

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.47

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-7-26

*А. О. Сергеев, Д. В. Носуля, А. В. Чериков
Д. А. Заброда, Д. С. Косьяненко, В. М. Мохов*

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: segeew@yandex.ru

Представлен обзор каталитического гидрирования, как одного из ведущих способов получения азотсодержащих гетероциклических соединений с восстановленной кольцевой системой, являющихся ценными продуктами во многих отраслях промышленности. Описаны различные подходы к синтезу данных соединений с использованием гомо- и гетерогенных каталитических систем и применением различных восстановителей, обозначены основные сферы применения насыщенных N-гетероциклов.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гидрирование, пиридин, хинолин

Введение

Химия гетероциклических соединений является важным разделом органической химии, на долю которой приходится почти половина известных органических веществ. Соединения данного типа имеют широкое применение в синтезе фармацевтических препаратов, красителей, агрохимикатов. Некоторые гетероциклы обладают биохемилюминесцентными и фотохромными свойствами, что делает их пригодными компонентами для применения в материаловедении, в качестве аналитических реагентов и т. д. Кроме того, они используются в полимерной химии и могут обладать полупроводниковыми свойствами, входить в состав светоизлучающих диодов, фотоэлектрических элементов, систем сбора света и жидкокристаллических систем. Гетероциклы демонстрируют свои уникальные свойства в качестве катализаторов и лигандов металлов в неорганическом синтезе [1; 2].

Подсчитано, что 59 % низкомолекулярных лекарственных препаратов содержат в своей структуре азотсодержащие гетероциклы, что подчеркивает их высокую важность и для фармацевтической промышленности [3].

Одним из направлений получения таких соединений, содержащих насыщенные связи углерод-углерод и углерод-азот, является восстановление кольцевой системы, содержащей

N-гетероатом. В данном обзоре будут выделены основные способы получения наиболее распространенных восстановленных N-гетероаренов, таких как 1,2,3,4-тетрагидрохинолин (1,2,3,4-ТГХ), пиперидин, индолин и пирролидин, а также рассмотрены гомо- и гетерогенные катализаторы, применяемые в процессах получения этих веществ.

1. Применение азотсодержащих гетероциклических соединений с восстановленной кольцевой системой

Пиперидин, как один из самых распространенных и многотоннажных продуктов данного класса, нашел свое применение в качестве исходного вещества для синтеза важных промышленных фунгицидов, таких, например, как фенпропидин, применяющийся для борьбы с мучнистой росой зерновых культур [4]. Синтезируемые на основе пиперидина производные также нашли свое применение в сфере получения ионных жидкостей, активно используемых в области приготовления суперконденсаторов или литий-ионных батарей с высокой удельной емкостью [5]. Пиперидин также может быть использован для синтеза пиперина. Биологическая активность пиперина проявляется в его воздействии на многие ферментные системы, Р-гликопротеин, детоксикации организма и усиление всасывания и биодоступности других лекарственных молекул [6].

Многие производные продуктов гидрирования хинолина и изохинолина обладают способностью отпугивать кровососущих насекомых. Простейшими соединениями этого ряда являются формил- и ацетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, которые широко испытаны под названием кюзол и кюзол А [7].

1,2,3,4-ТГХ и его производные активно используют для синтеза пуриновых оснований, которые играют ключевую роль в важнейших процессах, происходящих в живых системах. Модификация структуры пуриновых оснований, а также синтез нуклеозидов и нуклеотидов на их основе, привели к открытию большого числа биологически активных соединений, в том числе и используемых в медицинской практике для лечения онкологических и вирусных заболеваний. Среди производных 6-аминопурина выявлены соединения, обладающие противоопухолевой активностью. Синтез (пурин-6-ил)-производных ароматических, алифатических и гетероциклических аминов, как правило, осуществляют из соответствующих 6-галогенпуринов реакцией ароматического нуклеофильного замещения в условиях кислотного или основного катализа или же без дополнительных активаторов/катализаторов, а также реакцией Бухвальда–Хартвига [8].

Некоторые хиральные лиганды, полученные из тетрагидрохинолина, нашли применение в асимметрическом синтезе. Так, производные фосфина/фосфорамидита, содержащие в структуре фрагмент 1,2,3,4-ТГХ, были идентифицированы как подходящие хиральные лиганды для Rh-катализируемого гидрирования акрилатов и аминокрилатов. Было обнаружено, что подобные комплексы полезны в асимметричных реакциях Фриделя–Крафтса [9].

Пирролидин применяется в химической промышленности при производстве биологически активных соединений, пестицидов, индикаторов, красителей и других веществ, он также служит исходным веществом для синтеза лекарственных средств ноотропного типа (улучшающих память и обучение), например, пир-ацетама, 4-аминомасляной кислоты, а также антибиотиков линкомицина и клиндомицина. Производное пирролидина – N-винилпирролидон-2 – используют для производства водорас-

творимого поливинилпирролидона, широко применяемого в медицине (как средство для дезинтоксикации организма и для пролонгации действия других лекарств), а также в косметической и текстильной промышленности [10].

Учитывая огромную область применения, на сегодняшний момент остается актуальным поиск способов получения восстановленной кольцевой системы азотсодержащих гетероциклических соединений. Далее будут рассмотрены способы получения N-гетероциклов с восстановленной кольцевой системой.

2. Способы получения азотсодержащих гетероциклических соединений с восстановленной кольцевой системой

В настоящее время существует несколько подходов для синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений с восстановленной кольцевой системой, это связано с тем, что для большинства отраслей, особенно для фармакологической, необходимы сложные структуры, содержащие несколько циклов с различными заместителями, для синтеза которых применяют большое количество стадий, включающие такие как N-алкилирование и N-ацилирование, стадии восстановительного аминирования, перегруппировка Аза-Кляйзена, реакции конденсации, циклизации и т. д. [11–14]. Для синтеза относительно простых структур, например для получения 1,2,3,4-ТГХ, в основном, используют реакцию циклизации, перегруппировку Бекмана, а также гидрирование (рис. 1).

Особое внимание привлекает процесс гидрирования азотсодержащих гетероциклов, таких как пиррол, пиридин, хинолин, имидазол, пиримидин и т. д, поскольку продукты восстановления являются базовой основой для синтеза уже более сложных структур, имеющих широкое применение. Данную реакцию возможно проводить с высокой селективностью, и таким образом, получая из относительно дешевого сырья необходимые для дальнейшего синтеза или применения вещества. В сравнении с первыми двумя способами, каталитическое гидрирование представляет собой наиболее перспективный метод получения 1,2,3,4-ТГХ, поскольку он является одностадийным, и используется доступное сырье.

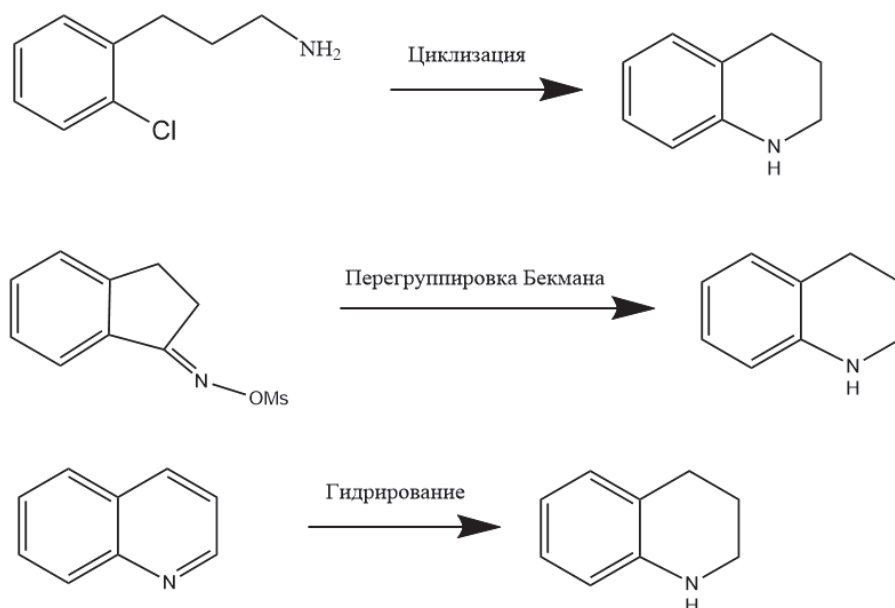


Рис. 1. Схемы получения ТГХ различными способами

Среди каталитических способов гидрирования существуют две разновидности каталитического восстановления – гомогенное и гетерогенное. При гетерогенном гидрировании субстрат находится в жидкой или газовой фазе, а реакция протекает на поверхности твердого катализатора. При гомогенном гидрировании активация молекулярного водорода и реакция проходят в растворе субстрата и катализатора.

2.1. Некаталитическое восстановление азотсодержащих гетероциклов комплексными гидридами металлов

Использование в качестве источника водорода гидридов различных металлов является достаточно популярным способом, широко используемым для восстановления ненасыщенных углерод-углеродных связей, карбонильных соединений и т. д. [15; 16], приводящий к высоким выходам основных продуктов. Однако в случае восстановления пиридина с помощью NaBH_4 реакция идет только в том случае, если субстрат содержит электроакцепторные заместители. На большинство пиридинов, содержащих единственный электроакцепторный заместитель во 2-м или 4-м положении, боргидрид натрия не оказывает никакого влияния. Ввиду этого, гидрированию с помощью тетрагидробората натрия подвергают производные пиридина с заместителями в 3-м и 5-м положениях. Восстановление проводят в среде различных растворителей (вода, этанол и диглим), и обычно данная реакция сопровождается образованием дигидропиридинов или же

производных пиперидина с низкими выходами, что ограничивает сферу применения данной восстановительной системы.

При использовании гидридов других металлов растворение их в пиридине сопровождается образованием комплексов металлов. При этом, по большей части, данные гидриды металлов также не полностью восстанавливают гетероциклическое кольцо. В случае хинолина, изохинолина, индола и их производных, реакция с гидридами металлов протекает намного легче, чем в случае с производными пиридина. При определенных условиях удается в течение нескольких часов получать полностью восстановленное гетероциклическое кольцо с выходами от 6 до 85 %. [17; 18]. Ввиду столь значительных ограничений, как возможность проведения реакции только с некоторыми субстратами и достаточно низкий выход целевых продуктов в этих реакциях, восстановление азотсодержащих гетероциклов при помощи гидридов металлов не нашло широкого применения.

Большинство исследований, направленных на изучение закономерностей протекания вышеупомянутых реакций, по большей части, были проведены в прошлом столетии. На сегодняшний же день активно изучается процесс восстановления гидридами металлов и боранами в присутствии различных каталитических систем (рис. 2) [19–21], использование которых позволяет достигать выходов основных продуктов до 99 %, а также проводить реакцию в воде, при меньших температуре и времени реакции.

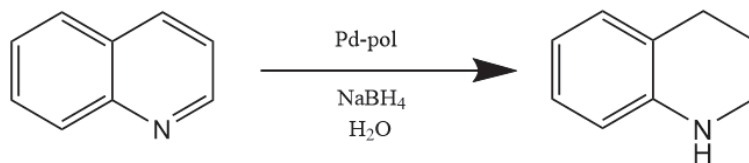


Рис. 2. Схема процесса каталитического гидрирования хинолина с использованием боргидрида натрия

По современным тенденциям «зеленой химии», изучение процесса гидрирования различных соединений сводится к применению в качестве восстанавливающего реагента молекулярного водорода, поскольку в сравнении с гидридами металлов данный способ менее вредный, более безопасный и дешевый.

2.2. Восстановление азотсодержащих гетероциклов с использованием гомогенных катализаторов

Применение гомогенных катализаторов в реакциях гидрирования получило широкое распространение в качестве одного из методов органической химии благодаря работам Уилкинсона, Крэбтри, Ноулза и Нойори, которые создали различные высокоэффективные катализаторы для гидрирования C=C и C=O связей [22].

Одним из направлений применения гомогенных катализаторов является асимметричное гидрирование, направленное на получение оп-

ределенных оптических изомеров. Данному способу гидрирования гетероаренов посвящены множество работ, которые подробно описаны в обзорах [23; 24]. Среди катализаторов в основном используют комплексы на основе родия, рутения, иридия, железа, палладия, в качестве лигандов – соединения боранов и фосфорных кислот. Например, для гидрирования хинолинов были разработаны две различные каталитические системы. Одной из них является высокоактивный иридиевый катализатор Ir/дифосфин/I₂, в котором йод является важнейшей добавкой, обеспечивающей активность и энантиоселективность. Стерически «защищенные» индолы можно эффективно гидрировать, используя комплексы Rh или Ru с трансхелатирующими бисфосфиновыми лигандами (рис. 3). Производные пиридина с хиральными и ахиральными вспомогательными веществами могут быть эффективно гидрированы с использованием Ir/N-P катализаторов в присутствии йода.

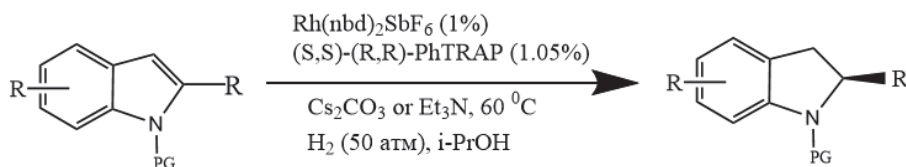


Рис. 3. Схема процесса гидрирования производных индола с использованием гомогенного катализатора на основе родия

Следует подчеркнуть, что до сих пор не была создана каталитическая система для гидрирования широкого спектра субстратов, включающего более четырех различных гетероаренов. Кроме того, многие системы асимметричного гидрирования основаны на кислотной активации субстратов, что может быть ограничением для получения более простых продуктов. Также в данных реакциях при использовании молекулярного водорода в качестве восстановителя зачастую прибегают к высоким давлениям порядка 50–70 атм с использованием автоклавной установки.

Другими же задачами, при выполнении которых возможно использование гомогенных катализаторов, является селективное гидрирование. В случае пиридина, к сожалению, имеется достаточно мало литературы, посвященной использованию гомогенных катализаторов в процессе гидрирования. Имеются примеры гидрирования хинолина с помощью газообразного H₂ с гомогенными металлическими катализаторами, которые были впервые описаны Фишем и его коллегами в 1982 году (рис. 4) с выходом 1,2,3,4-ТГХ 100 % при времени реакции 2 часа [25].

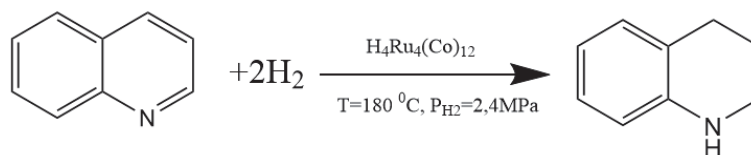


Рис. 4. Схема процесса гидрирования хинолина с использованием гомогенного катализатора на основе рутения

Гомогенное гидрирование N-гетероциклов, включая хинолин, оказалось возможным с использованием разных предшественников катализаторов: Rh, Ru, Ir и Os [26]. К сожалению, в большинстве случаев гомогенные катализаторы показывали низкую активность в мягких условиях. Почти во всех случаях требовалось применение высоких давлений, температур или длительного времени реакции. Например, при использовании гомогенных катализаторов на основе Ir для гидрирования хинолинов при ком-

натной температуре обычно требуются давление 15 атм H_2 для высокой конверсии, в то время как катализаторы, работающие при более низких давлениях водорода, требуют повышенных температур ($\sim 100^\circ C$ или выше) [27]. Крэбтри и его коллеги сообщили о новом гомогенном катализаторе на основе Ir, который катализировал гидрирование хинолинов в мягких условиях – давление водорода составляло 1 атм и температура реакции $25^\circ C$, однако время синтеза составляло 18 часов (рис. 5) [28].

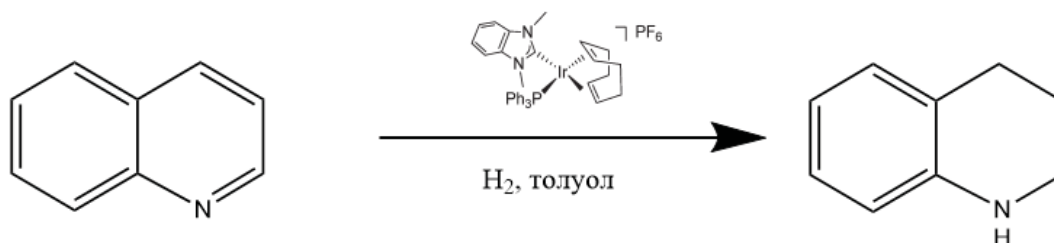


Рис. 5. Схема процесса гидрирования хинолина в присутствии гомогенного катализатора на основе иридия

Хотя большинство гомогенных катализаторов на основе переходных металлов проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с гетерогенными катализаторами, многие гомогенные системы требуют присутствия добавок, таких как I_2 , кислота или PPh_3 , для хорошей конверсии или селективности. Кроме того, использование гомогенных металлических катализаторов в промышленных масштабах ограничено практическими проблемами из-за трудностей в их извлечении из реакционной смеси, дороговизны и сложной активацией [29].

Многие проблемы, присущие гомогенным каталитическим системам, можно решить, используя гетерогенные системы. Использование таких катализаторов представляет собой наиболее перспективный и удобный, с точки зрения промышленной реализации, способ получения восстановленной гетероциклической кольцевой системы.

2.3. Гидрирование азотсодержащих гетероциклов с использованием гетерогенных катализаторов

Гетерогенные катализаторы играют важную роль в химической промышленности, из-за их низкой стоимости и простоты разделения и переработки они нашли применение в промышленных методах синтеза многих веществ. Среди наиболее промышленно важных процессов гетерогенные катализаторы используются в 80 % реакций, что значительно больше доли некаталитических или реакций с применением гомогенных катализаторов [30; 31]. В процессах гидрирования азотсодержащих гетероциклических соединений используют катализаторы на основе благородных металлов (Au, Pt, Pd, Ag, Ru, Ir) и неблагородных металлов переменной валентности.

В данном разделе акцент будет смещен в сторону использования молекулярного водорода, поскольку, по сравнению с другими вос-

становителями, он представляет собой «зеленый» источник H_2 для каталитического гидрирования азотсодержащих гетероциклов, из-за 100 % атомной эффективности, в то время как использование других доноров водорода не только снижает атомную эффективность, но и приводит к образованию побочных продуктов. Например, использование муравьиной кислоты в качестве донора водорода иногда приводит к образованию N-формамидов [32], а спиртов – к N-алкилированным производным 1,2,3,4-ТГХ [33].

Катализаторы на основе золота

Золото обладает богатыми координационными свойствами, но долгое время считалось каталитически неактивным. С 1973 года катализ золотом стал актуальной темой в гомогенном и гетерогенном катализе из-за обнаружения катализаторов на его основе, демонстрирующих значительно более высокую активность и селективность в определенных реакциях по отношению к другим металлическим катализаторам, включая металлы платиновой группы, [34; 35]. Процессы гидрирования, ка-

тализируемые Au, обычно осуществляются в сложных условиях из-за ограниченной способности золота к активации и диссоциации водорода.

В настоящее время имеется сравнительно мало информации о катализаторах на основе золота, использующихся в процессах гидрирования именно азотсодержащих гетероциклов. Однако некоторые исследования были проделаны в этом направлении, используя в качестве субстрата хинолин. Так, группа ученых [36] использовала частицы золота (со средним размером частиц 2 нм), диспергированные на большой площади поверхности, в качестве носителя использовался оксид титана ($Au/HSA-TiO_2$). Данный образец катализатора оказался эффективным для селективного гидрирования широкого спектра замещенных хинолинов, даже при температурах ниже 25 °C (рис. 6).

В табл. 1 видно, что $Au/HSA-TiO_2$ обеспечивает заметно лучшую каталитическую активность и селективность, чем катализаторы на основе Pd, Pt и Ru.

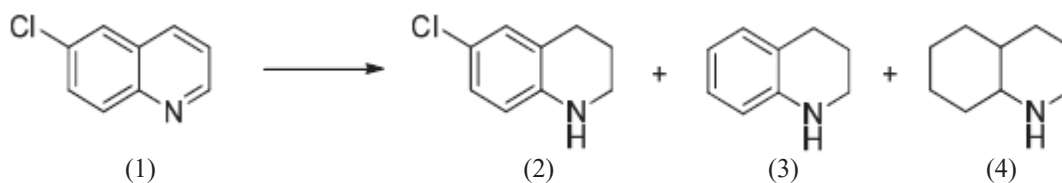


Рис. 6. Схема процесса гидрирования 6-хлорхинолина с использованием катализатора на основе золота

Таблица 1

Конверсия и селективность, полученные при гидрировании 6-хлорхинолина при различных условиях реакции. Давление водорода 20 атм, растворитель толуол [36]

Катализатор	Т, °C	Время реакции, ч	Конверсия, %	Селективность, %		
				2	3	4
Au/TiO ₂ -WGC	80	4	43	100	0	0
Au/TiO ₂ -M	80	4	100	100	0	0
Pd/C	80	4	74	61	28	11
Pt/C	80	4	81	53	31	16
Ru/Al ₂ O ₃	80	4	37	46	30	24
Au/HSA-TiO ₂	80	1,5	100	100	0	0
Au/HSA-TiO ₂	60	3	100	100	0	0
Au/HSA-TiO ₂	25	16	92	100	0	0
Pd/HSA-TiO ₂	60	3	92	86	12	2
Pt/HSA-TiO ₂	60	3	97	92	7	1
Ru/HSA-TiO ₂	60	3	93	88	11	1
Au/HSA-TiO ₂	60	3	98	100	0	0

Обычно считается, что хинолин и продукты его гидрирования отравляют катализаторы на основе Pd, Pt, Ru и др. из-за сильного координационного взаимодействия, наблюдаемого между ними, однако приведенные выше катализаторы на основе Au проявили способность сохранять свою активность. Еще одним преимуществом является то, что Au/HSA-TiO₂ демонстрирует впечатляющую хемоселективность при гидрировании более сложных субстратов, содержащих в своем строении легко восстанавливаемые группы, такие как галогены, кетоны и oleфины.

Группа исследователей [37] изучала наночастицы золота, заключенные в мезопоры модифицированного кремнийсодержащего материала SBA-15, полученного адсорбционно-восстановительным методом и впервые примененного в качестве хемоселективного катализатора для гидрирования хинолина. Было изучено влияние содержания металла, температуры прокаливания, а также структуры носителя на каталитические свойства Au-катализаторов. В результате наилучшим образом оказался катализатор, содержащий 1,2 % масс. золота, полученный при прокаливании прекатализатора в потоке воздуха при 500 °С в течение 3 ч. На данном катализаторе автором удалось получить высокие показатели выхода для 1,2,3,4-ТГХ (порядка 96 %) и его производных (поряд-

ка 79–96 %) при температуре 100 °С, давлении водорода 20 атм и времени реакции 4 ч с использованием воды в качестве растворителя.

Для увеличения каталитической активности вышеупомянутого состава катализатора, авторы [38] синтезировали биметаллический катализатор следующего состава Au₅Pt₁@SBA-15 с соотношением золота к платине, равным 5:1. Применение такого катализатора позволило сохранить высокие показатели выхода 1,2,3,4-ТГХ при проведении реакции в существенно более мягких условиях.

Катализаторы на основе платины

Катализаторы на основе Pt интенсивно используются при очистке нефти, гидрогенизации ненасыщенных соединений, а также в ликвидации CO и NO_x из газов [39–40].

Ряд интересных работ, основанных на применении платиновых катализаторов, был посвящен удовлетворению требований высокой производительности в каталитическом гидрировании хинолина в мягких условиях [41–44]. Для достижения поставленных целей использовалось два пути – применение эффекта размера частиц и взаимодействия металла с носителем (EMSI). Эксперименты показали, что предлагаемые катализаторы, полученные с использованием вышеуказанных стратегий, достигают впечатляющей каталитической активности и селективности (табл. 2).

Таблица 2

Данные по селективному восстановлению хинолина с использованием гетерогенных катализаторов на основе платины

Катализатор	Растворитель	Восстановитель	T, °C	P _{H₂} , атм	Конверсия, %	Селективность, %	TOF, ч ⁻¹
Pt _{нано}	H ₂ O	H ₂	130	30	>99	>99	-
Pt/TiO ₂ -ED	толуол	H ₂	30	10	>99	>99	5,8
Pt/NR-CeO ₂	толуол	H ₂	25	20	>99	>99	667
Pt/SiO ₂ @RF	толуол	H ₂	25	1	>99	>99	15,2

Кроме того, имеется исследование [45] частиц платины, нанесенных на модифицированный углеродом оксид алюминия (PtAD/C-Al₂O₃), в процессе гидрирования хинолина. Катализатор готовили методом нанесения на поверхность носителя, а восстановление активной металлической фазы проводили путем нагрева полученного порошка до 300 °С.

Гидрирование проводили в автоклаве. В результате авторам удалось достигнуть конверсии и селективности 99,6 % и 99,3 % соответственно (TOF = 1081 ч⁻¹). Температура процесса со-

ставляла 120 °С, давление водорода 20 атм и время синтеза 2,5 часа с использованием в качестве растворителя толуола. Как заявляют исследователи, катализатор стабильно работает на протяжении минимум 4 циклов без потери своей активности.

Как утверждают авторы [46], для осуществления процесса гидрирования хинолина и его производных в мягких условиях, зачастую стоит прибегать к использованию триметаллических катализаторов, обладающих синергетическим эффектом, так как они обладают рядом

преимуществ в сравнении с монометаллическими. Группа ученых создала катализатор, состоящий из платины, рутения и никеля (1 % масс. Pt), нанесенных на углерод. Авторы проводили сравнение полученных результатов гидрирования хинолина на триметаллическом катализаторе (рис. 7) с результатами, полученными при использовании монометаллических

катализаторов этих же металлов, нанесенных на углерод, в результате данная стратегия позволяет получать 1,2,3,4-ТГХ с 64 % выходом (100 % конверсия, TOF = 329,3 ч⁻¹) при температуре процесса 80 °С, давлении водорода 50 атм и времени синтеза 1 ч, что намного превосходит результаты, полученные на монометаллических катализаторах.

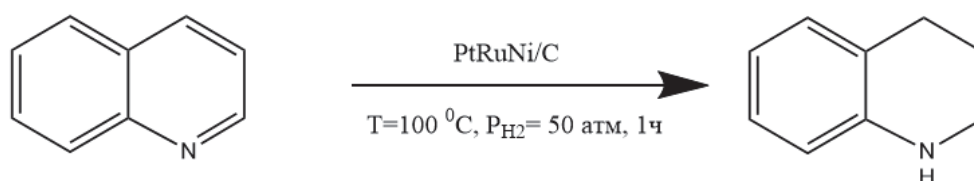


Рис. 7. Схема процесса гидрирования хинолина на триметаллическом катализаторе

Имеются исследования, посвященные изучению процесса гидрирования индола и производных пиридина на платиновых катализаторах [47–50]. Представленные результаты свидетельствуют об отсутствии эффективности катализаторов, поскольку при использовании почти всех субстратов наблюдалась низкая конверсия (зачастую меньше 10 %), а также применялось высокое давление водорода (30–50 атм) и большая длительность синтеза, варьирующаяся, в зависимости от субстрата, в диапазоне 8–65 часов.

Катализаторы на основе палладия

Среди катализаторов на основе благородных металлов, описанных в литературе, катализаторы на основе Pd являются одними из наиболее изученных. Данный металл обладает сильной способностью поглощать и диссоциировать водород на поверхности катализатора [51; 52]. Благодаря своим особым свойствам, катализаторы на основе Pd демонстрируют большой потенциал в реакциях гидрирования и дегидрирования [53; 54]. Палладиевые катализаторы хорошо себя зарекомендовали и в процессах гидрирования пиридина и его производных [48–50; 55–61], индола [47] и пиррола [62].

Что касается хинолина, то с точки зрения селективного гидрирования данного соединения, был разработан ряд катализаторов на основе Pd. Обобщая опубликованную литературу, можно сказать, что носители в основном включают оксиды металлов [63–66], органические полимеры [67; 68], полимерный графитовый нитрид углерода (g-C₃N₄) [26] и нанопористые углеродные материалы [69; 70].

Использование нанопористых углеродных материалов, легированных азотом, в качестве

носителей объясняется тем, что они имеют высокую удельную площадь поверхности, хорошо развитую пористую структуру, высокую устойчивость к кислотным и щелочным средам, а также сильное координационное взаимодействие с металлическими наночастицами [71]. Так, авторы [70] сообщили о получении пористых углеродных материалов, легированных азотом, с использованием хитозана, ионных жидкостей и расплавленной соли. Благодаря большой площади поверхности, богатой пористой структуре и высокой дисперсности Pd_{NP} данные катализаторы демонстрируют превосходную каталитическую активность и селективность в чрезвычайно мягких условиях (0,6 % мольн. Pd, 0,1 МПа H₂ и 80 °С) в отношении гидрирования хинолиновых соединений. Выходы полученных продуктов составляют 90 % и более (TOF = 25–180 ч⁻¹ в зависимости от субстрата). Используя другие исходные вещества для создания углеродного материала, такие как меламина и глюкоза, авторам [69] удалось провести похожее исследование процесса гидрирования хинолина и его производных уже при меньшей температуре (50 °С) и меньшем содержании металла (0,38 % мольн. Pd по отношению к хинолину), имея при этом выход самого 1,2,3,4-ТГХ в районе 90 %. Для достижения большего выхода (97–99 %) авторы прибегали к увеличению давления водорода до 20 атм и времени синтеза порядка 10 ч.

С недавнего времени графитовый нитрид углерода привлек огромное внимание в катализе в качестве носителя металла ввиду своих интересных физических и химических свойств [30]. В одном исследовании [26] частицы пал-

ладия, нанесенные на упорядоченный мезопористый нитрид углерода ($\text{Pd@ompg-C}_3\text{N}_4$) и приготовленные с использованием SBA-15, были протестированы в процессе гидрирования хинолина. В результате удается достичь 99 % выхода 1,2,3,4-ТГХ при давлении водорода 1 атм, температуре 40 °С и времени синтеза 2 ч.

Вода считается экологически чистой альтернативой органическим растворителям из-за таких преимуществ, как ее нетоксичные и негорючие свойства, низкая стоимость, устойчивость и высокая теплоемкость. Некоторые работы показали, что катализаторы работают лучше в воде, чем в обычных органических растворителях в определенных каталитических реакциях [72]. Все вышеупомянутые катализаторы хорошо работают в органических растворителях, таких как циклогексан, толуол, ТГФ, спирты и т. д., однако они демонстрируют плохую каталитическую активность или неактивность в воде. Это объясняется образованием водородных связей между гидроксильными группами воды и атомом азота в гетероциклической кольцевой системе, который подавляет адсорбцию хинолина на поверхности катализатора и приводит к низкой активности. Однако найдено, что наночастицы Pd, нанесенные на органические полимеры, могут обеспечить эффективное гидрирование хинолина в воде [67; 68]. Катализатор Pd на полимерной подложке (приготовленный путем сополимеризации $\text{Pd}(\text{AAEMA})_2$, этилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата) дал 99 % выход 1,2,3,4-ТГХ при 80 °С и 10 атм H_2 в водной среде [73].

По сравнению с уже рассмотренными металлами, катализаторы на основе рутения, родия и иридия менее изучены, однако проявляют схожие свойства, поэтому является целесообразным их совместное рассмотрение.

Катализаторы на основе рутения, родия и иридия (Ru, Rh, Ir)

По сравнению с катализаторами на основе Pd и Pt, каталитическая активность катализаторов на основе Ru относительно низкая. Для проведения реакции всегда требуются высокие температуры реакции и высокое давление H_2 . Для оптимизации каталитической активности и селективности используют следующие методы: 1) изменение поверхностных свойств носителя (кислота, основание и т. д.) для усиления взаимодействий между металлом и носителем; 2) регулирование среды, окружающей металлические центры, для изменения электронной структуры или управления морфологией металлов и 3) уменьшение размеров частиц металла для изоляции катализаторов с одним атомным центром, получая максимальную эффективность атома металла. Катализаторы на основе родия, напротив, имеют большую активность в реакциях гидрирования, однако, как и в случае с иридием, имеется малое количество работ, посвященных тематике гидрирования азотсодержащих гетероциклических соединений [71].

Последние успехи в области каталитического гидрирования N-гетероаренов с использованием рутениевых, родиевых и иридиевых катализаторов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Данные по недавним реакциям селективного гидрирования хинолина с использованием гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов

№	Катализатор	Растворитель	T, °C	P_{H_2} , атм	Конверсия, %	Выход, %	TOF, ч ⁻¹	Источник
1	$\text{Ir}_{1+\text{NPs}}/\text{CMK}$	EtOH	100	20	>99	>99 (0,7 ч)*	7800	[74]
2	7 % Ir/ α -MoC	MeOH	120	30	95	94 (1 ч)*	65	[75]
3	IrO_2	MeOH	25	1	98	98	—	[76]
4	** Rh_2O_3	TFE	40	5	>99	>99 (16 ч)*	—	[77]
5	Rh-PVP	-	100	5	99	94 (2 ч)*	—	[78]
6	Rh/rGO	[BMIM]BF ₄	80	10	>99	>99 (24 ч)*	—	[79]
7	Rh/MgO	-	100	10	100	100	2100	[80]
8	Rh/PEG	Toluene	100	30	97	97	320	[81]
9	Rh-PLC	i-Propanol	200	20	100	49,6 (2,5 ч)*	—	[82]
10	Rh-C60	i-Propanol	100	20	99	97 (4 ч)*	123,4	[83]
11	**Rh/ Al_2O_3	HFIP	20	1	84	33 (22 ч)*	—	[47]

Окончание табл. 3

№	Катализатор	Растворитель	T, °C	P _{H₂} , атм	Конверсия, %	Выход, %	TOF, ч ⁻¹	Источник
12	**RhCl•[CH ₂ -CH(COOH)] _n	H ⁺	35	1	100	100 (1 ч)*	–	[84]
13	RuSiO ₂ @mSiO ₂	H ₂ O	90	20	100	100	29,9	[85]
14	Ru/CTABMMT	MeOH	100	30	94	92	156,5	[86]
15	Ru/MgO	THF	150	50	100	92	3400	[87]
16	Ru/SiO ₂	n-Octane	100	30	-	-	185	[88]
17	**Ru/CN-SBA-15	H ₂ O	90	20	>99	>99 (6 ч)*	2689	[89]
18	Ru@NC-500	EtOH	30	20	99,6	99,6 (4 ч)*	–	[90]

* – время синтеза

** – в качестве субстрата используют пиридин (4; 12; 17) и индол (11), остальное – хинолин

Катализаторы на основе никеля

История использования никелевых катализаторов берет свое начало в 1897 г., когда П. Сабатье впервые применил его в процессах гидрирования. С тех пор различные разновидности составов никелевых катализаторов, отличающаяся своей высокой эффективностью, простотой и дешевизной, нашли широкое применение в промышленных процессах [91]. Одними из первых, кто начал исследовать закономерности протекания процесса гидрирования азотсодержащих гетероциклов, были Падоеа, Сабатье и Майлэ, которые проводили восстановление пиридина в паровой фазе при 140 °C на мелкодисперсном никелевом катализаторе. Ушаков и соавторы гидрировали пиридин в проточной системе в присутствии никеля на силикагеле с добавлением палладия (0,4 %) при 150 °C и обнаружили, что полученный катализат содержит 75 % пиперидина и 25 % непрореагировавшего пиридина. Шуткин и Тулупов гидрировали пиридин на скелетном никель-алюминиевом катализаторе при 150 °C и получили сложную смесь продуктов, содержащую пиррол, пикколины и амиламины в дополнение к пиперидину [92].

Открытие восстановительной способности мелкодисперсного никеля П. Сабатье, хотя и не увенчалось успехом в восстановлении пиридина до пиперидина, однако это привело к исследованию других никелевых катализаторов (полученных из солей или оксидов никеля) для той же цели. Разработка никелевого катализатора Ренея дала химикам более активную форму этого металла.

Авторами [93] исследовался процесс гидрирования пиридина в присутствии этилового спирта на никелевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия (содержание никеля около 20 % масс.). В результате удалось получить 100 %

выход основного продукта (N-этилпиперидин) при температуре 200 °C, давлении водорода 65 атм и времени реакции 2 ч. Однако для достижения таких результатов требовались высокие загрузки катализатора. Известны и другие работы, в которых авторы использовали никелевый катализатор, нанесенный на оксид алюминия с применением непрерывной схемы получения целевого продукта [94–97]. Для достижения высоких выходов пиперидина, авторы в интервале температур 110–200 °C прибегали к использованию высокого давления, варьирующегося от 50 до 200 атм, а также применению большого избытка водорода. При таких условиях удается получить 100–300 г пиперидина/литр катализатора в час. Немаловажным фактором в каталитических реакциях играет размер частиц металла на поверхности носителя и методика приготовления катализатора. Так, авторам [98] удалось достичь 98–99 % выхода пиперидина при 150 °C, давлении 40 атм, четырехкратном избытке водорода и скорости подачи пиридина 10 ч⁻¹.

Процесс гидрирования ряда производных пиридина и хинолина был исследован авторами работы [99] с использованием катализатора следующего состава: Ni/Phen@SiO₂-800 (Phen – 1,10-фенантролин моногидрат; 800 – температура прокаливания образца катализатора). В результате при температуре реакции 140 °C, давлении водорода 40 атм и времени синтеза 24 ч удается восстанавливать пиридин и его производные с высокими выходами целевого продукта. В случае гидрирования хинолина при меньшей температуре и меньшем давлении (130 °C, 30 атм) выход 1,2,3,4-ТГХ составляет 90 %.

Также приводятся сведения [100] о применении катализатора типа никеля Ренея, полученного путем обработки ультразвуком сплава

никеля и алюминия, для гидрирования индола и хинолина, в результате чего авторам удалось получить соответствующие индолины с выходами 78–84 % и тетрагидрохинолины с выходами 92–99 %.

В последние годы широкое распространение в качестве носителей получили различные модификации углерода. Так, авторами [101] был разработан высокоэффективный мезопористый катализатор (Ni-CeO_x/CN-550), полученный пропиточным методом с последующим высокотемпературным восстановлением. При 120 °C и давлении водорода 20–30 атм были получены различные виды восстановленных N-гетероциклов с выходами 86 ~ >99 %.

Использование композита, содержащего наночастицы никеля и углеродистые многослойные графеноподобные частицы на аэросиле, полученного пиролизом нанесенного комплекса никеля с меламином, позволяет достигать 25 % выхода 1,2,3,4-ТГХ при температуре 100 °C и давлении водорода 100 атм [102].

Другим примером является использование композитов, содержащих наночастицы NiO

(от 1 до 10 % (масс.) Ni), нанесенных на уголь NORIT. Каталитическая активность композитов была связана с образованием *in situ* активных центров за счет восстановления NiO, поэтому композиты могли храниться на воздухе без потери своих каталитических характеристик. Наиболее активным оказался образец, имеющий следующий состав Ni/C-3 (3 – массовое содержание (%) Ni в образце), поскольку с его помощью в метаноле при температуре 100 °C и давлении водорода 100 атм удается достичь высоких выходов продуктов гидрирования хинолина, однако, в случае восстановления пиридина, максимальный достигнутый выход не превышал 38 % [103].

Известно также применение никеля для создания би- и триметаллических катализаторов (рис. 8) [104–106]. Подобный подход в некоторых случаях позволяет значительно увеличить активность металла, проводя процесс гидрирования в более мягких условиях, или же, применяя все те же условия реакции, добиться внушительного снижения загрузки металла, при этом не уменьшая выход основного продукта.

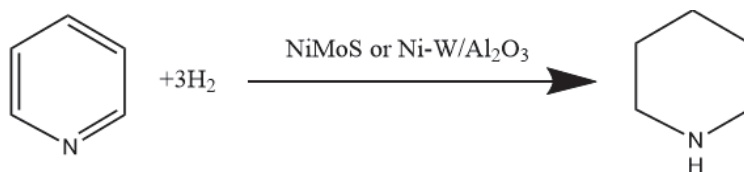


Рис. 8. Схема процесса гидрирования пиридина на биметаллических катализаторах

Катализаторы на основе других металлов переменной валентности не нашли столь широкого распространения, поэтому рассмотрим их совместно.

Катализаторы на основе других металлов переменной валентности (Fe, Cu, Co, Ag)

Одной из главных задач современного каталитического процесса является поиск дешевого и доступного металла для создания катализатора, выполняющего те или иные необходимые функции. С этой целью группа Ванга изготовила пористые N-легированные графеновые слои, покрытые кобальтовыми наночастицами (CoO_x@CN) с использованием простого и эффективного пиролиза гидрохлорида D-глюкозамина, меламина и Co(OAc)₂·4H₂O [107]. Примечательно, что почти 100 %-ный выход целевого продукта был достигнут за 3 часа при 120 °C и 30 атм H₂ с относительно высоким TOF 4,1 ч⁻¹. Авторы обнаружили, что CoO_x@CN был относительно стабилен во время испыта-

ний на повторное использование и мог быть переработан 12 раз, но тенденция в каталитической эффективности была переменчивой с конечным выходом 57 %. Очевидно, что более высокая возможность повторного использования CoO_x@CN была обусловлена его специфической инкапсулированной структурой, которая не только ингибирует агрегацию и выщелачивание наночастиц кобальта, но и значительно ослабляет сильную координацию между атомами азота в гетероциклах и активными наночастицами металла.

Другой эффективный состав катализатора для процесса гидрирования хинолина и его производных разработала группа ученых [108]. Исследователи разработали нанослоистые гибриды сульфида кобальта-молибдена с помощью гидротермального процесса с использованием предшественников металлов. Составы сульфида кобальта-молибдена можно было настраивать, просто изменяя молярное соотношение

предшественников металлов. Оптимальным являлся катализатор состава – Co-Mo-S-0,83 (где 0,83 – мольное отношение кобальта к молибдену). В результате удалось эффективно гидрировать хинолин в течении 6 часов при температуре 150 °C и давлении водорода 12 атм. Попытки его повторного использования оказывались неудовлетворительными, однако данный катализатор можно считать довольно активным, поскольку его применение позволяет селективно гидрировать более 20 функционализированных N-гетероаренов.

Также имеются другие отчеты об применении кобальтовых катализаторов в процессе гидрирования хинолина [109; 110]. Одна группа вышеупомянутых ученых использует катализатор на основе кобальта в виде частиц, приготовленного *in situ* путем взаимодействия $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с обильным количеством цинкового порошка. Данный катализатор показал высокую активность в случае хинолина и его производных, но низкую в случае индола. Другая группа исследователей использовала биметаллический катализатор ($\text{Co}_3\text{Cu}_1\text{O}_x$). Ученые выяснили, что медь в определенных соотношениях с кобальтом способна менять кардинально его свойства. Продemonстрировав низкую способность к гидрированию хинолина монометаллическими катализаторами на основе меди и кобальта, исследователям удалось успешно получить 1,2,3,4-ТГХ и другие продукты производных хинолина с выходами больше 99 % при давлении водорода 40 атм и временем синтеза 15 часов.

Что касается пиридина и его производных, Беллер и его коллеги [111] успешно синтезировали кобальтовый катализатор, нанесенный на оксид титана, приготовленный путем пропитки оксида титана раствором ацетата кобальта/меламина и последующим пиролизом. Данная каталитическая система демонстрирует хорошую активность и селективность для гидрирования пиридина в бескислотных условиях. Несколько замещенных пиридинов были успешно гидрированы в соответствующие функционализированные пиперидины в воде в качестве растворителя. Также была продемонстрирована возможность повторного использования катализатора и его применение для синтеза биоактивных соединений.

К сожалению, гетерогенные катализаторы на основе Fe не были достаточно хорошо исследованы применительно к рассматриваемым субстратам. Разработка высокоэффективных катализаторов на основе железа для селектив-

ного гидрирования N-гетероаренов весьма желательна, они могли бы иметь большой потенциал применения в промышленности из-за низкой стоимости и высокой доступности соединений данного металла. В данной области катализаторов большой прорыв был совершен группой Беллера с пиролизом $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ и N-арилиминопиридина, использованных для получения смешанной фазы видов Fe (Fe_3C , металлического Fe и FeN_x) и N-легированного углерода [112]. Разнообразные хинолины с различными функциональными группами могут быть успешно гидрированы в их соответствующие 1,2,3,4-тетрагидропроизводные с умеренным или хорошим выходом при 140 °C и давлении водорода 50 атм. Однако разработка более эффективных катализаторов на основе Fe все еще остается сложной задачей.

Что касается таких металлов как медь и серебро, то они не используются как монометаллические катализаторы, поскольку реакция гидрирования N-гетероаренов на этих металлах либо не протекает, либо же идет с малыми выходами основных продуктов. Однако они нашли свое применение в синтезе биметаллических катализаторов для данных процессов [57; 60; 109].

Заключение

В обзоре были рассмотрены основные способы получения N-гетероциклов с восстановленной кольцевой системой. Обозначены основные сферы применения данных соединений, описаны гомо- и гетерогенные каталитические системы, применяемые в процессе гидрирования N-гетероциклов. Выделены основные источники водорода, применяемые в качестве восстановителя. Выполненный анализ научнотехнической и патентной литературы показывает, что основной упор направлен на применение гетерогенных каталитических систем, содержащие благородные и неблагородные металлы переменной валентности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Amin, A. A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles / A. Amin, T. Qadir, P. K. Sharma, I. Jeelani, H. Abe // The Open Medicinal Chemistry Journal, 2022. – V. 16, № 1.
2. Marcos, C. F. One-pot synthesis and chemistry of bis[1,2]dithiopyrroles / C. F. Marcos, C. Polo, O. A. Rakitin, C. W. Rees, T. Torroba // Chemical Communications, 1997. – № 9. – P. 879–880.
3. Vitaku, E. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals: Miniperspective /

- E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2014. – V. 57, № 24. – P. 10257–10274.
4. Пат. 103265504 Китай, МПК С 07 D 295/023. Synthesis method of Fenpropidin / P. Chen [et al.]. – заявл. 04.06.2013 г.; опублик. 28.08.2013 г. – 5 с.
5. Пат. 103833675 Китай, МПК С 07 С 303/40. Piperidine ionic liquid, and preparation method and application thereof. / M. Zhou [et al.]. – заявл. 26.11.2012; опублик. 04.06.2014. – 11 с.
6. Singh, I. Piperine and Derivatives: Trends in Structure-Activity Relationships / I. Singh, A. Choudhary // *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2015. – V. 15, № 17. – P. 1722–1734.
7. Мельников, Н. Н. Химия и технология пестицидов / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1974. – 768 с.
8. Груздев, Д. А. Синтез конъюгатов пурина и 2-аминопурина, содержащих в положении 6 фрагменты гетероциклических аминов: 8 / Д. А. Груздев [и др.] // *Химия гетероциклических соединений* – 2015. – Т. 51, № 8. – С. 738–744.
9. Sridharan, V. Advances in the Chemistry of Tetrahydroquinolines / V. Sridharan, P. A. Suryavanshi, J. C. Menéndez // *Chemical Reviews*, 2011. – V. 111, № 11. – P. 7157–7259.
10. Li, Petri G. Pyrrolidine in Drug Discovery: A Versatile Scaffold for Novel Biologically Active Compounds / Petri G. Li, M. V. Raimondi, V. Spanò, R. Holl, P. Barraja, A. Montalbano // *Topics in Current Chemistry*, 2021. – V. 379, № 5. – P. 34.
11. Benedetti, E. Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles via Ring-Closing Ene-Ene and Ene-Yne Metathesis Reactions: An Easy Access to 1- and 2-Benzazepine Scaffolds and Five- and Six-Membered Lactams / E. Benedetti, M. Lomazzi, F. Tibiletti, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, M. Malacria, G. Palmisano, A. Penoni // *Synthesis*, 2012. – V. 44, № 22. – P. 3523–3533.
12. Ghosh, D. Sequential Aza-Claisen Rearrangement and Ring-Closing Metathesis as a Route to 1-Benzazepine Derivatives / D. Ghosh, L. Thander, S. Ghosh, S. Chattopadhyay // *Synlett*, 2008. – V. 2008, № 19. – P. 3011–3015.
13. Fujiwara, J. A new synthesis of nitrogen-containing heterocycles by means of organoaluminum reagents / J. Fujiwara, H. Sano, K. Maruoka, H. Yamamoto // *Tetrahedron Letters*, 1984. – V. 25, № 22. – P. 2367–2370.
14. Deiters, A. Synthesis of Oxygen- and Nitrogen-Containing Heterocycles by Ring-Closing Metathesis / A. Deiters, S. F. Martin // *Chemical Reviews*, 2004. – V. 104, № 5. – P. 2199–2238.
15. Zhang, X. Magnesium oxide-supported potassium hydride as a transition-metal-free catalyst for the selective hydrogenation of alkynes / X. Zhang, H. Liang, F. Chang // *Journal of Catalysis*, 2024. – V. 440. – P. 115851.
16. Yakabe, S. Hydrogenation of alkenes with sodium borohydride and moist alumina catalyzed by nickel chloride / S. Yakabe, M. Hirano, T. Morimoto // *Tetrahedron Letters*, 2000. – V. 41, № 35. – P. 6795–6798.
17. Keay, J. G. The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides / J. G. Keay // *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1986. – V. 39. – P. 1–77.
18. Lyle, R. E. The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides / R. E. Lyle, P. S. Anderson // *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1966. – V. 6. – P. 45–93.
19. Sun, B. Selective N-cycle hydrogenation of quinolines with sodium borohydride in aqueous media catalyzed by hectorite-supported ruthenium nanoparticles / B. Sun, D. Carnevale, G. Süss-Fink // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016. – V. 821. – P. 197–205.
20. Dell'Anna, M. M. A polymer supported palladium(II) β -ketoesterate complex as active and recyclable pre-catalyst for selective reduction of quinolines in water with sodium borohydride / M. M. Dell'Anna, G. Romanazzi, S. Intini, A. Rizzuti, C. Leonelli, A. F. Piccinni, P. Mastroianni // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. – V. 402. – P. 83–91.
21. Choi, J. Bimetallic PdRh-Fe₃O₄ nanoparticle-catalyzed highly selective quinoline hydrogenation using ammonia borane / J. Choi, A. Cho, J. H. Cho, B. M. Kim // *Applied Catalysis A: General*, 2022. – V. 642. – P. 118709.
22. de Vries, J. G. Handbook of homogeneous hydrogenation / J. G. de Vries, C. J. Elsevier. – Weinheim : Wiley-VCH, 2007. – 1568 p.
23. Kim, A. N. Recent Advances in Homogeneous Catalysts for the Asymmetric Hydrogenation of Heteroarenes / A. N. Kim, B. M. Stoltz // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 23. – P. 13834–13851.
24. Zhou, Y.-G. Asymmetric Hydrogenation of Heteroaromatic Compounds / Y.-G. Zhou // *Accounts of Chemical Research*, 2007. – V. 40, № 12. – P. 1357–1366.
25. Fish, R. H. Homogeneous catalytic hydrogenation. 1. Regiospecific reductions of polynuclear aromatic and polynuclear heteroaromatic nitrogen compounds catalyzed by transition metal carbonyl hydrides / R. H. Fish, A. D. Thorndsen, G. A. Cremer // *Journal of the American Chemical Society*, 1982. – V. 104, № 19. – P. 5234–5237.
26. Gong, Y. A novel catalyst Pd@omp-g-C₃N₄ for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions / Y. Gong, P. Zhang, X. Xu, Y. Li, H. Li, Y. Wang // *Journal of Catalysis*, 2013. – V. 297. – P. 272–280.
27. Yamaguchi, R. Homogeneous Catalytic System for Reversible Dehydrogenation–Hydrogenation Reactions of Nitrogen Heterocycles with Reversible Interconversion of Catalytic Species / R. Yamaguchi, C. Ikeda, Y. Takahashi, K. Fujita // *Journal of the American Chemical Society*, 2009. – V. 131, № 24. – P. 8410–8412.
28. Dobereiner, G. E. Iridium-Catalyzed Hydrogenation of N-Heterocyclic Compounds under Mild Conditions by an Outer-Sphere Pathway / G. E. Dobereiner, A. Nova, N. D. Schley, N. Hazari, S. J. Miller, O. Eisenstein, R. H. Crabtree // *Journal of the American Chemical Society*, 2011. – V. 133, № 19. – P. 7547–7562.
29. Song, Q. Ru clusters confined in Hydrogen-bonded organic frameworks for homogeneous catalytic hydrogenation of N-heterocyclic compounds with heterogeneous recyclability / Q. Song, D. Xu, W. David Wang, J. Fang, X. Sun, F. Li, B. Li, J. Kou, H. Zhu, Z. Dong // *Journal of Catalysis*, 2022. – V. 406. – P. 19–27.
30. Gong, Y. Graphitic carbon nitride polymers: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation / Y. Gong, M. Li, H. Li, Y. Wang // *Green Chemistry*, 2015. – V. 17, № 2. – P. 715–736.
31. Bravo-Suárez, J. J. Design of Heterogeneous Catalysts for Fuels and Chemicals Processing: An Overview / J. J. Bravo-Suárez, R. V. Chaudhari, B. Subramaniam // *ACS Symposium Series* / ed. Bravo-Suárez J.J., Kidder M.K., Schwartz V. Washington, DC: American Chemical Society, 2013. – V. 1132. – P. 3–68.
32. Han, Y. Ordered Porous Nitrogen-Doped Carbon Matrix with Atomically Dispersed Cobalt Sites as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation of N-Heterocycles / Y. Han, Z. Wang, R. Xu, W. Zhang, W. Chen, L. Zheng, J. Zhang, J. Luo, K. Wu, Y. Zhu, C. Chen, Q. Peng, Q. Liu, P. Hu, D. Wang, Y. Li // *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. – V. 57, № 35. – P. 11262–11266.

33. Abarca, B. An efficient one pot transfer hydrogenation and N-alkylation of quinolines with alcohols mediated by Pd/C/Zn / B. Abarca, R. Adam, R. Ballesteros // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. – V. 10, № 9. – P. 1826–1833.
34. Hashmi, A. S. K. Gold Catalysis / A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings // *Angewandte Chemie International Edition*, 2006. – V. 45, № 47. – P. 7896–7936.
35. Ciriminna, R. Industrial Applications of Gold Catalysis / R. Ciriminna, E. Falletta, C. Della Pina, J. H. Teles, M. Pagliaro // *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. – V. 55, № 46. – P. 14210–14217.
36. Ren, D. An unusual chemoselective hydrogenation of quinoline compounds using supported gold catalysts / D. Ren, L. He, L. Yu, R.-S. Ding, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. – V. 134, № 42. – P. 17592–17598.
37. Zhao, J. Au Nanoparticles Confined in SBA-15 as a Highly Efficient and Stable Catalyst for Hydrogenation of Quinoline to 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline / J. Zhao, H. Yuan, X. Qin, K. Tian, Y. Liu, C. Wei, Z. Zhang, L. Zhou, S. Fang // *Catalysis Letters*, 2020. – V. 150, № 10. – P. 2841–2849.
38. Zhao, J. AuPt bimetallic nanoalloys supported on SBA-15: A superior catalyst for quinoline selective hydrogenation in water / J. Zhao, H. Yuan, G. Yang, Y. Liu, X. Qin, Z. Chen, C. Weng-Chon, L. Zhou, S. Fang // *Nano Research*, 2022. – V. 15, № 3. – P. 1796–1802.
39. Chen, J. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications / J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia // *Nano Today*, 2009. – V. 4, № 1. – P. 81–95.
40. Yu, W. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts / W. Yu, M. D. Porosoff, J. G. Chen // *Chemical Reviews*, 2012. – V. 112, № 11. – P. 5780–5817.
41. Bai, L. Explaining the Size Dependence in Platinum-Nanoparticle-Catalyzed Hydrogenation Reactions / L. Bai, X. Wang, Q. Chen, Y. Ye, H. Zheng, J. Guo, Y. Yin, C. Gao // *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. – V. 55, № 50. – P. 15656–15661.
42. Li, S. A route to support Pt sub-nanoparticles on TiO₂ and catalytic hydrogenation of quinoline to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline at room temperature / S. Li, Y. Yang, Y. Wang, H. Liu, J. Tai, J. Zhang, B. Han // *Catalysis Science & Technology*, 2018. – V. 8, № 17. – P. 4314–4317.
43. Zhang, S. Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO₂ enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature / S. Zhang, Z. Xia, T. Ni, Z. Zhang, Y. Ma, Y. Qu // *Journal of Catalysis*, 2018. – V. 359. – P. 101–111.
44. Xue, X. Highly active and recyclable Pt nanocatalyst for hydrogenation of quinolines and isoquinolines / X. Xue, M. Zeng, Y. Wang // *Applied Catalysis A: General*, 2018. – V. 560. – P. 37–41.
45. Wu, J. Constructing fully exposed Pt atomically dispersed catalysts for enhanced multifunctional selective hydrogenation reactions / J. Wu, X. Li, K. Fu, D. Cao, D. Cheng // *Chemical Engineering Journal*, 2024. – V. 481. – P. 148706.
46. Zhang, H. PtRuNi/C novel nanostructures of platinum-ruthenium island-on-Ni/Ni(OH)₂ nanoparticles for the selective hydrogenation of quinoline / H. Zhang, A. Pei, J. Liao, L. Ruan, K. Yang, J. Wang, L. Zhu, B. H. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. – V. 834. – P. 155203.
47. Clarisse, D. Hexafluoroisopropanol: a powerful solvent for the hydrogenation of indole derivatives. Selective access to tetrahydroindoles or cis-fused octahydroindoles / D. Clarisse, B. Fenet, F. Fache // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. – V. 10, № 32. – P. 6587–6594.
48. Wagener, T. Accessing (Multi)Fluorinated Piperidines Using Heterogeneous Hydrogenation / T. Wagener, A. Heusler, Z. Nairoukh, K. Bergander, C. G. Daniliuc, F. Glorius // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 20. – P. 12052–12057.
49. Barwinski, B. Continuous-Flow Hydrogenation of 4-Phenylpyridine to 4-Phenylpiperidine with Integrated Product Isolation Using a CO₂ Switchable System / B. Barwinski, P. Migowski, F. Gallou, G. Franciò, W. Leitner // *Journal of Flow Chemistry*, 2017. – V. 7, № 2. – P. 41–45.
50. Irfan, M. Continuous Flow Hydrogenation of Functionalized Pyridines / M. Irfan, E. Petricci, T. N. Glasnov, M. Taddei, C. O. Kappe // *European Journal of Organic Chemistry*, 2009. – V. 2009, № 9. – P. 1327–1334.
51. Zhang, S. Tuning chemical compositions of bimetallic AuPd catalysts for selective catalytic hydrogenation of halogenated quinolines / S. Zhang, Z. Xia, T. Ni, H. Zhang, C. Wu, Y. Qu // *Journal of Materials Chemistry A*, 2017. – V. 5, № 7. – P. 3260–3266.
52. Mitsui, T. Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies / T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, M. Salmeron // *Nature*, 2003. – V. 422, № 6933. – P. 705–707.
53. Xu, X. Synthesis of Palladium Nanoparticles Supported on Mesoporous N-Doped Carbon and Their Catalytic Ability for Biofuel Upgrade / X. Xu, Y. Li, Y. Gong, P. Zhang, H. Li, Y. Wang // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. – V. 134, № 41. – P. 16987–16990.
54. Zhang, P. Solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons and alcohols with Pd@N-doped carbon from glucose / P. Zhang, Y. Gong, H. Li, Z. Chen, Y. Wang // *Nature Communications*, 2013. – V. 4, № 1. – P. 1593.
55. Hegedüs, L. Diastereoselective heterogeneous catalytic hydrogenation of N-heterocycles. Part I. Hydrogenation of pyridines / L. Hegedüs, V. Hada, A. Tungler, T. Máthé, L. Szepeszy // *Applied Catalysis A: General*, 2000. – V. 201, № 1. – P. 107–114.
56. Пат. 2783129 Российская Федерация, МПК С 07 С 5/08. Катализатор для селективного гидрирования пиридина и его производных и процесс гидрирования пиридина и его производных с использованием катализатора. / Л. М. Кустов [и др.]. – № 2021139793; заявл. 29.12.2021; опубл. 09.11.2022. – Бюл. № 31. – 7 с.
57. Пат. 2783193 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/44. Катализатор, модифицированный хитозаном, для селективного гидрирования пиридина и его производных и процесс гидрирования пиридина и его производных с использованием катализатора, модифицированного хитозаном. / Л. М. Кустов [и др.]. – № 2021139794; заявл. 29.12.2021; опубл. 09.11.2022. – Бюл. № 31. – 7 с.
58. Cheng, C. A highly efficient Pd–C catalytic hydrogenation of pyridine nucleus under mild conditions / C. Cheng, J. Xu, R. Zhu, L. Xing, X. Wang, Y. Hu // *Tetrahedron*, 2009. – V. 65, № 41. – P. 8538–8541.
59. Wollenburg, M. trans -Selective and Switchable Arene Hydrogenation of Phenol Derivatives / M. Wollenburg, A. Heusler, K. Bergander, F. Glorius // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 19. – P. 11365–11370.
60. Кустов, А. Л. Селективное гидрирование пиридина и его производных на биметаллических катализаторах / А. Л. Кустов, С. Ф. Дунаев, Т. Салми // *Журнал физической химии*. – 2022. – Т. 96, № 10. – С. 1444–1447.
61. Wagener, T. Interrupted Pyridine Hydrogenation: Asymmetric Synthesis of δ -Lactams / T. Wagener, L. Lückemeier, C. G. Daniliuc, F. Glorius // *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. – V. 60, № 12. – P. 6425–6429.
62. Hegedus, L. Hydrogenation of pyrrole derivatives - Part VI. An exception: catalytically unhydrogenable pyrroles /

- L. Hegedus, T. Mathe, G. Keglevich // *Applied Catalysis a: General*, 2003. – V. 245, № 1. – P. 179–183.
63. *Campanati, M.* Mild hydrogenation of quinoline: 1. Role of reaction parameters / M. Campanati, A. Vaccari, O. Piccolo // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. – V. 179, № 1. – P. 287–292.
64. *Guo, M.* Accelerated catalytic activity of Pd NPs supported on amine-rich silica hollow nanospheres for quinoline hydrogenation / M. Guo, C. Li, Q. Yang // *Catalysis Science & Technology*, 2017. – V. 7, № 11. – P. 2221–2227.
65. *Hashimoto, N.* Fine Tuning of Pd0 Nanoparticle Formation on Hydroxyapatite and Its Application for Regio-selective Quinoline Hydrogenation / N. Hashimoto, Y. Takahashi, T. Hara, S. Shimazu, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda // *Chemistry Letters*, 2010. – V. 39, № 8. – P. 832–834.
66. *Kokane, R.* Palladium supported on magnesium hydroxyl fluoride: an effective acid catalyst for the hydrogenation of imines and N-heterocycles / R. Kokane, Y. Corre, E. Kemnitz, M. K. Dongare, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, S. B. Umbarkar // *New Journal of Chemistry*, 2021. – V. 45, № 41. – P. 19572–19583.
67. *Zhang, Y.* Modular metal–carbon stabilized palladium nanoparticles for the catalytic hydrogenation of N-heterocycles / Y. Zhang, M. Mao, Y.-G. Ji, J. Zhu, L. Wu // *Tetrahedron Letters*, 2016. – V. 57, № 3. – P. 329–332.
68. *Zhang, Y.* Efficient Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles Catalyzed by Carbon-Metal Covalent Bonds-Stabilized Palladium Nanoparticles: Synergistic Effects of Particle Size and Water / Y. Zhang, J. Zhu, Y. Xia, X. Sun, L. Wu // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016. – V. 358, № 19. – P. 3039–3045.
69. *Ren, Y.* Selective hydrogenation of quinolines into 1,2,3,4-tetrahydroquinolines over a nitrogen-doped carbon-supported Pd catalyst / Y. Ren, Y. Wang, X. Li, Z. Zhang, Q. Chi // *New Journal of Chemistry*, 2018. – V. 42, № 20. – P. 16694–16702.
70. *Zhang, F.* N-doped hierarchical porous carbon anchored tiny Pd NPs: A mild and efficient quinolines selective hydrogenation catalyst / F. Zhang, C. Ma, S. Chen, J. Zhang, Z. Li, X.-M. Zhang // *Molecular Catalysis*, 2018. – V. 452. – P. 145–153.
71. *Wei, Z.* Recent advances in heterogeneous catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-heterocycles / Z. Wei, F. Shao, J. Wang // *Chinese Journal of Catalysis*, 2019. – V. 40, № 7. – P. 980–1002.
72. *Michel, C.* Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone / C. Michel, J. Zaffran, A. M. Ruppert, J. Matras-Michalska, M. Jędrzejczyk, J. Grams, P. Sautet // *Chem. Commun.*, 2014. – V. 50, № 83. – P. 12450–12453.
73. *Dell'Anna, M. M.* Highly selective hydrogenation of quinolines promoted by recyclable polymer supported palladium nanoparticles under mild conditions in aqueous medium / M. M. Dell'Anna, V. F. Capodiferro, M. Mali, D. Manno, P. Cotugno, A. Monopoli, P. Mastroilli // *Applied Catalysis A: General*, 2014. – V. 481. – P. 89–95.
74. *Shen, Q.* Breaking the activity limitation of iridium single-atom catalyst in hydrogenation of quinoline with synergistic nanoparticles catalysis / Q. Shen, H. Jin, P. Li, X. Yu, L. Zheng, W. Song, C. Cao // *Nano Research*, 2022. – V. 15, № 6. – P. 5024–5031.
75. *Li, S.* Atomically dispersed Ir/ α -MoC catalyst with high metal loading and thermal stability for water-promoted hydrogenation reaction / S. Li, R. Cao, M. Xu, Y. Deng, L. Lin, S. Yao, X. Liang, M. Peng, Z. Gao, Y. Ge, J.-X. Liu, W.-X. Li, W. Zhou, D. Ma // *National Science Review*, 2022. – V. 9, № 1. – P. nwab026.
76. *Ji, Y.* “Naked” Iridium(IV) Oxide Nanoparticles as Expedient and Robust Catalysts for Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles: Remarkable Vicinal Substitution Effect and Recyclability / Y. Ji, K. Wei, T. Liu, L. Wu, W. Zhang // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2017. – V. 359, № 6. – P. 933–940.
77. *Williams, S.* Hydrogenation of functionalised pyridines with a rhodium oxide catalyst under mild conditions / S. Williams, L. Qi, J. Cox R., P. Kumar, J. Xiao // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2024. – V. 22, № 5. – P. 1010–1017.
78. *Chaudhari, C.* Recyclable Rh-PVP nanoparticles catalyzed hydrogenation of benzoic acid derivatives and quinolines under solvent-free conditions / C. Chaudhari, H. Imatome, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka // *Catalysis Communications*, 2019. – V. 126. – P. 55–60.
79. *Karakulina, A.* Chemoselective reduction of heteroarenes with a reduced graphene oxide supported rhodium nanoparticle catalyst / A. Karakulina, A. Gopakumar, Z. Fei, J. Dyson P. // *Catalysis Science & Technology*, 2018. – V. 8, № 19. – P. 5091–5097.
80. *Sánchez, A.* Hydrogenation of arenes, N-heteroaromatic compounds, and alkenes catalyzed by rhodium nanoparticles supported on magnesium oxide / A. Sánchez, M. Fang, A. Ahmed, R. A. Sánchez-Delgado // *Applied Catalysis A: General*, 2014. – V. 477. – P. 117–124.
81. *Niu, M.* Highly efficient and recyclable rhodium nanoparticle catalysts for hydrogenation of quinoline and its derivatives / M. Niu, Y. Wang, P. Chen, D. Du, J. Jiang, Z. Jin // *Catalysis Science & Technology*, 2015. – V. 5, № 10. – P. 4746–4749.
82. *Campanati, M.* Mild hydrogenation of quinoline: 2. A novel Rh-containing pillared layered clay catalyst / M. Campanati, M. Casagrande, I. Fagiolino, M. Lenarda, L. Storaro, M. Battagliarin, A. Vaccari // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. – V. 184, № 1. – P. 267–272.
83. *Luo, Z.* Chemoselective reduction of quinoline over Rh-C₆₀ nanocatalysts / Z. Luo, Y. Min, D. Nechiyil, W. Bacsá, Y. Tison, H. Martinez, P. Lecante, I. C. Gerber, P. Serp, M. R. Axet // *Catalysis Science & Technology*, 2019. – V. 9, № 24. – P. 6884–6898.
84. А. с. 1327493 СССР, МПК С 07 D 211/02. Способ получения пиперидина или его производных / Э. А. Караханов [и др.]. – № 3975578; заявл. 05.10.1985; опубл. 30.01.1990, Бюл. № 4. – 3 с.
85. *Zhang, L.* Cooperation between the surface hydroxyl groups of Ru–SiO₂ @mSiO₂ and water for good catalytic performance for hydrogenation of quinoline / L. Zhang, X. Wang, Y. Xue, X. Zeng, H. Chen, R. Li, S. Wang // *Catal. Sci. Technol.*, 2014. – V. 4, № 7. – P. 1939–1948.
86. *Zhou, L.* Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports / L. Zhou, X. Qi, X. Jiang, Y. Zhou, H. Fu, H. Chen // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. – V. 392. – P. 201–205.
87. *Fang, M.* Ruthenium nanoparticles supported on magnesium oxide: A versatile and recyclable dual-site catalyst for hydrogenation of mono- and poly-cyclic arenes, N-heteroaromatics, and S-heteroaromatics / M. Fang, R. A. Sánchez-Delgado // *Journal of Catalysis*, 2014. – V. 311. – P. 357–368.
88. *Bianchini, C.* A comparison between silica-immobilized ruthenium(II) single sites and silica-supported ruthenium nanoparticles in the catalytic hydrogenation of model hetero- and polyaromatics contained in raw oil materials / C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, S. Moneti, M. Moreno,

- W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza // *Journal of Catalysis*, 2003. – V. 213, № 1. – P. 47–62.
89. Qian, W. Ru subnanoparticles on N-doped carbon layer coated SBA-15 as efficient Catalysts for arene hydrogenation / W. Qian, L. Lin, Y. Qiao, X. Zhao, Z. Xu, H. Gong, D. Li, M. Chen, R. Huang, Z. Hou // *Applied Catalysis A: General*, 2019. – V. 585. – P. 117183.
90. Nie, J. Highly efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature over Ru@NC-500 catalyst / J. Nie, Z. Zhu, Y. Liao, X. Xiao, F. Mauriello, Z. Zhang // *Molecular Catalysis*, 2022. – V. 526. – P. 112381.
91. Никелевые катализаторы в реакциях гидрирования органических соединений / С. С. Алиев [и др.] // *Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы*. – 2023. – Т. 72, № 4. – С. 31–41.
92. Шуйкин, Н. И. Гидрирование пиридина и 2-пиכולина на скелетном никель-алюминиевом катализаторе / Н. И. Шуйкин, В. М. Брусникина // *Известия АН СССР. Серия Химическая*. – 1959. – Т. 8, № 7. – С. 1240–1245.
93. Orito, Y. Hydrogenation of Pyridine by Supported Nickel Catalyst in Ethanol / Y. Orito, S. Niwa, S. Imai // *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, 1973. – V. 31, № 3. – P. 237–240.
94. Černý, M. Hydrogenolysis of nitrogen-containing compounds on a cobalt-molybdenum catalyst / M. Černý // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR*, 1979. – V. 44, № 1. – P. 85–98.
95. Пат. 1062900 Великобритания, МПК С 07 D 295/02. A process for the production of piperidine or its alkyl homologues by the catalytic hydrogenation of pyridine or its alkyl homologues. / K. Smeykal [et al.]. – заявл. 06.12.1965; опубл. 22.03.1967. – 4 с.
96. А. с. 116913 СССР, МПК С 07 D 213/133. Способ гидрирования пиридина / В. Горст [и др.]. – № 596684; заявл. 07.04.1958; опубл. 01.01.1958. – 2 с.
97. А. с. 857132 СССР, МПК С 07 D 295/02. Способ получения пиперидина / В. А. Славинская [и др.]. – № 2709724; заявл. 08.01.1979; опубл. 23.08.1981, Бюл. № 31. – 3 с.
98. Zhao, J. Effect of Surface Acidic and Basic Properties of the Supported Nickel Catalysts on the Hydrogenation of Pyridine to Piperidine / J. Zhao, H. Chen, J. Xu, J. Shen // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. – V. 117, № 20. – P. 10573–10580.
99. Kusy, R. Recent advances in the application of nanoparticles in the selective reduction of carbon-carbon double bonds / R. Kusy, K. Grela // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2022. – Т. 38. – P. 100678.
100. Cho, H. Selective reduction of condensed N-heterocycles using water as a solvent and a hydrogen source / H. Cho, F. Török, B. Török // *Org. Biomol. Chem*, 2013. – Т. 11, № 7. – P. 1209.
101. Yuan, Z. Efficient hydrogenation of N-heteroarenes into N-heterocycles over MOF-derived CeO₂ supported nickel nanoparticles / Z. Yuan и др. // *Molecular Catalysis*, 2023. – Т. 540. – P. 113052.
102. Asaula, V. M. Composites Based on Nanodispersed Nickel, Graphene-Like Carbon, and Aerosil for Catalytic Hydrogenation of Furfural and Quinoline / V. M. Asaula и др. // *Theor Exp Chem*, 2020. – Т. 56, № 4. – P. 261–267.
103. Subotin, V. V. Air-Stable Efficient Nickel Catalyst for Hydrogenation of Organic Compounds / V. V. Subotin и др. // *Catalysts*, 2023. – Т. 13, № 4. – P. 706.
104. Anabtawi, J. Hydrogenation of pyridine over Ni-W/Al₂O₃ catalyst / J. Anabtawi, R. S. Mann, Khulbe K. C. // *Journal of Catalysis*, 1980. – V. 63, № 2. – P. 456–462.
105. Sun, M. Adsorption and hydrogenation of pyridine and pyrrole on NiMoS: an ab initio density-functional theory study / M. Sun, A. Nelson, J. Adjaye // *Journal of Catalysis*, 2005. – V. 231, № 1. – P. 223–231.
106. Пат. 102091638 Китай, МПК С 07 D 211/02. Catalyst for use in preparation of piperidine and piperidine derivatives. / D. Yunjie [et al.]. – заявл. 10.12.2009; опубл. 26.09.2012. – 6 с.
107. Wei, Z. Cobalt Encapsulated in N-Doped Graphene Layers: An Efficient and Stable Catalyst for Hydrogenation of Quinoline Compounds / Z. Wei, Y. Chen, J. Wang, D. Su, M. Tang, S. Mao, Y. Wang // *ACS Catalysis*, 2016. – V. 6, № 9. – P. 5816–5822.
108. Sorribes, I. Nanolayered Cobalt-Molybdenum Sulfides as Highly Chemo- and Regioselective Catalysts for the Hydrogenation of Quinoline Derivatives / I. Sorribes, L. Liu, A. Doménech-Carbó, A. Corma // *ACS Catalysis*, 2018. – V. 8, № 5. – P. 4545–4557.
109. He, Z.-H. Selective hydrogenation of quinolines over a CoCu bimetallic catalyst at low temperature / Z.-H. He, N. Li, K. Wang, W.-T. Wang, Z.-T. Liu // *Molecular Catalysis*, 2019. – V. 470. – P. 120–126.
110. Timelthaler, D. Heterogeneous Hydrogenation of Quinoline Derivatives Effected by a Granular Cobalt Catalyst / D. Timelthaler, C. Topf // *Synthesis*, 2022. – V. 54, № 03. – P. 629–642.
111. Chen, F. Hydrogenation of Pyridines Using a Nitrogen-Modified Titania-Supported Cobalt Catalyst / F. Chen, W. Li, B. Sahoo, C. Kreyenschulte, G. Agostini, H. Lund, K. Junge, M. Beller // *Angewandte Chemie*, 2018. – V. 130, № 44. – P. 14696–14700.
112. Sahoo, B. A robust iron catalyst for the selective hydrogenation of substituted (iso)quinolones / B. Sahoo, C. Kreyenschulte, G. Agostini, H. Lund, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, M. Beller // *Chemical Science*, 2018. – V. 9, № 42. – P. 8134–8141.

REFERENCES

- Amin A., Qadir T., Sharma P.K., Jeelani I., Abe H. A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles // *The Open Medicinal Chemistry Journal*, 2022. – V. 16, № 1.
- Marcos C.F., Polo C., Rakitin O.A., Rees C.W., Torroba T. One-pot synthesis and chemistry of bis[1,2]dithiolopyrroles // *Chemical Communications*, 1997. – № 9. – P. 879–880.
- Vitaku E., Smith D.T., Njardarson J.T. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals: Miniperspective // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2014. – V. 57, № 24. – P. 10257–10274.
- Pat. 103265504 Kitaj, МПК С 07 D 295/023. Synthesis method of Fenpropidin / P. Chen [et al.]. – заявл. 04.06.2013; опубл. 28.08.2013. – 5 с.
- Pat. 103833675 Kitaj, МПК С 07 S 303/40. Piperidine ionic liquid, and preparation method and application thereof. / M. Zhou [et al.]. – заявл. 26.11.2012; опубл. 04.06.2014. – 11 с.
- Singh I., Choudhary A. Piperine and Derivatives: Trends in Structure-Activity Relationships // *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2015. – V. 15, № 17. – P. 1722–1734.

7. Mel'nikov, N. N. *Himiya i tekhnologiya pesticidov* / N. N. Mel'nikov. – M.: Himiya, 1974. – 768 s.
8. Sintez kon'yugatov purina i 2-aminopurina, sodержashchih v položenii 6 fragmenty geterociklicheskih aminov: 8 / D. A. Gruzdev [i dr.] // *Himiya geterociklicheskih soedinenij* – 2015. – T. 51, № 8. – S. 738–744.
9. Sridharan V., Suryavanshi P.A., Menéndez J.C. Advances in the Chemistry of Tetrahydroquinolines // *Chemical Reviews*, 2011. – V. 111, № 11. – P. 7157–7259.
10. Li Petri G., Raimondi M.V., Spanò V., Holl R., Barraja P., Montalbano A. Pyrrolidine in Drug Discovery: A Versatile Scaffold for Novel Biologically Active Compounds // *Topics in Current Chemistry*, 2021. – V. 379, № 5. – P. 34.
11. Benedetti E., Lomazzi M., Tibiletti F., Goddard J.-P., Fensterbank L., Malacria M., Palmisano G., Penoni A. Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles via Ring-Closing Ene-Ene and Ene-Yne Metathesis Reactions: An Easy Access to 1- and 2-Benzazepine Scaffolds and Five- and Six-Membered Lactams // *Synthesis*, 2012. – V. 44, № 22. – P. 3523–3533.
12. Ghosh D., Thander L., Ghosh S., Chattopadhyay S. Sequential Aza-Claisen Re-arrangement and Ring-Closing Metathesis as a Route to 1-Benzazepine Derivatives // *Synlett*, 2008. – V. 2008, № 19. – P. 3011–3015.
13. Fujiwara J., Sano H., Maruoka K., Yamamoto H. A new synthesis of nitrogen-containing heterocycles by means of organoaluminum reagents // *Tetrahedron Letters*, 1984. – V. 25, № 22. – P. 2367–2370.
14. Deiters A., Martin S.F. Synthesis of Oxygen- and Nitrogen-Containing Heterocycles by Ring-Closing Metathesis // *Chemical Reviews*, 2004. – V. 104, № 5. – P. 2199–2238.
15. Zhang X., Liang H., Chang F. Magnesium oxide-supported potassium hydride as a transition-metal-free catalyst for the selective hydrogenation of alkynes // *Journal of Catalysis*, 2024. – V. 440. – P. 115851.
16. Yakabe S., Hirano M., Morimoto T. Hydrogenation of alkenes with sodium borohydride and moist alumina catalyzed by nickel chloride // *Tetrahedron Letters*, 2000. – V. 41, № 35. – P. 6795–6798.
17. Keay J.G. The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides // *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1986. – V. 39. – P. 1–77.
18. Lyle R.E., Anderson P.S. The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides // *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1966. – V. 6. – P. 45–93.
19. Sun B., Carnevale D., Süß-Fink G. Selective N-cycle hydrogenation of quinolines with sodium borohydride in aqueous media catalyzed by hectorite-supported ruthenium nanoparticles // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016. – V. 821. – P. 197–205.
20. Dell'Anna M.M., Romanazzi G., Intini S., Rizzuti A., Leonelli C., Piccinni A.F., Mastroianni P. A polymer supported palladium(II) β -ketoesterate complex as active and recyclable pre-catalyst for selective reduction of quinolines in water with sodium borohydride // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. – V. 402. – P. 83–91.
21. Choi J., Cho A., Cho J.H., Kim B.M. Bimetallic PdRh-Fe₃O₄ nanoparticle-catalyzed highly selective quinoline hydrogenation using ammonia borane // *Applied Catalysis A: General*, 2022. – V. 642. – P. 118709.
22. de Vries, J. G. *Handbook of homogeneous hydrogenation* / J. G. de Vries, C. J. Elsevier. – Weinheim : Wiley-VCH, 2007. – 1568 p.
23. Kim A.N., Stoltz B.M. Recent Advances in Homogeneous Catalysts for the Asymmetric Hydrogenation of Heteroarenes // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 23. – P. 13834–13851.
24. Zhou Y.-G. Asymmetric Hydrogenation of Heteroaromatic Compounds // *Accounts of Chemical Research*, 2007. – V. 40, № 12. – P. 1357–1366.
25. Fish R.H., Thormodsen A.D., Cremer G.A. Homogeneous catalytic hydrogenation. 1. Regiospecific reductions of polynuclear aromatic and polynuclear heteroaromatic nitrogen compounds catalyzed by transition metal carbonyl hydrides // *Journal of the American Chemical Society*, 1982. – V. 104, № 19. – P. 5234–5237.
26. Gong Y., Zhang P., Xu X., Li Y., Li H., Wang Y. A novel catalyst Pd@omp-g C₃N₄ for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions // *Journal of Catalysis*, 2013. – V. 297. – P. 272–280.
27. Yamaguchi R., Ikeda C., Takahashi Y., Fujita K. Homogeneous Catalytic System for Reversible Dehydrogenation–Hydrogenation Reactions of Nitrogen Heterocycles with Reversible Interconversion of Catalytic Species // *Journal of the American Chemical Society*, 2009. – V. 131, № 24. – P. 8410–8412.
28. Dobereiner G.E., Nova A., Schley N.D., Hazari N., Miller S.J., Eisenstein O., Crabtree R.H. Iridium-Catalyzed Hydrogenation of N-Heterocyclic Compounds under Mild Conditions by an Outer-Sphere Pathway // *Journal of the American Chemical Society*, 2011. – V. 133, № 19. – P. 7547–7562.
29. Song Q., Xu D., David Wang W., Fang J., Sun X., Li F., Li B., Kou J., Zhu H., Dong Z. Ru clusters confined in Hydrogen-bonded organic frameworks for homogeneous catalytic hydrogenation of N-heterocyclic compounds with heterogeneous recyclability // *Journal of Catalysis*, 2022. – V. 406. – P. 19–27.
30. Gong Y., Li M., Li H., Wang Y. Graphitic carbon nitride polymers: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation // *Green Chemistry*, 2015. – V. 17, № 2. – P. 715–736.
31. Bravo-Suárez J.J., Chaudhari R.V., Subramaniam B. Design of Heterogeneous Catalysts for Fuels and Chemicals Processing: An Overview // *ACS Symposium Series* / ed. Bravo-Suárez J.J., Kidder M.K., Schwartz V., Washington, DC: American Chemical Society, 2013. – V. 1132. – P. 3–68.
32. Han Y., Wang Z., Xu R., Zhang W., Chen W., Zheng L., Zhang J., Luo J., Wu K., Zhu Y., Chen C., Peng Q., Liu Q., Hu P., Wang D., Li Y. Ordered Porous Nitrogen-Doped Carbon Matrix with Atomically Dispersed Cobalt Sites as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation of N-Heterocycles // *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. – V. 57, № 35. – P. 11262–11266.
33. Abarca B., Adam R., Ballesteros R. An efficient one pot transfer hydrogenation and N-alkylation of quinolines with alcohols mediated by Pd/C/Zn // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. – V. 10, № 9. – P. 1826–1833.
34. Hashmi A.S.K., Hutchings G.J. *Gold Catalysis* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2006. – V. 45, № 47. – P. 7896–7936.
35. Ciriminna R., Falletta E., Della Pina C., Teles J.H., Pagliaro M. *Industrial Applications of Gold Catalysis* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. – V. 55, № 46. – P. 14210–14217.
36. Ren D., He L., Yu L., Ding R.-S., Liu Y.-M., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. An unusual chemoselective hydrogenation of quinoline compounds using supported gold catalysts // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. – V. 134, № 42. – P. 17592–17598.
37. Zhao J., Yuan H., Qin X., Tian K., Liu Y., Wei C., Zhang Z., Zhou L., Fang S. Au Nanoparticles Confined in SBA-15 as a Highly Efficient and Stable Catalyst for Hydro-

genation of Quinoline to 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline // *Catalysis Letters*, 2020. – V. 150, № 10. – P. 2841–2849.

38. Zhao J., Yuan H., Yang G., Liu Y., Qin X., Chen Z., Weng-Chon C., Zhou L., Fang S. AuPt bimetallic nanoalloys supported on SBA-15: A superior catalyst for quinoline selective hydrogenation in water // *Nano Research*, 2022. – V. 15, № 3. – P. 1796–1802.

39. Chen J., Lim B., Lee E.P., Xia Y. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications // *Nano Today*, 2009. – V. 4, № 1. – P. 81–95.

40. Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts // *Chemical Reviews*, 2012. – V. 112, № 11. – P. 5780–5817.

41. 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. – V. 55, № 50. – P. 15656–15661.

42. Li S., Yang Y., Wang Y., Liu H., Tai J., Zhang J., Han B. A route to support Pt sub-nanoparticles on TiO₂ and catalytic hydrogenation of quinoline to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline at room temperature // *Catalysis Science & Technology*, 2018. – V. 8, № 17. – P. 4314–4317.

43. Zhang S., Xia Z., Ni T., Zhang Z., Ma Y., Qu Y. Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO₂ enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature // *Journal of Catalysis*, 2018. – V. 359. – P. 101–111.

44. Xue X., Zeng M., Wang Y. Highly active and recyclable Pt nanocatalyst for hydrogenation of quinolines and isoquinolines // *Applied Catalysis A: General*, 2018. – V. 560. – P. 37–41.

45. Wu J., Li X., Fu K., Cao D., Cheng D. Constructing fully exposed Pt atomically dispersed catalysts for enhanced multifunctional selective hydrogenation reactions // *Chemical Engineering Journal*, 2024. – V. 481. – P. 148706.

46. Zhang H., Pei A., Liao J., Ruan L., Yang K., Wang J., Zhu L., Chen B.H. PtRuNi/C novel nanostructures of platinum-ruthenium island-on-Ni(OH)₂ nanoparticles for the selective hydrogenation of quinoline // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. – V. 834. – P. 155203.

47. Clarisse D., Fenet B., Fache F. Hexafluoroisopropanol: a powerful solvent for the hydrogenation of indole derivatives. Selective access to tetrahydroindoles or cis-fused octahydroindoles // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. – V. 10, № 32. – P. 6587–6594.

48. Wagener T., Heusler A., Nairoukh Z., Bergander K., Daniliuc C.G., Glorius F. Accessing (Multi)Fluorinated Piperidines Using Heterogeneous Hydrogenation // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 20. – P. 12052–12057.

49. Barwinski B., Migowski P., Gallou F., Franciò G., Leitner W. Continuous-Flow Hydrogenation of 4-Phenylpyridine to 4-Phenylpiperidine with Integrated Product Isolation Using a CO₂ Switchable System // *Journal of Flow Chemistry*, 2017. – V. 7, № 2. – P. 41–45.

50. Irfan M., Petricci E., Glasnov T.N., Taddei M., Kappe C.O. Continuous Flow Hydrogenation of Functionalized Pyridines // *European Journal of Organic Chemistry*, 2009. – V. 2009, № 9. – P. 1327–1334.

51. Zhang S., Xia Z., Ni T., Zhang H., Wu C., Qu Y. Tuning chemical compositions of bimetallic AuPd catalysts for selective catalytic hydrogenation of halogenated quinolines // *Journal of Materials Chemistry A*, 2017. – V. 5, № 7. – P. 3260–3266.

52. Mitsui T., Rose M.K., Fomin E., Ogletree D.F., Salmeron M. Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies // *Nature*, 2003. – V. 422, № 6933. – P. 705–707.

53. Xu X., Li Y., Gong Y., Zhang P., Li H., Wang Y. Synthesis of Palladium Nanoparticles Supported on Mesoporous N-Doped Carbon and Their Catalytic Ability for Biofuel Upgrade // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. – V. 134, № 41. – P. 16987–16990.

54. Zhang P., Gong Y., Li H., Chen Z., Wang Y. Solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons and alcohols with Pd@N-doped carbon from glucose // *Nature Communications*, 2013. – V. 4, № 1. – P. 1593.

55. Hegedüs L., Háda V., Tungler A., Máthé T., Szepeszy L. Diastereoselective heterogeneous catalytic hydrogenation of N-heterocycles. Part I. Hydrogenation of pyridines // *Applied Catalysis A: General*, 2000. – V. 201, № 1. – P. 107–114.

56. Pat. 2783129 Rossijskaya Federaciya, MPK C 07 C 5/08. Katalizator dlya selektivnogo gidrirovaniya piridina i ego proizvodnyh i process gidrirovaniya piri-dina i ego proizvodnyh s ispol'zovaniem katalizatora. / L. M. Kustov [i dr.]. – № 2021139793; zayavl. 29.12.2021; opubl. 09.11.2022, Byul. № 31. – 7 s.

57. Pat. 2783193 Rossijskaya Federaciya, MPK B 01 J 23/44. Katalizator, mo-dificirovannyj hitozanom, dlya selektivnogo gidrirovaniya piridina i ego proizvodnyh i process gidrirovaniya piridina i ego proizvodnyh s ispol'zovaniem kataliza-tora, modifitsirovannogo hitozanom. / L. M. Kustov [i dr.]. – № 2021139794; zayavl. 29.12.2021; opubl. 09.11.2022, Byul. № 31. – 7 s.

58. Cheng C., Xu J., Zhu R., Xing L., Wang X., Hu Y. A highly efficient Pd–C catalytic hydrogenation of pyridine nucleus under mild conditions // *Tetrahedron*, 2009. – V. 65, № 41. – P. 8538–8541.

59. Wollenburg M., Heusler A., Bergander K., Glorius F. trans -Selective and Switchable Arene Hydrogenation of Phenol Derivatives // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 19. – P. 11365–11370.

60. Kustov A.L., Dunaev S.F., Salmi T. Selective hydrogenation of pyridine and derivatives of it on bimetallic catalysts Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – V. 96, N. 10. – P. 2129–2132.

61. Wagener T., Lückemeier L., Daniliuc C.G., Glorius F. Interrupted Pyridine Hydrogenation: Asymmetric Synthesis of δ -Lactams // *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. – V. 60, № 12. – P. 6425–6429.

62. Hegedus L., Mathe T., Keglevich G. Hydrogenation of pyrrole derivatives - Part VI. An exception: catalytically unhydrogenable pyrroles // *Applied Catalysis a: General*, 2003. – V. 245, № 1. – P. 179–183.

63. Campanati M., Vaccari A., Piccolo O. Mild hydrogenation of quinoline: 1. Role of reaction parameters // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. – V. 179, № 1. – P. 287–292.

64. Guo M., Li C., Yang Q. Accelerated catalytic activity of Pd NPs supported on amine-rich silica hollow nanospheres for quinoline hydrogenation // *Catalysis Science & Technology*, 2017. – V. 7, № 11. – P. 2221–2227.

65. Hashimoto N., Takahashi Y., Hara T., Shimazu S., Mitsudome T., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Fine Tuning of Pd0 Nanoparticle Formation on Hydroxyapatite and Its Application for Regioselective Quinoline Hydrogenation // *Chemistry Letters*, 2010. – V. 39, № 8. – P. 832–834.

66. Kokane R., Corre Y., Kemnitz E., Dongare M.K., Agbossou-Niedercorn F., Michon C., Umbarkar S.B. Palladium supported on magnesium hydroxyl fluoride: an effective

acid catalyst for the hydrogenation of imines and N-heterocycles // *New Journal of Chemistry*, 2021. – V. 45, № 41. – P. 19572–19583.

67. Zhang Y., Mao M., Ji Y.-G., Zhu J., Wu L. Modular metal-carbon stabilized palladium nanoparticles for the catalytic hydrogenation of N-heterocycles // *Tetrahedron Letters*, 2016. – V. 57, № 3. – P. 329–332.

68. Zhang Y., Zhu J., Xia Y., Sun X., Wu L. Efficient Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles Catalyzed by Carbon-Metal Covalent Bonds-Stabilized Palladium Nanoparticles: Synergistic Effects of Particle Size and Water // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016. – V. 358, № 19. – P. 3039–3045.

69. Ren Y., Wang Y., Li X., Zhang Z., Chi Q. Selective hydrogenation of quinolines into 1,2,3,4-tetrahydroquinolines over a nitrogen-doped carbon-supported Pd catalyst // *New Journal of Chemistry*, 2018. – V. 42, № 20. – P. 16694–16702.

70. Zhang F., Ma C., Chen S., Zhang J., Li Z., Zhang X.-M. N-doped hierarchical porous carbon anchored tiny Pd NPs: A mild and efficient quinolines selective hydrogenation catalyst // *Molecular Catalysis*, 2018. – V. 452. – P. 145–153.

71. Wei Z., Shao F., Wang J. Recent advances in heterogeneous catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-heterocycles // *Chinese Journal of Catalysis*, 2019. – V. 40, № 7. – P. 980–1002.

72. Michel C., Zaffran J., Ruppert A.M., Matras-Michalska J., Jędrzejczyk M., Grams J., Sautet P. Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone // *Chem. Commun.*, 2014. – V. 50, № 83. – P. 12450–12453.

73. Dell'Anna M.M., Capodiferro V.F., Mali M., Manno D., Cotugno P., Monopoli A., Mastroilli P. Highly selective hydrogenation of quinolines promoted by recyclable polymer supported palladium nanoparticles under mild conditions in aqueous medium // *Applied Catalysis A: General*, 2014. – V. 481. – P. 89–95.

74. Shen Q., Jin H., Li P., Yu X., Zheng L., Song W., Cao C. Breaking the activity limitation of iridium single-atom catalyst in hydrogenation of quinoline with synergistic nanoparticles catalysis // *Nano Research*, 2022. – V. 15, № 6. – P. 5024–5031.

75. Li S., Cao R., Xu M., Deng Y., Lin L., Yao S., Liang X., Peng M., Gao Z., Ge Y., Liu J.-X., Li W.-X., Zhou W., Ma D. Atomically dispersed Ir/ α -MoC catalyst with high metal loading and thermal stability for water-promoted hydrogenation reaction // *National Science Review*, 2022. – V. 9, № 1. – P. nwab026.

76. Ji Y., Wei K., Liu T., Wu L., Zhang W. “Naked” Iridium(IV) Oxide Nanoparticles as Expedient and Robust Catalysts for Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles: Remarkable Vicinal Substitution Effect and Recyclability // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2017. – V. 359, № 6. – P. 933–940.

77. Williams S., Qi L., J. Cox R., Kumar P., Xiao J. Hydrogenation of functionalised pyridines with a rhodium oxide catalyst under mild conditions // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2024. – V. 22, № 5. – P. 1010–1017.

78. Chaudhari C., Imatome H., Nishida Y., Sato K., Nagaoka K. Recyclable Rh-PVP nanoparticles catalyzed hydrogenation of benzoic acid derivatives and quinolines under solvent-free conditions // *Catalysis Communications*, 2019. – V. 126. – P. 55–60.

79. Karakulina A., Gopakumar A., Fei Z., J. Dyson P. Chemoselective reduction of heteroarenes with a reduced graphene oxide supported rhodium nanoparticle catalyst // *Catalysis Science & Technology*, 2018. – V. 8, № 19. – P. 5091–5097.

80. Sánchez A., Fang M., Ahmed A., Sánchez-Delgado R.A. Hydrogenation of arenes, N-heteroaromatic compounds, and alkenes catalyzed by rhodium nanoparticles supported on magnesium oxide // *Applied Catalysis A: General*, 2014. – V. 477. – P. 117–124.

81. Niu M., Wang Y., Chen P., Du D., Jiang J., Jin Z. Highly efficient and recyclable rhodium nanoparticle catalysts for hydrogenation of quinoline and its derivatives // *Catalysis Science & Technology*, 2015. – V. 5, № 10. – P. 4746–4749.

82. Campanati M., Casagrande M., Fagiolino I., Lenarda M., Storaro L., Battagliarin M., Vaccari A. Mild hydrogenation of quinoline: 2. A novel Rh-containing pillared layered clay catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. – V. 184, № 1. – P. 267–272.

83. Luo Z., Min Y., Nechiyl D., Bacsá W., Tison Y., Martínez H., Lecante P., Gerber I.C., Serp P., Axet M.R. Chemoselective reduction of quinoline over Rh-C₆₀ nanocatalysts // *Catalysis Science & Technology*, 2019. – V. 9, № 24. – P. 6884–6898.

84. A. s. 1327493 SSSR, MPK C 07 D 211/02. Sposob polucheniya piperidina ili ego proizvodnyh / E. A. Karahanov [i dr.]. – № 3975578; yayavl. 05.10.1985; opubl. 30.01.1990, Byul. № 4. – 3 s.

85. Zhang L., Wang X., Xue Y., Zeng X., Chen H., Li R., Wang S. Cooperation between the surface hydroxyl groups of Ru-SiO₂@mSiO₂ and water for good catalytic performance for hydrogenation of quinoline // *Catal. Sci. Technol.*, 2014. – V. 4, № 7. – P. 1939–1948.

86. Zhou L., Qi X., Jiang X., Zhou Y., Fu H., Chen H. Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. – V. 392. – P. 201–205.

87. Fang M., Sánchez-Delgado R.A. Ruthenium nanoparticles supported on magnesium oxide: A versatile and recyclable dual-site catalyst for hydrogenation of mono- and polycyclic arenes, N-heteroaromatics, and S-heteroaromatics // *Journal of Catalysis*, 2014. – V. 311. – P. 357–368.

88. Bianchini C., Dal Santo V., Meli A., Moneti S., Moreno M., Oberhauser W., Psaro R., Sordelli L., Vizza F. A comparison between silica-immobilized ruthenium(II) single sites and silica-supported ruthenium nanoparticles in the catalytic hydrogenation of model hetero- and polyaromatics contained in raw oil materials // *Journal of Catalysis*, 2003. – V. 213, № 1. – P. 47–62.

89. Qian W., Lin L., Qiao Y., Zhao X., Xu Z., Gong H., Li D., Chen M., Huang R., Hou Z. Ru subnanoparticles on N-doped carbon layer coated SBA-15 as efficient Catalysts for arene hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*, 2019. – V. 585. – P. 117183.

90. Nie J., Zhu Z., Liao Y., Xiao X., Mauriello F., Zhang Z. Highly efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature over Ru@NC-500 catalyst // *Molecular Catalysis*, 2022. – V. 526. – P. 112381.

91. Nikelevye katalizatory v reakciyah gidrirovaniya organicheskikh soedineniy / S. S. Aliev [i dr.] // *Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. M. Akmullya*. – 2023. – T. 72, № 4. – S. 31–41.

92. Shujkin, N. I. Gidrirovanie piridina i 2-pikolina na skeletnom ni-kel'-aluminievom katalizatore / N. I. Shujkin, V. M. Brusnikina // *Izvestiya AN SSSR. Seriya Himicheskaya*. – 1959. – T. 8, № 7. – S. 1240–1245.

93. Orito Y., Niwa S., Imai S. Hydrogenation of Pyridine by Supported Nickel Catalyst in Ethanol // *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, 1973. – V. 31, № 3. – P. 237–240.

94. Černý M. Hydrogenolysis of nitrogen-containing compounds on a cobalt-molybdenum catalyst // Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, 1979. – V. 44, № 1. – P. 85–98.
95. Pat. 1062900 Velikobritaniya, MPK C 07 D 295/027. A process for the pro-duction of piperidine or its alkyl homologues by the catalytic hydrogenation of pyridine or its alkyl homologues. / K. Smeykal [et al.]. – zayavl. 06.12.1965; opubl. 22.03.1967. – 4 s.
96. A. s. 116913 SSSR, MPK C 07 D 213/133. Sposob gidrirovaniya piridina / V. Gorst [i dr.]. – № 596684; zayavl. 07.04.1958; opubl. 01.01.1958. – 2 s.
97. A. s. 857132 SSSR, MPK C 07 D 295/02. Sposob polucheniya piperidina / V. A. Slavinskaya [i dr.]. – № 2709724; zayavl. 08.01.1979; opubl. 23.08.1981, Byul. № 31. – 3 s.
98. Zhao J., Chen H., Xu J., Shen J. Effect of Surface Acidic and Basic Properties of the Supported Nickel Catalysts on the Hydrogenation of Pyridine to Piperidine // The Journal of Physical Chemistry C, 2013. – V. 117, № 20. – P. 10573–10580.
99. Kusy R., Grela K. Recent advances in the application of nanoparticles in the selective reduction of carbon–carbon double bonds // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2022. – T. 38. – P. 100678.
100. Cho H., Török F., Török B. Selective reduction of condensed N-heterocycles using water as a solvent and a hydrogen source // Org. Biomol. Chem, 2013. – T. 11, № 7. – P. 1209.
101. Yuan Z. и др. Efficient hydrogenation of N-heteroarenes into N-heterocycles over MOF-derived CeO₂ supported nickel nanoparticles // Molecular Catalysis, 2023. – T. 540. – P. 113052.
102. Asaula V. M. и др. Composites Based on Nanodispersed Nickel, Graphene-Like Carbon, and Aerosil for Catalytic Hydrogenation of Furfural and Quinoline // Theor Exp Chem, 2020. – T. 56, № 4. – P. 261–267.
103. Subotin V. V. и др. Air-Stable Efficient Nickel Catalyst for Hydrogenation of Organic Compounds // Catalysts, 2023. – T. 13, № 4. – P. 706.
104. Anabtawi J., Mann R. S., Khulbe K. C. Hydrogenation of pyridine over Ni-W/Al₂O₃ catalyst // Journal of Catalysis, 1980. – V. 63, № 2. – P. 456–462.
105. Sun M., Nelson A., Adjaye J. Adsorption and hydrogenation of pyridine and pyrrole on NiMoS: an ab initio density-functional theory study // Journal of Catalysis, 2005. – V. 231, № 1. – P. 223–231.
106. Pat. 102091638 Kitaj, MPK C 07 D 211/02. Catalyst for use in preparation of piperidine and piperidine derivatives. / D. Yunjie [et al.]. – zayavl. 10.12.2009; opubl. 26.09.2012. – 6 s.
107. Wei Z., Chen Y., Wang J., Su D., Tang M., Mao S., Wang Y. Cobalt Encapsulated in N-Doped Graphene Layers: An Efficient and Stable Catalyst for Hydrogenation of Quinoline Compounds // ACS Catalysis, 2016. – V. 6, № 9. – P. 5816–5822.
108. Sorribes I., Liu L., Doménech-Carbó A., Corma A. Nanolayered Cobalt–Molybdenum Sulfides as Highly Chemo- and Regioselective Catalysts for the Hydrogenation of Quinoline Derivatives // ACS Catalysis, 2018. – V. 8, № 5. – P. 4545–4557.
109. He Z.-H., Li N., Wang K., Wang W.-T., Liu Z.-T. Selective hydrogenation of quinolines over a CoCu bimetallic catalyst at low temperature // Molecular Catalysis, 2019. – V. 470. – P. 120–126.
110. Timelthaler D., Topf C. Heterogeneous Hydrogenation of Quinoline Derivatives Effected by a Granular Cobalt Catalyst // Synthesis, 2022. – V. 54, № 03. – P. 629–642.
111. Chen F., Li W., Sahoo B., Kreyenschulte C., Agostini G., Lund H., Junge K., Beller M. Hydrogenation of Pyridines Using a Nitrogen-Modified Titania-Supported Cobalt Catalyst // Angewandte Chemie, 2018. – V. 130, № 44. – P. 14696–14700.
112. Sahoo B., Kreyenschulte C., Agostini G., Lund H., Bachmann S., Scalone M., Junge K., Beller M. A robust iron catalyst for the selective hydrogenation of substituted (iso)quinolones // Chemical Science, 2018. – V. 9, № 42. – P. 8134–8141.

*A. O. Sergeev, D. V. Nosulya, A. V. Cherikov
D. A. Zabroda, D. S. Kosyanenko, V. M. Mokhov*

CATALYTIC HYDROGENATION OF PYRIDINE AND QUINOLINE DERIVATIVES

Volgograd State Technical University

Abstract. This article presents a review of catalytic hydrogenation as one of the leading methods for obtaining nitrogen-containing heterocyclic compounds with a reduced ring system, which are valuable products in many industries. Various approaches to the synthesis of these compounds using homo- and heterogeneous catalytic systems and various reducing agents are described, and the main areas of application of reduced N-heterocycles are identified.

Keywords: heterogeneous catalysis, hydrogenation, pyridine, quinoline