а потім повертаються до свого початкового енергетичного стану, випромінюючи радіочастотний сигнал, який потім перетворюється в спектри за допомогою перетворення Фур'є.

Отриманий спектр після аналізу надає детальну інформацію про структуру досліджуваної молекули. Приклад такого спектру зображений на рис. 3.

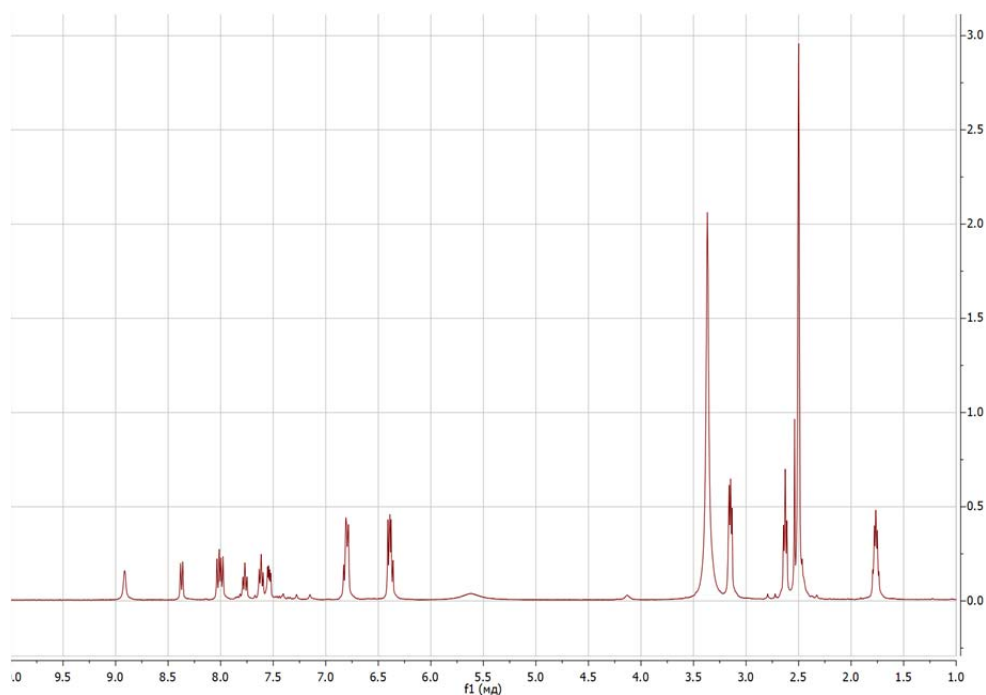


Рис. 3. NMR спектр результатів гідрування хіноліну на Ni/C

Однією з ключових характеристик NMR є хімічний зсув, який є змінною резонансної частоти ядра залежно від його електронного середовища. Він вимірюється в частках на мільйон (ppm) і залежить від таких факторів, як електронна густина та наявність електронегативних атомів.

### 2.5. Газова хромато-мас-спектрометрія (GCMS)

Газова хромато-мас-спектрометрія (GCMS) — це ще один корисний аналітичний метод, який поєднує в собі функції газової хроматографії (GC) і мас-спектрометрії (MS) для ідентифікації різних речовин у досліджуваному зразку. Основна корисність GCMS полягає в його здатності розділяти та аналізувати сполуки, які можна випаровувати без розкладання.

Принцип роботи цього методу такий: зразок вводять у газовий хроматограф, де відбувається його випаровування. Пари зразку переносяться інертним газом (зазвичай гелієм або азотом) через довгу колонку, покриту нерухомою фазою. Різні компоненти зразка по-різному взаємодіють зі

стаціонарною фазою, через чому їх швидкість руху змінюється і вони починають розділятися. Коли розділені сполуки виходять із колонки, вони потрапляють у мас-спектрометр, де іонізуються, що зазвичай передбачає бомбардування молекул електронами для отримання заряджених іонів, які потім сортуються на основі співвідношення маси до заряду у мас-аналізаторі. Детектор вимірює кількість кожного іона, створюючи мас-спектр, який можна використовувати для ідентифікації сполук. Приклад такого спектру на рис. 4.

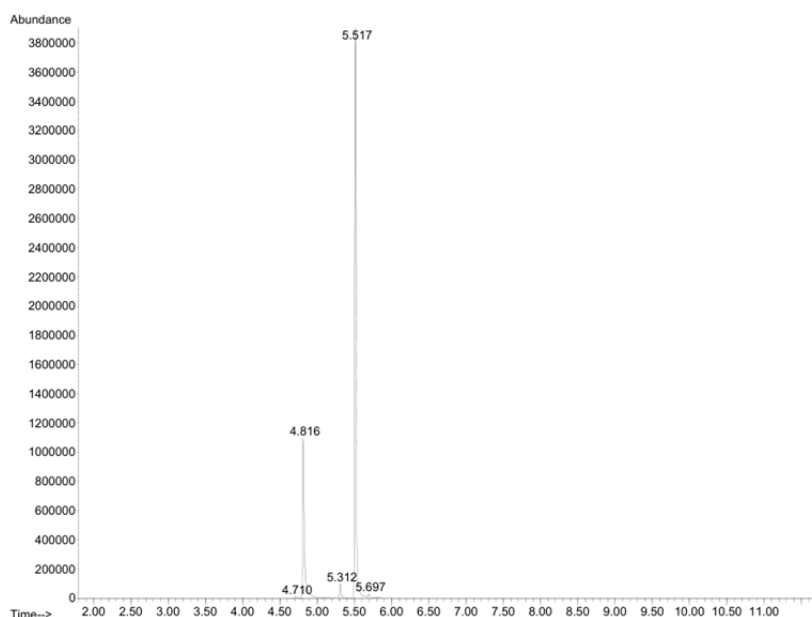


Рис. 4. GCMS спектр результатів гідрування хіноліну на Ni/C

## 2.6. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) та EDX

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) і енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) – це аналітичні методи, які використовуються для характеристики поверхні та складу зразків.

Скануючий електронний мікроскоп – це тип електронного мікроскопа, який створює зображення зразка шляхом сканування поверхні сфокусованим пучком електронів, які випромінюються джерелом, наприклад, польовою емісійною гарматою, та фокусується за допомогою електромагнітних лінз. Ці електрони взаємодіють з атомами зразка, випромінюючи сигнали, які

збираються детекторами і обробляються для формування зображення на екрані комп'ютера, що надає детальну інформацію про морфологію поверхні та структуру зразка. Приклад на рис. 5.

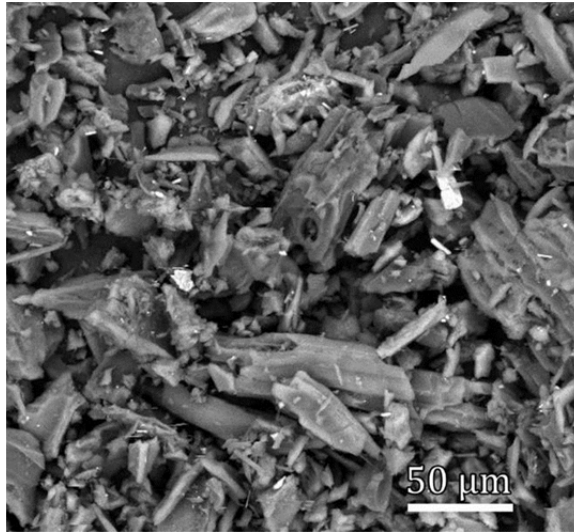


Рис. 5. Фотографія SEM поверхні зразку Ni/C

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія – це аналітичний метод, який використовується у поєднанні з SEM та дозволяє провести елементний аналіз зразка. Його робота базується на реєстрації рентгенівського випромінювання, яке відрізняється для кожного хімічного елементу. Ці рентгенівські промені виявляються детектором EDX, який вимірює їх енергію та інтенсивність та формує спектр. Кожен пік у спектрі відповідає певному елементу. Приклад такого спектру на рис. 6.

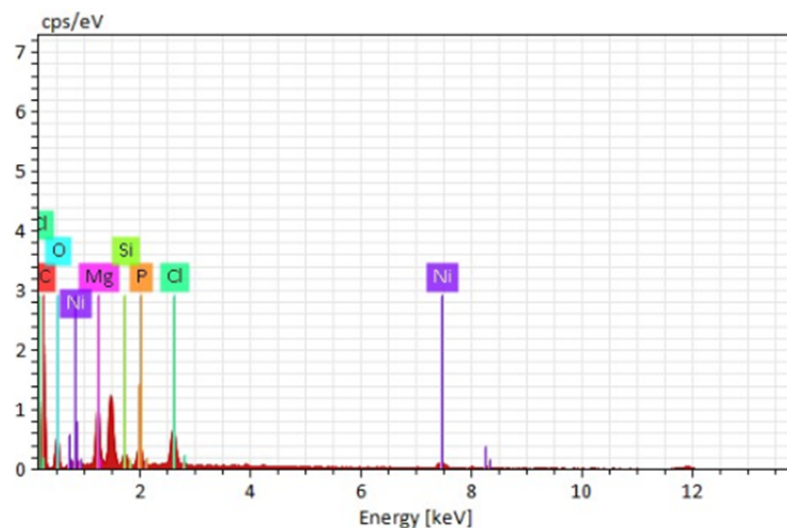


Рис. 6. Спектр EDX поверхні зразку Ni/C

Аналіз методами SEM та EDX не потребує додаткової підготовки зразків.

### 2.7. Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ)

Трансмісійна електронна мікроскопія – це аналітичний метод, який використовується для візуалізації внутрішньої структури матеріалів із дуже високою роздільною здатністю. Він забезпечує високу роздільну здатність в масштабі нанометрів, що дає змогу спостерігати дрібні деталі наноструктур. ТЕМ працює, випромінюючи пучок електронів з електронної гармати. Ці електрони прискорюються електричним полем до високої напруги (зазвичай 100-300 кВ), утворюючи когерентний електронний промінь, який фокусується на зразку за допомогою електромагнітних лінз. Коли електрони проходять через зразок, вони взаємодіють з атомами, що призводить до їх розсіювання. Електрони, які проходять через зразок, збираються магнітними лінзами для формування зображення, яке можна проаналізувати, щоб отримати детальну інформацію про мікроструктуру зразка. Приклад такого зображення на рис. 7.

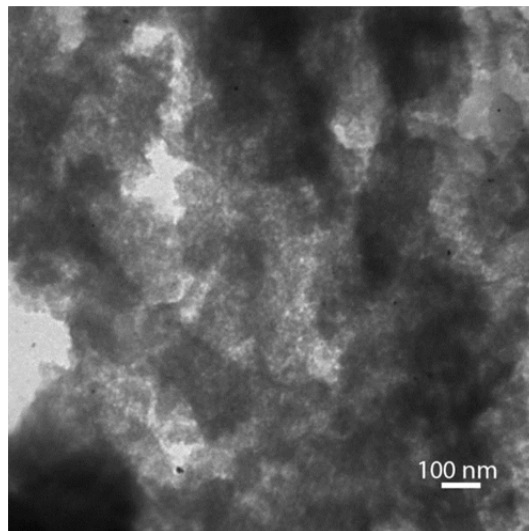


Рис. 7. Фотографія ТЕМ поверхні зразку Ni/C

Для аналізу методом ТЕМ зразки суспендували в метанолі під впливом ультразвуку протягом 1 хв, після чого краплю суспензії наносили на

металеву сітку, покриту плівкою аморфного вуглецю, після чого вносили в робочу зону мікроскопу.

### III. Результати

#### 3.1. Синтез композитів нікелю та активованого вугілля

Для одержання каталізатору - аналогу описаного в огляді літератури нікелю на вугіллі, сформованого при розкладі  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  - що не має недоліків, притаманних такій системі, була запропонована гіпотеза про одержання композитів нікелю на вугіллі шляхом розкладу одержаних *in situ* металорганічних сполук  $\text{Ni}(\text{II})$ . Основними продуктами розкладу є металічний нікель та органічні продукти відновлювального елімінування, такі як трифенілфосфін, піридин, біфеніл, октан тощо. Також обрали іншу марку активованого вугілля, САW MB240 з ціною 135 грн/кг, тому що Norit є більш дорогим носієм для наночастинок  $\text{Ni}$  - його ціна становить близько 10000 грн/кг. Для дослідження були використані такі металорганічні сполуки, як  $\text{BuLi}$ ,  $\text{PhMgBr}$  та  $\text{BuMgCl}$ , тому що отримані за їх участі комплекси  $\text{Ni}(0)$  є нестійкими і при нагріванні легко розкладаються, утворюючи наночастинок металевого нікелю.

Як було зазначено в огляді літератури, серед факторів, що визначають активність гетерогенних каталізаторів, є розмір наночастинок металу, який залежить від швидкості розкладу металорганічної сполуки. Таким чином, змінюючи склад металорганічної сполуки нікелю за допомогою додавання лігандів і зміни природи органічного замісника, змінюється і швидкість розкладу металоорганічних сполук нікелю, що призводить до одержання композитів з різним розміром частинок металу.

Отже, гіпотеза полягає у тому, щоб реакцією солі  $\text{Ni}(\text{II})$  з металорганічним відновником та, в деяких випадках, лігандами, отримати комплекси  $\text{Ni}(0)$ , а потім розкласти їх на активованому вугіллі з отриманням композитів (рис. 8). В якості початкового металопрécurсору було обрано  $\text{NiCl}_2(\text{dme})$  внаслідок невисокої вартості даної сполуки та її високої розчинності в неполярних органічних розчинниках, таких, як тетрагідрофуран.

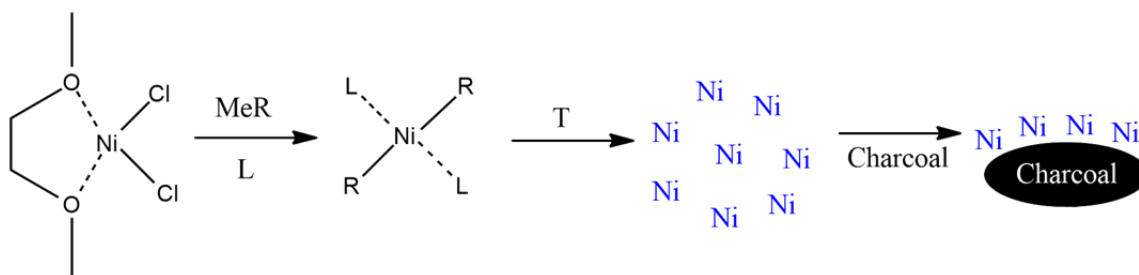


Рис. 8. Схема синтезу Ni/C у загальному вигляді

В результаті проведення роботи одержано 9 композитів Ni/C (таблиця 2) з очікуваним вмістом металу у 5% за масою. Композити одержано шляхом взаємодії  $\text{NiCl}_2(\text{dme})$  у ТГФ з магній- чи літійорганічною сполукою у присутності ліганду, подальшим нагрівання суміші для розкладу одержаного комплексу нікелю та осадження його наночастинок на активоване вугілля.

Таблиця 2. Результати використання композитів нікелю на активованому вугіллі для гідрування хіноліну, та вміст нікелю у даних композитах

Номер каталізатору	Спосіб одержання	Реальний вміст металу, EDX, %	Вихід ТГХ (GCMS), %	Вихід ТГХ (NMR), %
Ni/C-II	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + PhMgBr	2,54	97	96
Ni/C-VII	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + Py + BuLi	3,77	98	94
Ni/C-IX	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + Py + BuMgCl	4,53	96	93
Ni/C-III	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + BuMgCl	2,53	76	74
Ni/C-VIII	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + PhMgBr + Py	1	69	68
Ni/C-VI	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + $\text{PPh}_3$ + BuMgCl	2,3	62	61
Ni/C-I	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + BuLi	4,12	63	60
Ni/C-V	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + $\text{PPh}_3$ + PhMgBr	2,74	47	49
Ni/C-IV	$\text{NiCl}_2(\text{dme})$ + $\text{PPh}_3$ + BuLi	—	43	44

### 3.2. Каталітична активність композитів Ni/C у реакції гідрування хіноліну

9 зразків нанесених каталізаторів були протестовані в реакції гідрування хіноліну; реакцію проводили протягом 24 годин за температури 100°C та тиску водню 100 атмосфер. Продукти реакції після необхідної обробки були проаналізовані методами NMR та GCMS.

За даними спектру  $^1\text{H}$  NMR вихід 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну було визначено таким чином: із спектру були обрані два піки, які можна використовувати як аналітичний сигнал для реагенту та продукту реакції. Так, інтенсивність піку з хімічним зсувом 6.8 ppm співвідноситься з двома атомами водню зі складу 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну, а інтенсивність піку з хімічним зсувом 8.9 ppm співвідноситься з 1 атомом водню зі складу хіноліну (рис. 9). Вимірявши їх інтегральні площі за допомогою програмного забезпечення MestReNova, за співвідношенням площ двох піків було вираховано відсоток виходу 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну відповідно до формули нижче:

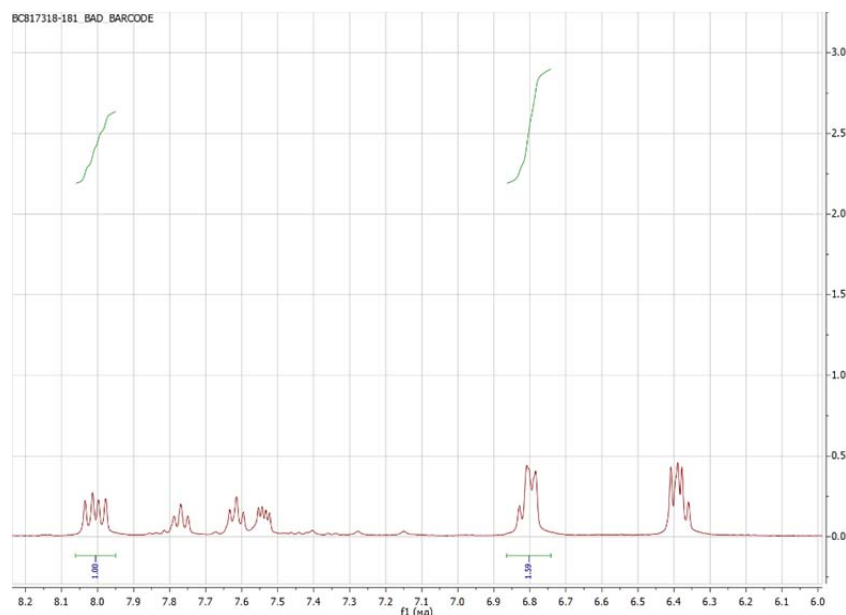


Рис. 9. NMR спектр з аналітичними сигналами

$$\text{Вихід продукту (за } ^1\text{H NMR)} = \frac{I(6.8 \text{ ppm})}{2(I(6.8 \text{ ppm})/2 + I(8.9 \text{ ppm}))} * 100\%$$

Вихід 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну також визначали за результатами GCMS, а саме за часткою площі піку сполуки з найбільшою масою фрагменту 132.1 г/моль відносно суми площі всіх піків на хроматограмі.

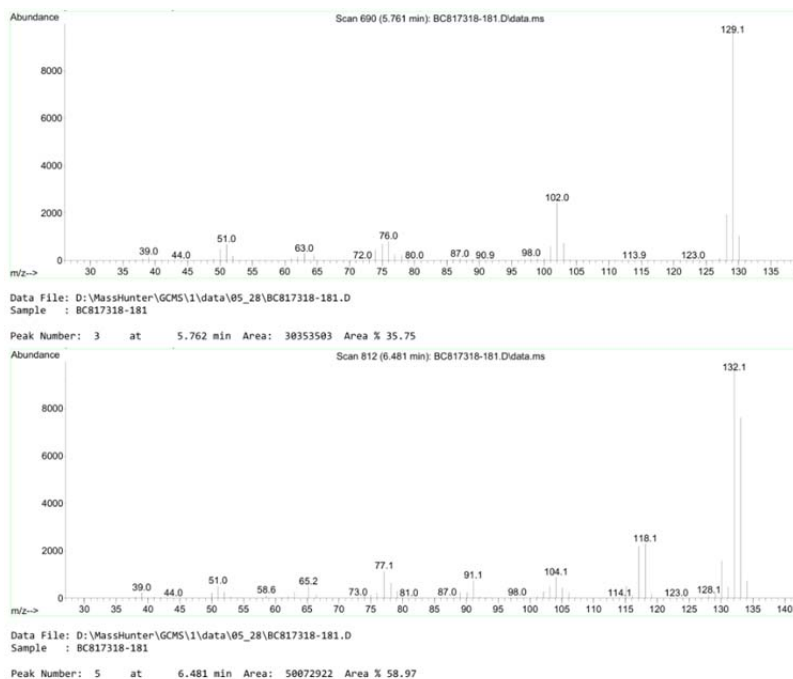


Рис. 10. Приклад GCMS спектру для зразку Ni/C-I

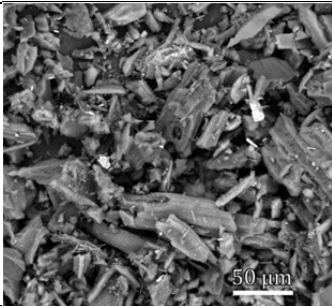
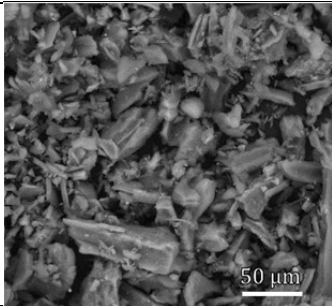
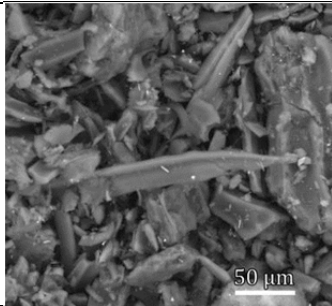
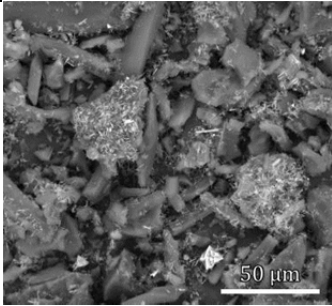
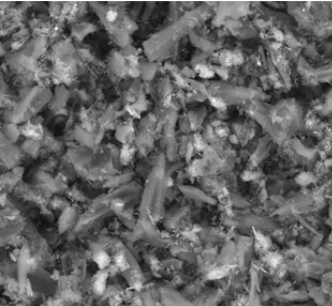
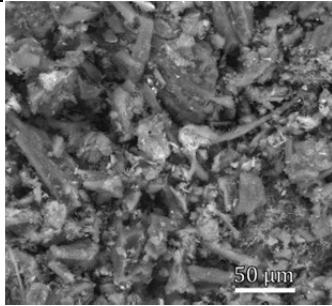
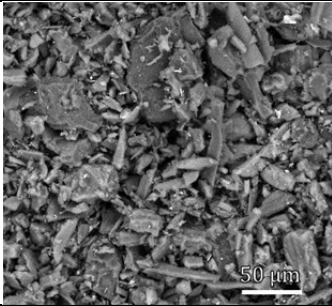
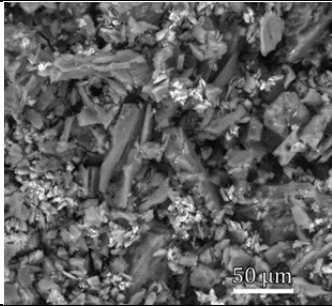
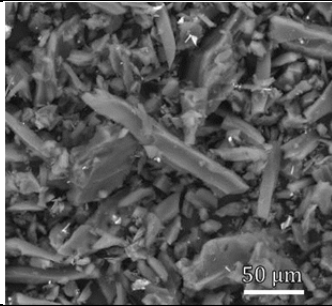
Результати розрахунків були занесені у таблицю 2.

На основі одержаних даних можна стверджувати, що використання всіх зразків як каталізаторів реакції гідрування хіноліну призводить до утворення цільового продукту. За виходом 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну більше 95% найвища активність в реакції гідрування була виявлена для зразків Ni/C-II, Ni/C-VII, та Ni/C-IX. Для серії зразків, одержаних шляхом переметалювання алкілметалорганічних реагентів, найбільш активними виявились ті, які було одержано з додаванням піридину до реакційної суміші. У випадку застосування фенілмагній броміду як трансметалюючого агента для NiCl<sub>2</sub>(dme) жодних позитивних ефектів піридину на каталітичну активність одержаних композитів знайдено не було. Зразки, одержані за допомогою трифенілфосфіну (Ni/C-I, Ni/C-IV, Ni/C-VI), однозначно характеризуються

меншою продуктивністю в реакції гідрування в порівнянні з іншими зразками.

### 3.3. Розподіл частинок Ni на поверхні вугілля

Методом SEM були отримані мікрофотографії 9 зразків нанесених каталізаторів (рис. 11-19), і в режимі BSE (Back scattered electrons) можна досліджувати дисперсію металу на поверхні композиту. На даних зображеннях області, в яких знаходяться атоми металу, підсвічуються яскравим світлим забарвленням.

		
Рис. 11. Зразок Ni/C-I	Рис. 12. Зразок Ni/C-II	Рис. 13. Зразок Ni/C-III
		
Рис. 14. Зразок Ni/C-VII	Рис. 15. Зразок Ni/C-VIII	Рис. 16. Зразок Ni/C-IX
		
Рис. 17. Зразок Ni/C-IV	Рис. 18. Зразок Ni/C-V	Рис. 19. Зразок Ni/C-VI

Так, для всіх одержаних зразків помітна велика кількість яскраво підсвічених голкоподібних частинок, розміри яких знаходяться на межі

роздільної здатності приладу (~1 мікрометру). Таким чином можна зробити висновок, що розподіл нікелю на поверхні носія є відносно рівномірним для всіх одержаних зразків нікелю на активованому вугіллі.

Методом EDX було охарактеризовано середній вміст Ni на поверхні, (табл. 2). Згідно з даними EDX є суттєва відмінність між очікуваним та одержаним вмістом нікелю у зразках - вміст металу у зразках вар'юється від 1 до 4,5 % за масою композиту. Потенційними причинами неповного осадження металу можуть бути неповне переметалювання магній- або літійорганічної сполуки за час проведення реакції, або ж занадто висока стійкість металоорганічної сполуки Ni(II).

Найменший вміст нікелю (1% металу за масою) знайдено для зразку Ni/C-VIII, що був синтезований з використанням феніл магній броміду та піридину в якості ліганду. Імовірно, утворений комплекс (рис. 20) є стійким навіть при температурі і 68°C, і тому розкладається не кількісно в ході одержання композиту нікелю на активованому вугіллі.

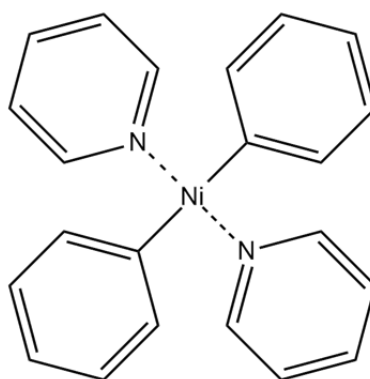
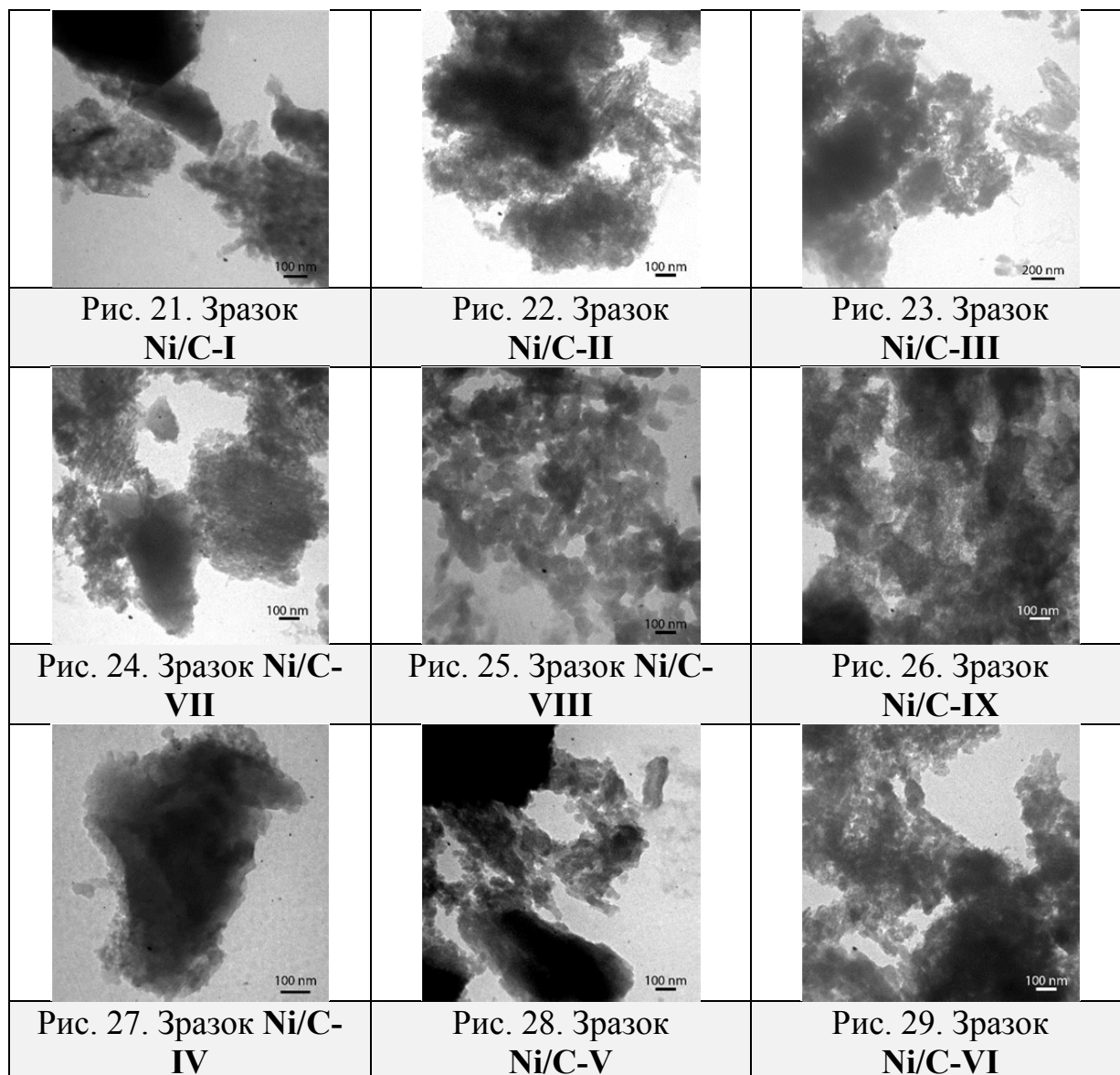


Рис. 20. Структурне зображення комплексу Ni(Ph)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>

### 3.4. Дослідження композитів методом TEM

Для аналізу розміру наночастинок методом TEM були отримані фотографії 9 зразків нанесених каталізаторів (рис. 20-29):



У випадку наявності наночастинок металу розміром більше 50 нм на мікрофотографіях, одержаних за допомогою ТЕМ, мають бути помітні контрастні області темного забарвлення. Проте такі об'єкти сферичної форми радіусом близько 20 нм помітні лише у випадку зразку Ni/C-I. У випадку мікрофотографій більшості зразків помітні дрібні частинки з гострими краями середнього рівня контрастності, природу яких важко встановити. Для зразків Ni/C-I, Ni/C-IV та Ni/C-VI можна бачити окремі утворення середньої контрастності сферичної форми радіусом близько 50 нм (Рис. 27). Також більші області сірого забарвлення з гострими краями помітні на мікрофотографіях зразків Ni/C-IV (Рис. 21).

Для всіх наведених прикладів наявності аномальних областей на мікрофотографіях підтверджуються присутність кристалічних фаз на поверхні даного композиту підтверджується наявністю дифракційних плям для одержаних зображень методом ТЕМ (Рис. 30-32). Внаслідок відносно низької контрастності даних зон, проте наявності дифракційних плям на мікрофотографіях можна припустити, що дані великі області належать оксиду нікелю, який може утворюватись внаслідок окиснення зразків при їх перенесенні до каталітичної суміші, а також під час пробопідготовки до дослідження зразків за допомогою ТЕМ.

В той же час, відсутність зон з різною контрастністю для багатьох зразків вказує на те, що більшість металу на поверхні композитів знаходиться у вигляді наночастинок дуже малого розміру, менше 10 нанометрів в діаметрі. Такий діапазон розмірів знаходиться за межами роздільної здатності використаного трансмісійного електронного мікроскопу. Для більш точного визначення розміру частинок металу необхідно скористатися трансмісійною електронною мікроскопією високої роздільної здатності, або ж іншими інструментальними методами дослідження.



### **3.5. Порівняння каталітичних та структурних властивостей композитів нікелю та активованого вугілля**

Таким чином, за SEM всі 9 зразків характеризуються рівномірним розподілом нікельвмісних частинок на поверхні, проте відрізняються за вмістом металу у складі композиту, а також за наявністю середньоконтрастних об'єктів на мікрофотографіях ТЕМ розміром від 50 нм.

Порівняння значень вмісту металу в складі композиту та виходу 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну у реакції гідрування хіноліну з використанням даних композитів не призводить до одержання симбатної залежності між двома параметрами.

Найбільш активні композити в реакції гідрування хіноліну композити нікелю на вугіллі на зображеннях TEM характеризуються відсутністю зон з визначеними гранями, суттєво відмінною контрастністю від інших елементів зображення та наявності дифракційних плям на зображеннях, що вказує на дуже високу дисперсність нікелю в даних зразках.

## Висновки

1. В результаті проведеного дослідження знайдено, що нанесені катализатори - нікель на вугіллі - які було отримано шляхом розкладу сформованих *in situ* металорганічних сполук нікелю, можуть бути використані як ефективні катализатори гідрування хіноліну.
2. Додавання піридину сприяло отриманню найактивніших катализаторів у випадку використання алкілметалоорганічних реагентів як переметалюючих реагентів у реакції з  $\text{NiCl}_2(\text{dme})$ . У той же час було встановлено, що у випадку використання фенілмагній броміду для одержання композиту нікелю на вугіллі додавання інших лігандів не впливає на вихід тетрагідрохіноліну.
3. Серед композитів, одержаних при відновленні  $\text{NiCl}_2(\text{dme})$  металоорганічними сполуками без додаткових лігандів, найбільш продуктивним виявився композит, одержаний при використанні фенілмагнійброміду. У випадку відновлення бутилітієм або бутилмагнійхлоридом додавання піридину веде до суттєвого підвищення продуктивності композиту, але в присутності трифенілфосфіну в усіх випадках формуються композити, що характеризуються найнижчою каталітичною продуктивністю в реакції гідрування хіноліну.
4. Було встановлено, що для синтезованих композитів характерний рівномірний розподіл частинок металу по поверхні носія, проте нанесення нікелю шляхом розкладу металорганічних сполук  $\text{Ni}(\text{II})$  одержаних *in situ* не є кількісним.
5. Визначено, що найбільш активні композити в реакції гідрування хіноліну характеризуються відсутністю великих контрастних утворень розміром більше 50 нм на зображеннях ТЕМ, які зустрічаються на мікрофотографіях менш активних в реакції гідрування хіноліну композитів нікелю на вугіллі.

### Список використаних джерел

- 1) Heterogeneously Catalyzed Processes in Industry. *Industrial Catalysis*, **2015**, 261–298. <https://doi.org/10.1002/9783527684625.ch8>
- 2) Hutchings, G. J.; Wells, R. P. K.; Bailie, J. E. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation. *Science Progress*, **1999**, 82, 233–250. <https://doi.org/10.1177/003685049908200303>
- 3) 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. *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 9274–9278. <https://doi.org/10.1002/anie.200802134>
- 4) McKenna, F.-M.; Anderson, J. A. Selectivity Enhancement in Acetylene Hydrogenation over Diphenyl Sulphide-Modified Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, **2011**, 281, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.05.003>
- 5) McCue, A. J.; Guerrero-Ruiz, A.; Ramirez-Barria, C.; Rodríguez-Ramos, I.; Anderson, J. A. Selective Hydrogenation of Mixed Alkyne/Alkene Streams at Elevated Pressure over a Palladium Sulfide Catalyst. *Journal of Catalysis*, **2017**, 355, 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.09.004>
- 6) Rui, N.; Wang, Z.; Sun, K.; Ye, J.; Ge, Q.; Liu, C. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effects of Pd and Oxygen Vacancy. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, 218, 488–497. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.069>
- 7) Zhao, C.; He, J.; Lemonidou, A. A.; Li, X.; Lercher, J. A. Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of Bio-Derived Phenols to Cycloalkanes. *Journal of Catalysis*, **2011**, 280, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.02.001>
- 8) Yang, Y.; Zhu, X.; Wang, L.; Lang, J.; Yao, G.; Qin, T.; Ren, Z.; Chen, L.; Liu, X.; Li, W.; Wan, Y. Breaking Scaling Relationships in Alkynol Semi-

- Hydrogenation by Manipulating Interstitial Atoms in Pd with d-Electron Gain. *Nature Communications*, **2022**, 13. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30540-z>
- 9) Jiang, L.; Liu, K.; Hung, S.-F.; Zhou, L.; Qin, R.; Zhang, Q.; Liu, P.; Gu, L.; Chen, H. M.; Fu, G.; Zheng, N. Facet Engineering Accelerates Spillover Hydrogenation on Highly Diluted Metal Nanocatalysts. *Nature Nanotechnology*, **2020**, 15, 848–853. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0746-x>
- 10) Mbah, R. E.; Wasum, D. Russian-Ukraine 2022 War: A Review of the Economic Impact of Russian-Ukraine Crisis on the USA, UK, Canada, and Europe. *Advances in Social Sciences Research Journal*, **2022**, 9, 144–153. <https://doi.org/10.14738/assrj.93.12005>
- 11) Egorova, K. S.; Ananikov, V. P. Which Metals Are Green for Catalysis? Comparison of the Toxicities of Ni, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh, and Au Salts. *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55, 12150–12162. <https://doi.org/10.1002/anie.201603777>
- 12) Courilleau, D.; Bissierier, M.; Jullian, J.-C.; Lucas, A.; Bouyssou, P.; Fischmeister, R.; Blondeau, J.-P.; Lezoualc'h, F. Identification of a Tetrahydroquinoline Analog as a Pharmacological Inhibitor of the cAMP-Binding Protein Epac. *Journal of Biological Chemistry*, **2012**, 287, 44192–44202. <https://doi.org/10.1074/jbc.m112.422956>
- 13) List, G.; Jackson M. The battle over hydrogenation (1903-1920). *INFORM - International News on Fats, Oils and Related Materials*, **2007**, 18 (6), 403–405
- 14) Kakaei, K.; Esrafil, M. D.; Ehsani, A. Introduction to Catalysis. *Interface Science and Technology*, **2019**, 1–21. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814523-4.00001-0>
- 15) Jeddi, N.; Scott, N. W. J.; Fairlamb, I. J. S. Well-Defined Pd<sub>n</sub> Clusters for Cross-Coupling and Hydrogenation Catalysis: New Opportunities for Catalyst Design. *ACS Catalysis*, **2022**, 12, 11615–11638. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03345>

- 16) Wiseman, C. L. S.; Zereini, F. Airborne Particulate Matter, Platinum Group Elements and Human Health: A Review of Recent Evidence. *Science of The Total Environment*, **2009**, 407, 2493–2500.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.057>
- 17) Yamaguchi, J.; Muto, K.; Itami, K. Recent Progress in Nickel-Catalyzed Biaryl Coupling. *European Journal of Organic Chemistry*, **2012**, 2013, 19–30.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201200914>
- 18) Aziz, M. A. A.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Mukti, R. R.; Taufiq-Yap, Y. H.; Sazegar, M. R. Highly Active Ni-Promoted Mesostructured Silica Nanoparticles for CO<sub>2</sub> Methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, 147, 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.015>
- 19) Xu, L.; Song, H.; Chou, L. Mesoporous Nanocrystalline Ceria–Zirconia Solid Solutions Supported Nickel Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 18001–18020.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.128>
- 20) Thomas, J. M. Heterogeneous Catalysis: Enigmas, Illusions, Challenges, Realities, and Emergent Strategies of Design. *The Journal of Chemical Physics*, **2008**, 128. <https://doi.org/10.1063/1.2832309>
- 21) Lipshutz, B. H. Development of Nickel-on-Charcoal as a “Dirt-Cheap” Heterogeneous Catalyst: A Personal Account. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2001**, 343, 313–326. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(20010430\)343:4<313::aid-adsc313>3.0.co;2-a](https://doi.org/10.1002/1615-4169(20010430)343:4<313::aid-adsc313>3.0.co;2-a)
- 22) Sergeev, A. G.; Webb, J. D.; Hartwig, J. F. A Heterogeneous Nickel Catalyst for the Hydrogenolysis of Aryl Ethers without Arene Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 20226–20229.  
<https://doi.org/10.1021/ja3085912>
- 23) 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.; Volochnyuk, D. M.; Kolotilov, S. V. Air-Stable Efficient

- Nickel Catalyst for Hydrogenation of Organic Compounds. *Catalysts*, **2023**, 13, 706. <https://doi.org/10.3390/catal13040706>
- 24) Zhao, G.; Zou, J.; Chen, X.; Liu, L.; Wang, Y.; Zhou, S.; Long, X.; Yu, J.; Jiao, F. Iron-Based Catalysts for Persulfate-Based Advanced Oxidation Process: Microstructure, Property and Tailoring. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, *421*, 127845. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127845>
- 25) Fan, W. K.; Tahir, M. Recent Trends in Developments of Active Metals and Heterogenous Materials for Catalytic CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Renewable Methane: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9, 105460. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>
- 26) Bai, L.; Wang, X.; Chen, Q.; Ye, Y.; Zheng, H.; Guo, J.; Yin, Y.; Gao, C. Explaining the Size Dependence in Platinum Nanoparticle Catalyzed Hydrogenation Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55, 15656–15661. <https://doi.org/10.1002/anie.201609663>
- 27) Lázár, I.; Szabó, H. J. Prevention of the Aggregation of Nanoparticles during the Synthesis of Nanogold-Containing Silica Aerogels. *Gels*, **2018**, 4, 55. <https://doi.org/10.3390/gels4020055>
- 28) Karim, W.; Spreafico, C.; Kleibert, A.; Gobrecht, J.; VandeVondele, J.; Ekinici, Y.; van Bokhoven, J. A. Catalyst Support Effects on Hydrogen Spillover. *Nature*, **2017**, 541, 68–71. <https://doi.org/10.1038/nature20782>
- 29) Wu, Y.; Yu, H.; Guo, Y.; Jiang, X.; Qi, Y.; Sun, B.; Li, H.; Zheng, J.; Li, X. A Rare Earth Hydride Supported Ruthenium Catalyst for the Hydrogenation of N-Heterocycles: Boosting the Activity via a New Hydrogen Transfer Path and Controlling the Stereoselectivity. *Chemical Science*, **2019**, 10, 10459–10465. <https://doi.org/10.1039/c9sc04365a>
- 30) Newman, D. J.; Cragg, G. M. Natural Products as Sources of New Drugs over the Last 25 Years. *Journal of Natural Products*, **2007**, 70, 461–477. <https://doi.org/10.1021/np068054v>
- 31) Denmark, S. E.; Venkatraman, S. On the Mechanism of the

- Skraup–Doebner–Von Miller Quinoline Synthesis. *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71, 1668–1676.  
<https://doi.org/10.1021/jo052410h>
- 32) Kaur, K.; Jain, M.; Reddy, R. P.; Jain, R. Quinolines and Structurally Related Heterocycles as Antimalarials. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2010**, 45, 3245–3264. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.04.011>
- 33) Xia, J.; Wang, D.; Yang, R.; Deng, Y.; Deng, G.-J. Synthesis of Tetrahydroquinoline Derivatives via Electrochemical Hydrocyanomethylation or Hydrogenation of Quinolines with MeCN. *Green Chemistry*, **2024**, 26, 5160–5166. <https://doi.org/10.1039/d4gc00164h>
- 34) Sridharan, V.; Suryavanshi, P. A.; Menéndez, J. C. Advances in the Chemistry of Tetrahydroquinolines. *Chemical Reviews*, **2011**, 111, 7157–7259. <https://doi.org/10.1021/cr100307m>
- 35) Wang, T.; Zhuo, L.-G.; Li, Z.; Chen, F.; Ding, Z.; He, Y.; Fan, Q.-H.; Xiang, J.; Yu, Z.-X.; Chan, A. S. C. Highly Enantioselective Hydrogenation of Quinolines Using Phosphine-Free Chiral Cationic Ruthenium Catalysts: Scope, Mechanism, and Origin of Enantioselectivity. *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133, 9878–9891. <https://doi.org/10.1021/ja2023042>
- 36) Mao, H.; Chen, C.; Liao, X.; Shi, B. Catalytic Hydrogenation of Quinoline over Recyclable Palladium Nanoparticles Supported on Tannin Grafted Collagen Fibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2011**, 341, 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.03.023>
- 37) 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 Catalysis*, **2021**, 11, 8197–8210. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01561>
- 38) Liu, C.; Wang, M.; Liu, S.; Wang, Y.; Peng, Y.; Lan, Y.; Liu, Q. Manganese-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Quinolines Enabled by  $\pi$ - $\pi$  Interaction\*\*. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60, 5108–

5113. <https://doi.org/10.1002/anie.202013540>

- 39) Vermaak, V.; Vosloo, H. C. M.; Swarts, A. J. Fast and Efficient Nickel(II)□  
catalysed Transfer Hydrogenation of Quinolines with Ammonia Borane.

*Advanced Synthesis & Catalysis*, **2020**, 362, 5788–5793.

<https://doi.org/10.1002/adsc.202001147>