DEVELOPMENT OF HETEROGENEOUS EARTH-ABUNDANT METAL CATALYSTS FOR CHEMOSELECTIVE FUNCTIONALIZATION OF METHANE AND OTHER HYDROCARBONS

WAHIDA BEGUM

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DELHI

JUNE 2025

Development of Heterogeneous Earth-Abundant Metal Catalysts for Chemoselective Functionalization of Methane and Other Hydrocarbons

by

WAHIDA BEGUM

Department of Chemistry

Submitted

In fulfillment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DELHI

JUNE 2025

Dedicated to my Parents and Family

Certificate

This is to certify that the thesis entitled "**Development of Heterogeneous Earth-Abundant Metal Catalysts for Chemoselective Functionalization of Methane and Other Hydrocarbons** " being submitted by Wahida Begum (Entry No.: 2019CYZ8149) to Indian Institute of Technology Delhi, for the award ofthe degree of Doctor of Philosophy, is a record of bonafide research work carried out by her. Wahida Begum has worked under my supervision and has fulfilled all the requirements for the submission of her PhD thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard and is worthy of consideration for the award of PhD degree. The results embodied in this thesis has not been submitted, in part or full, to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

. Date:
Place: New Delhi

Prof. Kuntal Manna
Thesis Supervisor
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi
Hauz Khas, New Delhi-110 016, India

Acknowledgement

Completing this journey has been a roller-coaster ride for me. There were many moments where it felt impossible to see the finish line. The emotional ups and downs, moments of self-doubt, and constant pressure made this process tough, but each hurdle taught me something valuable. And despite all this challenges, today I find myself towards the end of this journey. But this journey would have been impossible without the incredible people who supported me along the way. Though no words can truly suffice to express my gratitude, I would like to wholeheartedly thank those who guided, encouraged, and stood by me during this challenging process. Your unwavering support made all the difference, and this accomplishment is as much yours as it is mine.

The first individual I would like to sincerely thank from the bottom of my heart is my supervisor, ***Prof. Kuntal Manna****. He has been an unwavering guide, supporting me through every stage of my research journey. Whether it was overcoming challenges in my research or dealing with moments of personal doubt, he was always there to help me regain focus and motivation. Everything I have learned about my research field is thanks to him, and his vast knowledge has been a constant source of inspiration, especially during the most difficult times. I will always be deeply grateful for the invaluable guidance, knowledge, and wisdom he shared with me, and for the time he invested in listening to my ideas and helping me refine them. This Ph.D. would not have been possible without his support.*

I wholeheartedly thank my SRC members, Prof. S. Nagendran, Prof. S. Gholap, Prof. Sreedevi Upadhyayula, whose valuable guidance have been there all along my Ph.d journey and for taking out their time to attend numerous SRC meetings over the years.

I would like to express my gratitude to the current and former heads of the Chemistry Department for ensuring I had access to all the necessary resources to carry out my research.

Instrument labs are the backbone of scientific investigation, offering the precision and advanced technology necessary for accurate data collection and analysis. Without these facilities and the expertise of their staff, the quality and depth of my research would not have been possible. I am grateful to the instrumentation lab staff, Mr. Narugopal Kuily, Ms. Shubra Gupta, Mr. Binit Kar, and Mr. Sandeep, for their invaluable assistance with instrument techniques. I also thank the Chemistry Department office staff, Mrs. Dimple Hindwani, Mr. Vinod Kumar, Mr. Ashish, and Mr. Shiv, for their help in managing my official activities. Further, I am grateful to Mr. Alok, Mr. Manoj Kumar and Mrs. Poornima for their assistance

in operating the NMR. I would also like to extend my thanks to the Central Research Facility of IITD for providing the essential instrument facilities that were critical for the success of my research.

Words alone cannot fully express my deepest gratitude to my amazing labmates, whose support and companionship made this journey incredibly meaningful. I want to extend special thanks to my senior and friend, Rajashree Newar, under whose guidance I began my research journey. She taught me the techniques and skills necessary for conducting synthetic reactions, laying the foundation for my work and always been there to help. I am grateful to Ajay Kumar for his wise words and moral support throughout. I'm also deeply thankful to those who have been with me through every step of this journey. First, my roommate, labmate, and dear friend, Neha Antil, who was a constant source of motivation. She witnessed my highs and lows up close, supporting me unconditionally at every turn. Another friend and labmate, Naved Akhter, shared countless thoughts with me. Always direct and to the point, Naved understands me deeply and has been there to help in every way possible, right until the end of this journey. Manav Chauhan is another individual without whom I couldn't have completed this Ph.D. His unwavering help and support were invaluable. I've also gained a brother in Rahul Kalita, who was a constant pillar of support throughout this entire process. I am grateful to Poorvi Gupta, Bharti Rana, and Chhaya Thadani, who have been wonderful labmates, friends, and like sisters to me. Their motivation, laughter, and readiness to lend a hand made the long hours in the lab much easier. Although I didn't spend as much time with my juniors, Akanksha Choudhary and Rishabh Maurya, the moments we did share were memorable.

I would like to thank my colleagues and friends from outside of the lab-Jyotirmay Das, Deepti Mishra, Moumita Bera, Kritika Kesari, Harshita, Simarjeet Kaur, Pankaj Upadhyay, Dharmendra, and Prakash Joshi, who helped me navigate the pressures of this Ph.D. journey. Their companionship, and uplifting presence made the challenging times easier to manage and brought a sense of balance throughout this experience.

I consider myself incredibly fortunate to have friends like Nikita Chakraborty, Parmeeta Borthakur, and Shahnaz Rahman in my life, whom I can trust without hesitation. No matter the circumstances, I know they will always stand by my side, supporting me every step of the way. Thank you for being my unwavering constants.

I could not have imagined completing this journey without the unwavering support of my loving family. My parents have been my greatest supporters throughout, and I am deeply thankful to

my beloved father, Mr. Akkil Ali, for always believing in me, no matter what, and providing me with the best of everything. A special and heartfelt thank you goes to my mother, Mrs. Mahamuda Begum, who, as my first teacher, has imparted invaluable life lessons that have given me the strength to venture far from home and navigate this path on my own. I am also incredibly grateful to my brothers, Mr. Mamoon Hassan and Mr. Maruf Hassan, who have been the strongest pillars of my life, supporting the dreams that brought me here. A heartfelt thank you to my sisters-in-law, Amreen Begum and Rubi Begum, for their continuous encouragement. I am thankful to my beautiful nieces, Mariam, Iqra, and Mehreen, whose innocent love and affection have been a constant source of motivation. Last but certainly not least, I want to express my deepest gratitude to Sajid Aktar, whose support has been a lifeline throughout this long journey. From taking care of my mental well-being to easing the loneliness of this path, no words can fully capture my appreciation for all that he has done for me.

I would like to thank the present and previous Director of IIT Delhi, Prof. Ram Gopal Rao and Prof. Rangan Banerjee.

Thank you to the Almighty for providing this opportunity.

Wahida Begum

Abstract

This thesis entitled "Development of Heterogeneous Earth-Abundant Metal Catalysts for Chemoselective Functionalization of Methane and Other Hydrocarbons" presents the use of MOFs by fabricating them into suitable catalysts for the chemoselective functionalization of various hydrocarbons such as methane, benzene and others using earth-abundant metal catalysts. The transformations involve methane oxidation into ethanol, arene and alkene borylations, nitrile reductions, etc. The thesis comprises of six chapters.

Chapter I: Introduction.

This chapter offers a summary of metal-organic frameworks (MOFs), their characteristics and various applications including their functioning as single-site catalysts. It primarily delves into the literature works concerning the utilization of MOFs as catalytic platforms and underscores their development as heterogeneous catalysts for producing fine chemicals.

Chapter II: General Experimental Techniques.

This chapter presents an overview of the chemicals utilized in the research. The section includes the experimental processes applied to purify reagents and products, as well as the protocols for solvent drying and handling air- and moisture-sensitive compounds. Detailed information is provided on the instrumental techniques employed for characterizing catalysts and compounds, including specifies on sample preparation. Additionally, the chapter also consists of the details of the software employed in theoretical studies.

Chapter III: Mixed Ce/Zr-MOF Node Supported Single-site Ni Catalyst for Selective Methane Oxidation into Ethanol.

Ethanol is a versatile substance that plays a significant role in various industries as both a commodity and a raw material. As a raw material, ethanol is used in the production of a wide range of chemicals, including pharmaceuticals, polishes, paints, cosmetics, and as a liquid fuel. The primary source of ethanol production is through the fermentation of crops such as sugarcane, corn, wheat, etc. However, as the demand for ethanol is growing day by day, the use of crops for ethanol production has raised concerns about food security due to the potential competition between food and fuel production for land and resources. As an alternative, methane can be a very good feedstock for ethanol synthesis because of its abundance and low cost. Moreover, methane is the second most abundant greenhouse gas in the atmosphere. One-step methane oxidation into ethanol may serve as a promising way of dealing with the problem of food security

as well as environmental issues. Many researchers have developed homogenous as well as heterogeneous catalysts for direct methane to ethanol oxidation but these catalysts have suffered from poor productivity and selectivity. Further research is needed to improve the production of ethanol from methane oxidation through refinement of catalyst design.

In this chapter, we report the synthesis and characterization of a mononuclear nickel (II)-hydroxyl species supported by Ce-doped Zr-MOF nodes (Ce_x/Zr_y-UiO-Ni(OH)) which enables the direct conversion of methane to ethanol using H_2O_2 as the oxidant. This chapter also highlights the optimization of the reaction conditions.

Chapter IV: Mechanistic Investigation for Methane Oxidation to Ethanol by Mixed Ce/Zr-MOF Supported Ni Catalyst.

This work emphasizes the critical role of node composition, Ni-Ce synergy, and active-site isolation within porous MOFs for efficient and selective methane-to-ethanol transformation. Spectroscopic and control experiments have unveiled that the synergetic Ni-Ce sites facilitate the easy activation of methane's C–H bonds at 80 ºC thereby, triggering the generation of $\bullet CH_3$ radicals, which then undergo a highly efficient transformation into ethanol, with an excellent yield of 6521 $mmolg_{Ni}^{-1}$ with over 93% selectivity. Mechanistic investigations indicate that the incorporation of Ce^{+4} ions into the MOF's nodes, along with the proximity between Ce^{+4} and Ni^{+2} ions, facilitates reversible dissociation of the $Ce–O_{carboxylate}$ bond and formation of the Ni-(μ_2-OH)-Ce bond. This step is crucial in initiating the catalytic cycle for producing $\bullet CH_3$, which has been characterized by performing electron paramagnetic resonance (EPR) experiments with 5,5'-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) as a radical trapping agent. Computational studies have also been conducted to investigate the catalytic cycle and the turnover limiting step (TLS).

Chapter V: Cobalt Catalyst Supported by Mono-Phosphine Metal-Organic Frameworks for Highly Effective Borylation Reactions.

Phosphine ligands have always been of utmost importance in the production of many transition metal catalysts due to their distinctive property of enabling convenient adjustment of electronic effect without experiencing significant change in steric effects. In particular, mono-phosphine ligands are easy to use because of their flexible structures and excellent catalytical activity. The synthesis of monoligated phosphine base metal complexes is challenging because of their tendency to undergo ligand exchange reactions. The site-isolation in metal-organic frameworks (MOFs) could be employed to prevent such ligand exchange reactions.

In this chapter, we present a monoligated phosphine-cobalt complex supported by a MOF that is an active heterogeneous catalyst for aromatic C-H borylation and alkene hydroboration. The metalation of a porous triarylphosphine-functionalized MOF (MOF-P) with $CoCl_2$ was followed by activation with $NaEt_3BH$ to synthesize the mono(phosphine)-Co catalyst (MOF-P-Co). The arene- and alkyl-boronate esters can be produced with good yields and selectivity using the MOF catalyst's broad substrate scope and excellent functional group tolerance. In arene C–H borylation, MOF–P–Co provided a TON of 30,000 and could be recycled and utilised at least 13 times. Importantly, the attempt to prepare the homogeneous control (Ph_3P-Co) using triphenylphosphine was unsuccessful due to the facile disproportionation reactions or intermolecular ligand exchanges in the solution. In contrast, the site isolation of the active mono(phosphine)-Co species within the MOF affords robust and coordinatively unsaturated metal complexes, allowing us to explore their catalytic properties and the reaction mechanism.

Chapter VI: Metal-Organic Framework Supported Bipyridyl-Ni(II) Hydride Catalyst for Chemoselective hydrogenation of aromatic nitriles.

Primary amines play pivotal roles as intermediates in the production of fine chemicals, pharmaceuticals, agrochemicals, and industrial materials. In recent times, several new catalytic techniques have been developed to produce primary amines. These methods include the hydrogenation of nitriles, amide hydrogenation, aryl halide amination, carbonyl compound reduction amination, and direct alcohol amination. Among these, the hydrogenation of nitriles is particularly noteworthy due to its cost-effectiveness, availability of nitriles, and atom-economic nature. However, the selectivity of the reaction has been strongly decreased due to the formation of by-products. For the transformation of nitriles into primary amines, various reducing agents such as $LiAlH_4$, ammonia borane, etc. have been employed in recent years. Nonetheless, employing these reducing agents resulted in poor selectivity and produced a substantial amount of waste, posing challenges for effective treatment. Hydrogen (H_2) is a preferable reducing agent due to its theoretical atom efficiency of 100%.

In this chapter, we represent the development and characterization of a UiO-metal-organic framework (MOF)-supported bipyridyl-Ni(II) hydride catalyst (bpy-UiO-NiH_2), and its application in catalytic hydrogenation of aromatic nitriles into primary amines in the presence of H_2 as the reducing agent under mild conditions. bpy-UiO-NiH_2 has shown excellent recyclability for many runs. Spectroscopic and control experiments were done to study the mechanistic pathway.

सारांश

इस थीसिस का शीर्षक है "मीथेन और अन्य हाइड्रोकार्बन के केमोसिलेक्टिव फंक्शनलाइजेशन के लिए विषम पृथ्वी-प्रचुर धातु उत्प्रेरकों का विकास" पृथ्वी-प्रचुर धातु उत्प्रेरकों का उपयोग करके मीथेन, बेंजीन और अन्य जैसे विभिन्न हाइड्रोकार्बन के केमोसिलेक्टिव फंक्शनलाइजेशन के लिए उपयुक्त उत्प्रेरकों में उन्हें तैयार करके **MOFs** का उपयोग प्रस्तुत करता है। रूपांतरण में इथेनॉल, एरीन और एल्केन बोरिलेशन, नाइट्राइल रिडक्शन आदि में मीथेन ऑक्सीकरण शामिल है। थीसिस में छह अध्याय शामिल हैं।

अध्याय 1: परिचय.

यह अध्याय धातु-कार्बनिक ढाँचों (**MOFs**), उनकी विशेषताओं और एकल-साइट उत्प्रेरक के रूप में उनके कामकाज सहित विभिन्न अनुप्रयोगों का सारांश प्रस्तुत करता है। यह मुख्य रूप से उत्प्रेरक प्लेटफ़ॉर्म के रूप में **MOFs** के उपयोग से संबंधित साहित्य कार्यों में गहराई से उतरता है और बढ़िया रसायनों के उत्पादन के लिए विषम उत्प्रेरक के रूप में उनके विकास को रेखांकित करता है।

अध्याय II: सामान्य प्रयोगात्मक तकनीकें।

यह अध्याय शोध में उपयोग किए गए रसायनों का अवलोकन प्रस्तुत करता है। इस खंड में अभिकर्मकों और उत्पादों को शुद्ध करने के लिए लागू की गई प्रायोगिक प्रक्रियाएँ, साथ ही विलायक सुखाने और वायु- और नमी-संवेदनशील यौगिकों को संभालने के प्रोटोकॉल शामिल हैं। उत्प्रेरकों और यौगिकों की विशेषता के लिए उपयोग की जाने वाली वाद्य तकनीकों पर विस्तृत जानकारी प्रदान की गई है, जिसमें नमूना तैयार करने के बारे में विवरण शामिल हैं। इसके अतिरिक्त, इस अध्याय में सैद्धांतिक अध्ययनों में उपयोग किए जाने वाले सॉफ़्टवेयर का विवरण भी शामिल है।

अध्याय III: इथेनॉल में चयनात्मक मीथेन ऑक्सीकरण के लिए मिश्रित Ce/Zr-MOF नोड समर्थित एकल-साइट Ni उत्प्रेरक।

इथेनॉल एक बहुमुखी पदार्थ है जो विभिन्न उद्योगों में कमोडिटी और कच्चे माल दोनों के रूप में महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। कच्चे माल के रूप में, इथेनॉल का उपयोग फार्मास्यूटिकल्स, पॉलिश, पेंट, सौंदर्य प्रसाधन और तरल ईंधन सहित कई प्रकार के रसायनों के उत्पादन में किया जाता है। इथेनॉल उत्पादन का प्राथमिक स्रोत गन्ना, मक्का, गेहूं आदि जैसी फसलों के किण्वन के माध्यम से होता है। हालाँकि, जैसे-जैसे इथेनॉल की माँग दिन-प्रतिदिन बढ़ रही है, इथेनॉल उत्पादन के लिए फसलों के उपयोग ने भूमि और संसाधनों के लिए खाद्य और ईंधन उत्पादन के बीच संभावित प्रतिस्पर्धा के कारण खाद्य सुरक्षा के बारे में चिंताएँ बढ़ा दी हैं। एक विकल्प के रूप में, मीथेन अपनी प्रचुरता और कम लागत के कारण इथेनॉल संश्लेषण के लिए एक बहुत अच्छा फीडस्टॉक हो सकता है। इसके अलावा, मीथेन वायुमंडल में दूसरी सबसे प्रचुर ग्रीनहाउस गैस है। इथेनॉल में एक-चरण मीथेन ऑक्सीकरण खाद्य सुरक्षा की समस्या के साथ-साथ पर्यावरणीय मुद्दों से निपटने का एक आशाजनक तरीका हो सकता है। कई शोधकर्ताओं ने मीथेन से इथेनॉल ऑक्सीकरण के लिए समरूप और विषम उत्प्रेरक विकसित किए हैं, लेकिन ये उत्प्रेरक खराब उत्पादकता और चयनात्मकता से ग्रस्त हैं। उत्प्रेरक डिजाइन के परिशोधन के माध्यम से मीथेन ऑक्सीकरण से इथेनॉल के उत्पादन में सुधार के लिए आगे के शोध की आवश्यकता है। इस अध्याय में, हम **Ce-doped Zr-MOF** नोड्स (**Cex/Zry-UiO-Ni(OH)**) द्वारा समर्थित एक मोनोन्यूक्लियर निकल (**II**)-हाइड्रॉक्सिल प्रजाति के संश्लेषण और लक्षण वर्णन की रिपोर्ट करते हैं जो ऑक्सीडेंट के रूप में H_2O_2 का उपयोग करके मीथेन को इथेनॉल में सीधे रूपांतरण करने में सक्षम बनाता है। यह अध्याय प्रतिक्रिया स्थितियों के अनुकूलन पर भी प्रकाश डालता है।

अध्याय IV: मिश्रित Ce/Zr-MOF समर्थित Ni उत्प्रेरक द्वारा इथेनॉल में मीथेन ऑक्सीकरण के लिए यांत्रिक जांच।

यह कार्य कुशल और चयनात्मक मीथेन-से-इथेनॉल परिवर्तन के लिए छिद्रपूर्ण **MOFs** के भीतर नोड संरचना, **Ni-Ce** तालमेल और सक्रिय-साइट अलगाव की महत्वपूर्ण भूमिका पर जोर देता है।

स्पेक्ट्रोस्कोपिक और नियंत्रण प्रयोगों ने खुलासा किया है कि सहक्रियात्मक **Ni-Ce** साइटें **80 °C** पर मीथेन के **C–H** बॉन्ड को आसानी से सक्रिय करने में मदद करती हैं, जिससे **•CH_3** रेडिकल्स की पीढ़ी शुरू होती है, जो तब **93%** से अधिक चयनात्मकता के साथ **6521 mmolgNi-1** की उत्कृष्ट उपज के साथ इथेनॉल में अत्यधिक कुशल परिवर्तन से गुजरती हैं। यांत्रिक जांच से पता चलता है कि **Ce+4** आयनों को **MOF** के नोड्स में शामिल करने के साथ-साथ **Ce+4** और **Ni+2** आयनों के बीच निकटता, **Ce–O**कार्बोक्सिलेट बॉन्ड के प्रतिवर्ती पृथक्करण और **Ni-(μ_2-OH)-Ce** बॉन्ड के निर्माण की सुविधा प्रदान करती है। यह चरण **•CH3** के उत्पादन के लिए उत्प्रेरक चक्र को आरंभ करने में महत्वपूर्ण है, जिसे रेडिकल ट्रैपिंग एजेंट के रूप में **5,5'-**डाइमिथाइल-**1-**पाइरोलाइन-एन-ऑक्साइड **(DMPO)** के साथ इलेक्ट्रॉन पैरामैग्नेटिक रेजोनेंस **(EPR)** प्रयोगों को निष्पादित करके चिह्नित किया गया है। उत्प्रेरक चक्र और टर्नओवर सीमित चरण **(TLS)** की जांच करने के लिए कम्प्यूटेशनल अध्ययन भी किए गए हैं।

अध्याय V: अत्यधिक प्रभावी बोरिलीकरण अभिक्रियाओं के लिए मोनो-फॉस्फीन धातु-कार्बनिक ढांचे द्वारा समर्थित कोबाल्ट उत्प्रेरक।

स्थैतिक प्रभावों में महत्वपूर्ण परिवर्तन का अनुभव किए बिना इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव के सुविधाजनक समायोजन को सक्षम करने की उनकी विशिष्ट संपत्ति के कारण फॉस्फीन लिगैंड हमेशा कई संक्रमण धातु उत्प्रेरकों के उत्पादन में अत्यंत महत्वपूर्ण रहे हैं। विशेष रूप से, मोनो-फॉस्फीन लिगैंड अपनी लचीली संरचनाओं और उत्कृष्ट उत्प्रेरक गतिविधि के कारण उपयोग में आसान हैं। लिगैंड विनिमय अभिक्रियाओं से गुजरने की उनकी प्रवृत्ति के कारण मोनोलिगेटेड फॉस्फीन बेस मेटल कॉम्प्लेक्स का संश्लेषण चुनौतीपूर्ण है। धातु-कार्बनिक ढांचे **(MOF)** में साइट-अलगाव को ऐसे लिगैंड विनिमय अभिक्रियाओं को रोकने के लिए नियोजित किया जा सकता है।

इस अध्याय में, हम एक **MOF** द्वारा समर्थित एक मोनोलिगेटेड फॉस्फीन-कोबाल्ट कॉम्प्लेक्स प्रस्तुत करते हैं जो सुगंधित **C-H** बोरिलीकरण और एल्केन हाइड्रोबोरेशन के लिए एक सक्रिय विषम उत्प्रेरक है। एक छिद्रयुक्त ट्राइएरिलफॉस्फीन-कार्यात्मक **MOF (MOF-P)** का $CoCl_2$ के साथ धातुकरण करने के बाद $NaEt_3BH$ के साथ सक्रियण करके मोनो(फॉस्फीन)-**Co** उत्प्रेरक **(MOF-P-Co)** को संश्लेषित किया गया। **MOF** उत्प्रेरक के व्यापक सब्सट्रेट स्कोप और उत्कृष्ट कार्यात्मक समूह सहिष्णुता का उपयोग करके एरेन- और एल्काइल-बोरोनेट एस्टर को अच्छी पैदावार और चयनात्मकता के साथ उत्पादित किया जा सकता है। एरेन **C–H** बोरिलीकरण में, **MOF–P–Co** ने **30,000** का **TON** प्रदान किया और इसे कम से कम **13** बार पुनर्चक्रित और उपयोग किया जा सकता है। महत्वपूर्ण रूप से, ट्राइफेनिलफॉस्फीन का उपयोग करके सजातीय नियंत्रण **(Ph_3P-Co)** तैयार करने का प्रयास समाधान में आसान अनुपातहीन प्रतिक्रियाओं या अंतर-आणविक लिगैंड एक्सचेंजों के कारण असफल रहा। इसके विपरीत, **MOF** के भीतर सक्रिय मोनो (फॉस्फीन)-**Co** प्रजातियों का साइट अलगाव मजबूत और समन्वयात्मक रूप से असंतृप्त धातु परिसरों को प्रदान करता है, जिससे हमें उनके उत्प्रेरक गुणों और प्रतिक्रिया तंत्र का पता लगाने की अनुमति मिलती है।

अध्याय VI: सुगंधित नाइट्राइल के कीमोसेलेक्टिव हाइड्रोजनीकरण के लिए बाइपिरिडाइल-Ni(II) हाइड्राइड उत्प्रेरक द्वारा समर्थित धातु-कार्बनिक ढांचा।

प्राथमिक अमीनों, महीन रसायनों, फार्मास्यूटिकल्स, एग्रोकेमिकल्स और औद्योगिक सामग्रियों के उत्पादन में मध्यवर्ती के रूप में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। हाल के दिनों में, प्राथमिक अमीनों के उत्पादन के लिए कई नई उत्प्रेरक तकनीकें विकसित की गई हैं। इन विधियों में नाइट्राइल का हाइड्रोजनीकरण, एमाइड हाइड्रोजनीकरण, एरिल हैलाइड एमिनेशन, कार्बोनिल यौगिक कमी एमिनेशन और प्रत्यक्ष अल्कोहल एमिनेशन शामिल हैं। इनमें से, नाइट्राइल का हाइड्रोजनीकरण इसकी लागत-प्रभावशीलता, नाइट्राइल की उपलब्धता और परमाणु-आर्थिक प्रकृति के कारण विशेष रूप से उल्लेखनीय है। हालांकि, उप-उत्पादों के निर्माण के कारण प्रतिक्रिया की

चयनात्मकता में भारी कमी आई है। नाइट्राइल्स को प्राथमिक अमीनों में बदलने के लिए हाल के वर्षों में विभिन्न अपचायक एजेंट जैसे **$LiAlH_4$,** अमोनिया बोरेन, आदि का उपयोग किया गया है। बहरहाल, इन अपचायक एजेंटों के उपयोग से खराब चयनात्मकता हुई और काफी मात्रा में अपशिष्ट उत्पन्न हुआ, जिससे प्रभावी उपचार के लिए चुनौतियां उत्पन्न हुईं। हाइड्रोजन **(H_2)** अपनी सैद्धांतिक परमाणु दक्षता **100%** होने के कारण एक बेहतर अपचायक एजेंट है। इस अध्याय में, हम एक **UiO**-धातु-कार्बनिक फ्रेमवर्क **(MOF)** समर्थित बाइपिरिडाइल-**Ni(II)** हाइड्राइड उत्प्रेरक **(bpy-UiO-NiH_2)** के विकास और लक्षण वर्णन का प्रतिनिधित्व करते हैं, और हल्की परिस्थितियों में अपचायक एजेंट के रूप में **H2** की उपस्थिति में सुगंधित नाइट्राइल्स के प्राथमिक अमीनों में उत्प्रेरक हाइड्रोजनीकरण में इसके अनुप्रयोग का वर्णन करते हैं। **bpy-UiO-NiH_2** ने कई बार उत्कृष्ट पुनर्चक्रण क्षमता दिखाई है। यांत्रिक मार्ग का अध्ययन करने के लिए स्पेक्ट्रोस्कोपिक और नियंत्रण प्रयोग किए गए।

Table of Contents

List of Figures

List of Tables