

Ru/NiPO_x 高效电催化醛还原胺化反应的研究

刘浩[†] 徐旭莉[†] 郭勇 刘晓晖* 王艳芹

(华东理工大学化学与分子工程学院 工业催化研究所 上海市功能性材料化学重点实验室 上海 200237)

摘要 电催化还原胺化是一种环境友好且可持续的合成胺途径. 本工作建立了一个以 2Ru/NiPO_x 为阴极催化苯甲醛和环己胺电化学还原胺化反应的体系, 该体系可以高效获得 95.1% 的 *N*-苄基环己胺产率, 以及 64.7% 的法拉第效率, 其中活化二甲基亚砜(DMSO)还原胺化与 DMSO 自身反应之间具有相匹配的活性是实现定向氢转移还原胺化的关键. 最后, 通过漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)表征、自由基捕获实验和 DMSO-D6 同位素标记实验探索了反应的机理.

关键词 电催化还原胺化; *N*-苄基环己胺; Ru 基催化剂; 磷酸镍; 自由基反应

Efficient Electro-catalytic Reductive Amination of Aldehyde over Ru Deposited on Nickel Phosphate

Liu, Hao[†] Xu, Xuli[†] Guo, Yong Liu, Xiaohui* Wang, Yanqin

(Shanghai Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, Research Institute of Industrial Catalysis, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science of Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract Electro-catalytic reductive amination is an environmentally friendly and sustainable route to synthesize amines. In this paper, we prepared the 2Ru/NiPO_x catalyst by incipient wetness impregnation using nickel phosphate as a support with Ru loading of 2% (w) and applied it for the electro-catalytic reductive amination of benzaldehyde and cyclohexylamine. The reaction was carried out in an undivided cell with tetrabutylammonium bromide (TBAB) as electrolyte and dimethyl sulfoxide (DMSO) as both H donor and solvent. When 2Ru/NiPO_x on carbon paper was used as the cathode and Pt sheet as the anode, *N*-benzylcyclohexylamine was obtained in 95.1% yield with a Faraday efficiency of 64.7%. The Faraday efficiency started to decrease when the loading of Ru exceeded 2% (w), which is due to the fact that the excessive Ru accelerated the self-reaction of DMSO, thus decreased the Faraday efficiency. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results showed that loading Ru on NiPO_x could significantly improve the electron transfer rate during the reductive amination reaction. The cyclic voltammetry (CV) test showed that -4 V was the optimal potential for the 2Ru/NiPO_x catalyst as the cathode during the electro-catalytic reduction of amination, which the paired anodic reaction was the oxidation of DMSO. The diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) results showed that the self-reaction of DMSO by 2Ru/NiPO_x was weaker than those of the other Ru-based catalysts, resulting in its high Faraday efficiency. The C=N adsorbed on 2Ru/NiPO_x had a higher electron cloud density, which was favorable for the attack of N by the H⁺ generated from water splitting, thus promoting the reductive amination. Free radical trapping experiments proved that free radicals were involved in the reaction process. Isotope labeling experiments confirmed that DMSO is the H atom donor of the radical intermediate. Finally, a possible reaction mechanism was presented: the imine from benzaldehyde and cyclohexylamine reacting spontaneously was adsorbed on the surface of the 2Ru/NiPO_x catalyst at the cathode, and then was attacked by H⁺ and electrons to generate a free radical, which abstracted H from DMSO to produce the *N*-benzylcyclohexylamine product and one DMSO free radical, and the DMSO free radical gets H⁺ and electrons at the cathode to regenerate DMSO.

Keywords electro-catalytic reductive amination; *N*-benzylcyclohexylamine; Ru-based catalyst; nickel phosphate; free radical reaction

1 引言

胺是一种广泛应用于化学、生物学、医学、材料科学、环境工程以及可持续能源等领域的高价值化学品^[1-3]. 此外, 胺可作为合成高级化学品、药品、生物大分子、农用化学品和聚合物的关键前体或中间体^[4-5]. 合成胺

类物质的方法有直接 C—H 键胺化^[6-9]、使用氢气或等量还原剂, 将醛或酮与氨或胺进行还原胺化反应^[10-14].

还原胺化分两步完成: 醛或者酮首先缩合形成亚胺, 之后亚胺上的 C=N 键被还原生成胺^[15]. 虽然生成亚胺的反应可以在温和的条件下自发进行^[16], 但是 C=N 键的还原却具有较高的能垒. 因此研究人员一直致力

* E-mail: xhliu@ecust.edu.cn

[†] These authors contributed equally to this work

Received February 17, 2024; published April 7, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22072042, 21872050, 21403065) and National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFC3902500).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22072042, 21872050, 21403065)以及国家重点研发计划(No. 2022YFC3902500)资助.

于探究高效与高选择性地还原 $C=N$ 键的方法, 以完整地还原胺化反应. $NaBH_4$ 、 $NaBH_3CN$ 和含氢硅烷等还原剂^[17-19]可以实现 $C=N$ 键的还原, 但是避免不了副产物的生成. 另外, 使用过渡金属催化剂(如 Co 和 Ni)或贵金属催化剂(如 Au 、 Ir 、 Pd 、 Pt 、 Rh 和 Ru)^[20-21]在高压下氢化 $C=N$ 键是一种绿色的反应, 并且可得到高选择性和高产率, 但苛刻的反应条件对实际应用带来了挑战^[22-23].

近年来, 电化学有机合成作为一种环境友好型和可持续的合成方法而备受关注^[24]. 在电化学反应过程中, 电子可以很容易地从阴极表面传递到反应物, 从而进行各种还原反应^[25]. 由于电化学氢化反应安全、成本低廉, 可以使用水作为氢源, 无需外加氢气, 因此已开发出许多电化学氢化反应^[26-31]. 然而, 只有少数研究人员对电化学还原胺化反应进行了研究, 使用的反应物包括环己酮及其衍生物、丙酮、2,5-己二酮、己醛、芳香酮、吡啶衍生物和糠醛基生物中间体^[15-16,22-23,29-31]. 此外, 由于析氢反应(HER)是还原胺化反应的主要竞争反应, 所以通常使用对 HER 具有较高过电位的汞或者铅电极作为还原胺化反应的阴极^[15]. 但是二者具有较强的毒性, 限制了实际应用. 为了避免使用有毒的 Hg 或 Pb , 有人提出使用 Pt 、 Cu 、 Sn 、 Zn 、 Ag 或 Ti 作为阴极电极材料, 但是它们的催化机理还未被研究. 众所周知, Ru 基和 Ni 基材料是传统的加氢催化剂, 它们在热化学还原胺化反应中也表现出良好的活性和选择性^[32-34]. 然而, 有关 Ru 基和/或 Ni 基材料用于电化学还原胺化反应的研究却很少.

在本文中, 我们把 Ru 负载到对对硝基苯酚具有良好还原催化活性的磷酸镍载体上^[35], 制备出了 $Ru/NiPO_x$ 催化剂, 用于苯甲醛和环己胺的电催化还原胺化反应. 使用可以与多种电化学反应兼容的二甲基亚砜(DMSO)^[36-37]作溶剂, 可以加速亚胺的形成, 并促进电化学还原过程中目标氢的转移. 此外, 还通过漫反射傅立叶变换红外光谱(DRIFTS)研究了催化电极上 DMSO 和反应物的活化情况. 最后讨论了在 DMSO 中电化学还原胺化反应的机理.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

测试了负载 Ru 前后 $NiPO_x$ 催化剂的电化学阻抗谱(EIS), 其中 Ru 的负载量通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测得为 2.2% (w). 如图 1 所示, 与 $NiPO_x$ 相比, $2Ru/NiPO_x$ 为阴极时反应体系的电荷转移电阻更小, 即电子传递速率更快, 利于还原胺化反应的进行.

图 2 为 $NiPO_x$ 和 $2Ru/NiPO_x$ 的 H_2 -TPR(程序升温还原)谱图. 对于 $NiPO_x$ 来说, 在温度达到 500 °C 之前不会发生还原反应. 对于 $2Ru/NiPO_x$, Ru 在 122 °C 时被还原,

而磷酸镍的结构在 300 °C 时开始发生变化. 由此可以推断, 一旦 Ru 被负载到 $NiPO_x$ 上, Ru 和 $NiPO_x$ 之间一定会发生某种相互作用, 从而改变 $NiPO_x$ 载体的结构.

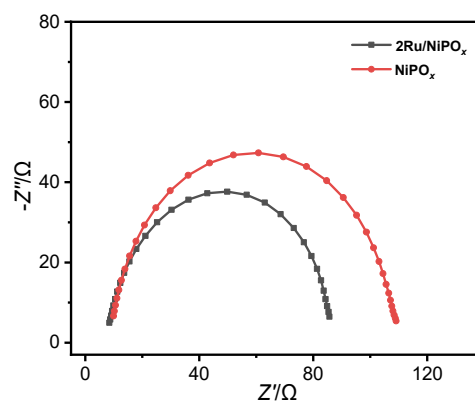


图 1 $NiPO_x$ 负载 Ru 前后的 Nyquist 图

Figure 1 Nyquist plots of $NiPO_x$ before and after loading Ru

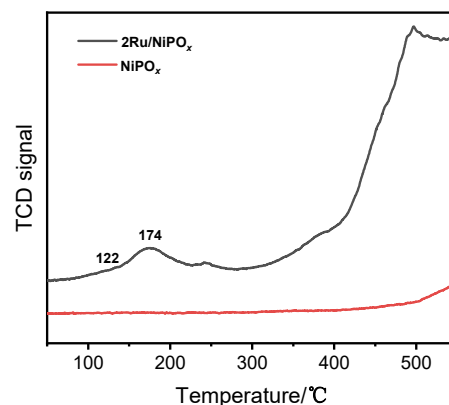


图 2 $2Ru/NiPO_x$ 和 $NiPO_x$ 的 H_2 -TPR 表征

Figure 2 H_2 -TPR characterization of $2Ru/NiPO_x$ and $NiPO_x$

通过 X 射线衍射(XRD)对 $2Ru/NiPO_x$ 催化剂在 150 °C 还原后的晶相结构进行表征. 如图 3 所示, 还原后的载体 $NiPO_x$ 的 XRD 衍射峰与还原前一致, 表明载体的结构没有改变, 仍为磷酸镍结构. 此外, 并未观察到属于 Ru 的衍射峰, 可能是 Ru 颗粒均匀分散.

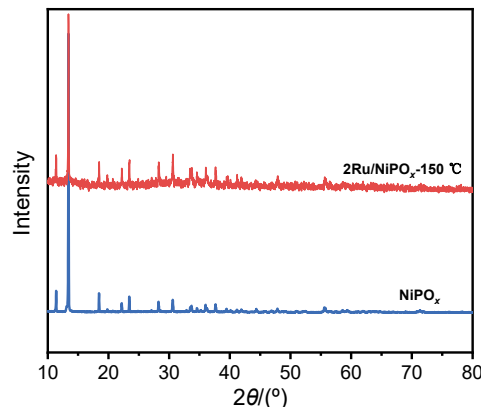


图 3 150 °C 下制备的 $2Ru/NiPO_x$ 的 XRD 图谱

Figure 3 XRD pattern of $2Ru/NiPO_x$ prepared at 150 °C

为了证实这一推测, 我们使用电子显微镜进行了进一步分析. 采用扫描电子显微镜(SEM)研究了催化剂的表面形貌. 图 4a 是 NiPO_x 的 SEM 图, 可以看出 NiPO_x 为块状结构, 负载 Ru 之后, 催化剂变成较为规则的多边形块状结构图(图 4b, 4c).

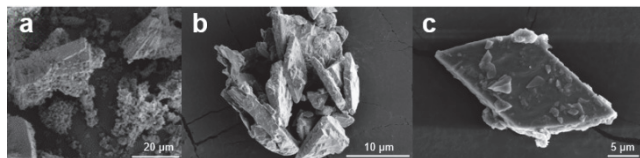


图 4 (a) NiPO_x 和(b, c) $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 的 SEM 图

Figure 4 SEM images of (a) NiPO_x and (b, c) $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$.

进一步使用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)对 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 催化剂表面进行了分析. 如图 5a 所示, $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 表面没有观察到明显的 Ru 颗粒. 图 5b~5e 的能量色散 X 射线光谱(EDS)元素面扫描分析结果显示, Ru、Ni、P 和 O 四种元素均匀地分布在催化剂表面, 这一结果证实了之前的推论.

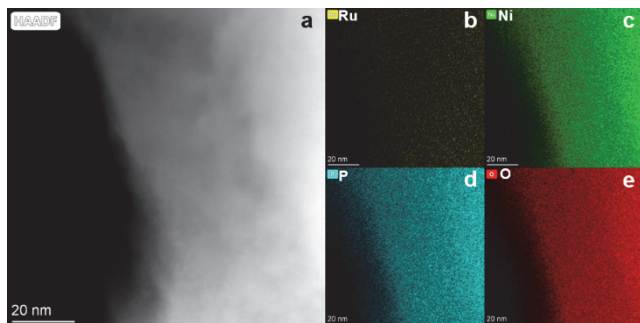


图 5 (a) $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 的 HAADF-STEM 图; $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 的 EDS 元素面扫描分布图: (b) Ru, (c) Ni, (d) P 和(e) O

Figure 5 (a) HAADF-STEM image of $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$; EDS elemental mapping images for $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$: (b) Ru, (c) Ni, (d) P and (e) O

2.2 催化剂在还原胺化过程中的性能

2.2.1 催化剂在 DMSO 中的 CV 测试

首先研究了 DMSO 进行的电化学反应, 我们在整体电解池中进行了循环伏安(CV)测试, 并以铂片作为阳极, 以未涂或涂有 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 催化剂的碳纸(CP)作为阴极. 如图 6 显示, 在正向扫描过程中, 阳极上发生了 DMSO 的氧化, 阴极表面上发生了被氧化 DMSO 的还原, 起始电位为 -1.7 V (相对于 Ag/AgCl). 在反向扫描中, DMSO 的还原发生在阴极表面. 在 CP 电极上涂覆 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 时, 电流密度更高. 因此, $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 促进了 DMSO 的氧化和还原.

2.2.2 不同载体上 Ru 基催化剂的还原胺化反应活性评价

还原胺化反应活性评价的具体过程如下: 将 1 mmol 苯甲醛(**1a**), 2 mmol 环己胺(**2a**), 10 mL 的 DMSO 溶剂, 1 mmol 的四丁基溴化铵(TBAB)电解质加入整体电解池中, 铂片为阳极, 含有 Ru 基催化剂的碳纸为阴极, Ag/AgCl 为参比电极, 控制反应电压为 -4 V , 室温

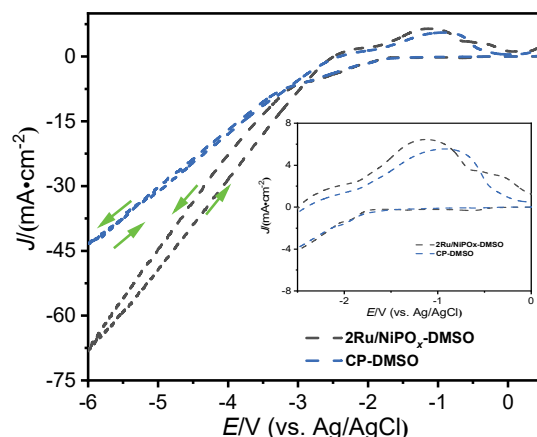


图 6 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 和 CP 在 DMSO 中的 CV 曲线图

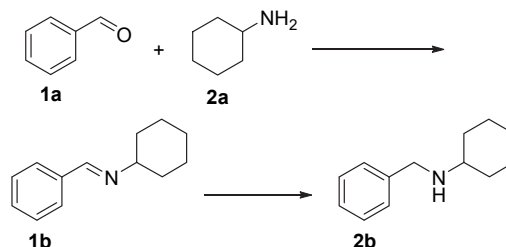
Figure 6 CV curves of $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ and CP in DMSO

以及空气气氛下反应 4 h . 表 1 比较了不同催化剂的 N-苄基环己胺(**2b**)产率和法拉第效率(FE). FE 表示还原胺化反应的电流利用率, 它反映了电能是直接用于还原胺化反应还是用于 DMSO 的自反应.

如表 1 所示, 使用不含 Ru 的碳纸作为阴极时, 恒电位还原胺化反应的产率仅为 65.6% , FE 为 59.0% . 以 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 为阴极时产物收率和法拉第效率最高, 分别为 95.1% 和 64.7% . 以 NiPO_x 为载体的催化剂催化活性最好, 对 DMSO 的活化程度适中, 因此电流利用效率较高.

表 1 不同载体 Ru 催化剂的还原胺化反应活性

Table 1 Reductive amination using Ru catalysts with different supports



催化剂	2b 产率/%	FE/%
$2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$	95.1	64.7
$2\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	82.9	54.4
$2\text{Ru}/\text{Co}_3\text{O}_4$	87.2	51.5
$2\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	86.0	60.3
$2\text{Ru}/\text{C}$	76.4	50.6
CP	65.6	59.0

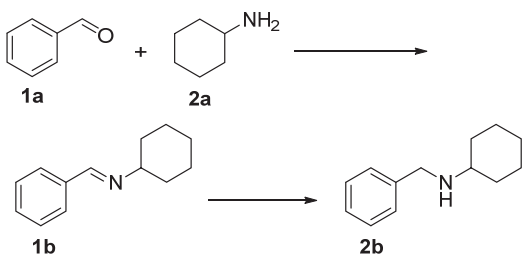
反应条件: 整体电解池, $E = -4\text{ V}$, **1a** (1 mmol), **2a** (2 mmol), TBAB (1 mmol), DMSO (10 mL), 催化剂(4 mg), 空气气氛, 4 h . 任意条件下 **1a** 的转化率均大于 99.9% .

2.2.3 不同 Ru 负载量催化剂反应活性比较

表 2 为不同 Ru 含量($0\sim 5\%$ (w))的 Ru/NiPO_x 催化剂在还原胺化反应中的活性. 产物产率随着 Ru 负载量的增加而增加, 这表明 Ru 的引入使催化剂更有利于催化

还原胺化反应. 然而, 当 Ru 的负载量超过 2% (w) 时, 法拉第效率开始下降, 这可能是过量的 Ru 会加速 DMSO 的自反应, 从而降低了法拉第效率. 综合考虑, 2% 为 Ru 的最佳负载量, 此时产物收率已经达到较高程度且法拉第效率最好.

表 2 不同 Ru 负载量的 Ru/NiPO_x 催化剂的还原胺化反应活性
Table 2 Reductive amination using Ru/NiPO_x with different Ru loading



催化剂	2b 产率/%	FE/%
NiPO _x	84.7	56.5
0.5Ru/NiPO _x	87.5	60.8
1Ru/NiPO _x	88.5	63.1
2Ru/NiPO_x	95.1	64.7
5Ru/NiPO _x	97.0	57.8

反应条件: 整体电解池, $E = -4$ V, **1a** (1 mmol), **2a** (2 mmol), TBAB (1 mmol), DMSO (10 mL), 催化剂 (4 mg), 空气气氛, 4 h. 任意条件下 **1a** 的转化率均大于 99.9%.

2.2.4 不同还原温度对 2Ru/NiPO_x 催化剂反应活性的影响

如图 7 所示, 150 °C 还原的催化剂用作电极进行反应时, 产物收率最高, 达到 95.1%. 而对于法拉第效率, 却是 100 °C 还原的催化剂最高. 这可能是因为在 100 °C 下 Ru 未被完全还原, DMSO 自反应较慢, 因此电流利用效率较高. 在 400 °C 下进行还原可能会改变 NiPO_x 载体的结构, 从而导致胺产率较低. 结果表明, 150 °C 是制备 2Ru/NiPO_x 催化剂的最佳温度, 可以获得最高产率和较高的法拉第效率.

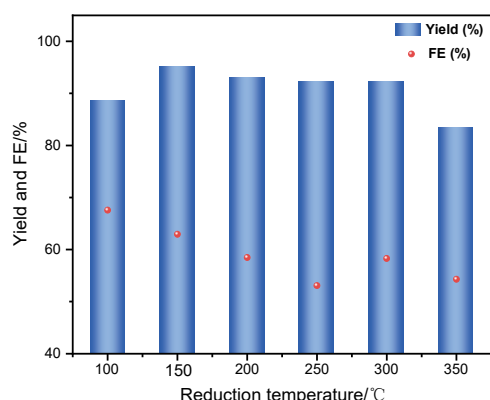


图 7 2Ru/NiPO_x 在不同还原温度下的反应活性
Figure 7 Activity of 2Ru/NiPO_x prepared at different temperatures

2.2.5 催化剂在反应物存在时的 CV 测试

向电解池中加入苯甲醛和环己胺后, 虽然亚胺很容易生成, 但被氧化的 DMSO 的还原起始电位仍为 -1.7 V (图 8 所示的实线). 还原胺化反应大概发生在 -1.7 至 -4.3 V 之间, 此时工作电极上的电流密度比没有亚胺时要高. 在低于 -4.3 V 时, 有无反应物的 DMSO 溶剂中电流基本趋于一致, 说明此时以 DMSO 自身反应为主导. 在 -4 V 电压下 DMSO 和反应物均有较大的反应电流, 且还原胺化反应起主导作用, 故以 -4 V 为反应电位. 在反向扫描中 -1.1 V 处的强氧化峰与反应物和催化剂无关, 可能与 DMSO 在阳极被氧化并从水中获得氧原子有关^[38], 因为 DMSO 溶剂中含有微量 H₂O 并且亚胺的形成会产生一分子 H₂O.

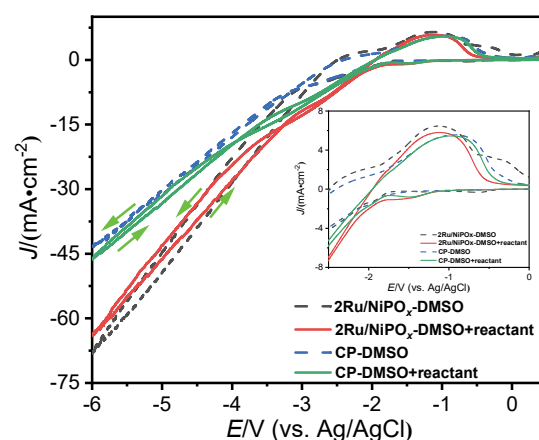


图 8 存在还原胺化反应物时的 CV 曲线图
Figure 8 CV curves in the presence of the reductive amination reactants

2.2.6 Ru/NiPO_x 进行电催化还原胺化的时间曲线

图 9 为 2Ru/NiPO_x 在室温下电催化还原胺化反应随时间变化的过程. 苯甲醛(**1a**)和环己胺(**2a**)在不通电的情况下自发反应生成亚胺(**1b**), 苯甲醛的转化率和初始亚胺的产率均为 100%. 通电后, 在反应开始的 2 h 内, **1b** 被迅速消耗, N-苄基环己胺(**2b**)的产率迅速增加. 之后还原速度逐渐减慢, 5 h 后 **2b** 的产率达到 97.8%.

2.2.7 2Ru/NiPO_x 在电催化还原胺化过程中的稳定性测试

为了探究 2Ru/NiPO_x 材料作为电化学还原胺化反应催化剂的稳定性, 我们控制反应时间为 4 h, 并将使用过的电极材料用去离子水冲洗干净, 60 °C 干燥后, 重复反应. 如图 10 所示, 前 3 次反应活性基本没有变化, 收率保持在 93% 左右. 经过 5 次连续反应之后, 法拉第效率略有下降, 产率也降至 87.4%. 继续第 6 次反应后, 催化剂的活性可以继续保持稳定在 86.5%. 以上结果表明 2Ru/NiPO_x 材料在该还原胺化反应中具有较好的稳定性.

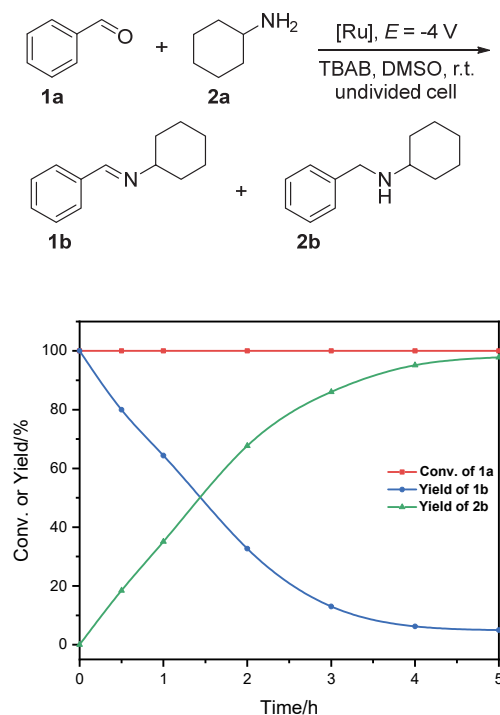


图9 在 2Ru/NiPO_x 上进行还原胺化反应的时间曲线

Figure 9 Time course of the reductive amination over the 2Ru/NiPO_x electrode

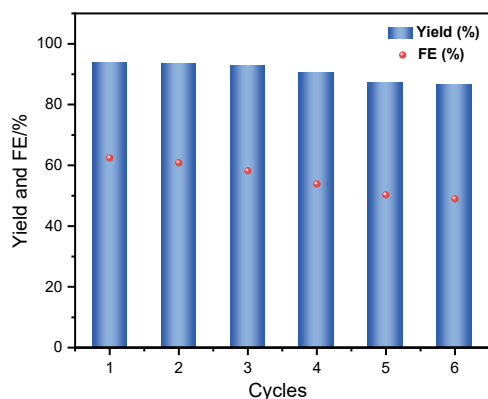


图10 2Ru/NiPO_x 循环还原胺化反应的结果

Figure 10 Reusing the 2Ru/NiPO_x electrode in the reductive amination

2.3 电化学还原胺化的机理探究

2.3.1 电极表面的活性物种探究

为了研究反应物在电极表面的吸附和活化情况, 分别使用负载 2Ru/NiPO_x、2Ru/Al₂O₃ 和 2Ru/Nb₂O₅ 的电极进行了原位漫反射红外傅立叶变换光谱(DRIFTS)实验. 图 11 显示了 DMSO 在三种电极上的吸附行为. 1447 和 1310 cm⁻¹ 的峰为 DMSO 上 CH₃ 的不对称变角和对称变角伸缩振动峰, 1043 cm⁻¹ 处的峰为 CH₃ 的面内摇摆振动峰. 对比三种不同载体的 Ru 基催化剂, 2Ru/NiPO_x 的 CH₃ 伸缩振动和面内摇摆振动峰的波数高于 2Ru/Nb₂O₅ 和 2Ru/Al₂O₃. 因此, 2Ru/NiPO_x 对 DMSO 的

活化作用较弱, 这导致了在进行还原胺化反应时 2Ru/NiPO_x 比 2Ru/Nb₂O₅ 或 2Ru/Al₂O₃ 具有更高的法拉第效率.

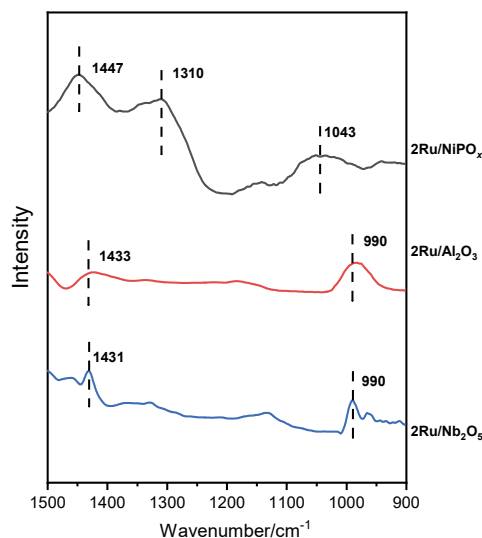


图11 Ru 基催化剂对 DMSO 的 DRIFT 光谱

Figure 11 DRIFT spectra of DMSO on Ru-based catalysts

接着进行反应物(苯甲醛与环己胺的混合物)在三种 Ru 基催化剂上吸附的 DRIFT 实验. 图 12a 是在 30 °C 下测得的谱图, 其中 1448, 1383 和 1348 cm⁻¹ 三组吸收峰为芳环骨架振动. 对比 3 种不同载体的 Ru 基催化剂, 2Ru/NiPO_x 的芳环骨架振动峰波数较低, 说明其对反应物的活化作用更强. 此外, 1646 cm⁻¹ 处的峰归属于 C=N 的伸缩振动峰, 1601 和 1527 cm⁻¹ 处的峰是过量环己胺上 NH₂ 的峰, 其中 2Ru/Al₂O₃ 和 2Ru/Nb₂O₅ 红外谱图上的 C=N 峰被 NH₂ 峰掩盖. 因此升温至 100 °C 吹扫吸附的环己胺, 此时出现 C=N 峰. 如图 12b 所示, 观察到 2Ru/NiPO_x 上 C=N 伸缩振动峰波数更高, 说明 C=N 键更短, 此时 N 上电子云密度高, 有利于水分解产生的 H⁺ 进攻 N 从而促进加氢过程, 因此使用 2Ru/NiPO_x 作为催化剂得到的胺化收率更高.

2.3.2 自由基捕获实验

据报道, DMOS 可以在电极上失去 H 原子, 成为 DMSO 自由基, 当 DMOS 自由基捕获 H⁺ 和一个电子时, 它又可以再生^[25-27]. 因此, 无论 DMSO 的活性过低或过高, 它都可以作为中间体参与电化学还原胺化反应, 从而有效地将氢原子传递给亚胺反应物. 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)和 1,1-二苯乙烯是有机反应中常用的自由基捕获剂, 可捕捉甲基、苄基和氮氧自由基^[39-40]. 在反应中加入 5 equiv. 的 TEMPO 或 1,1-二苯乙烯, 并在标准条件下进行 4 h 的电化学催化还原反应后, 气相色谱-质谱联用(GC-MS)检测不到 N-苄基环己胺的存在(图 13). 结果表明自由基捕获剂终止了反应, 这证明自由基参与了还原胺化反应过程.

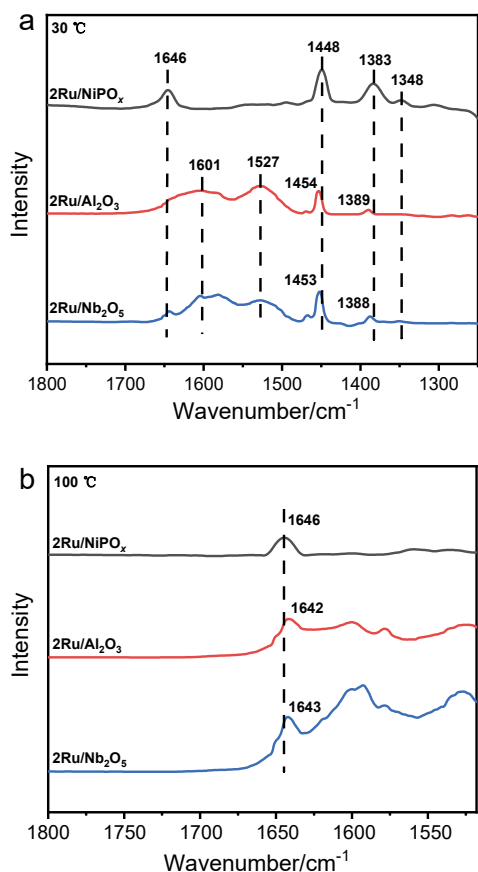


图12 Ru基催化剂对还原胺化反应物的DRIFT光谱
Figure 12 DRIFT spectra of the reductive amination reactants on Ru-based catalysts

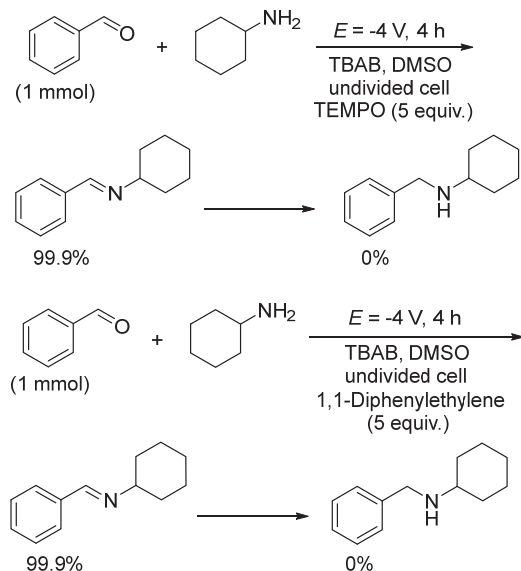


图13 自由基捕获实验
Figure 13 Free radical trapping experiments

2.3.3 溶剂的影响

改变溶剂种类, 其余条件不变, 以 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 为电极进行反应, 以评估溶剂对供氢的影响. 如表 3 所示,

当使用甲苯、对二甲苯或四氢呋喃(THF)作为溶剂时, 没有形成胺化产物, 这表明苄基 CH_3 基团或 THF 环上的亚甲基基团不能参与氢的传递. 当使用甲醇或丙酮作为溶剂时, 这两种溶剂供氢能力不足且会参与反应生成副产物, 产物收率都较低. 当使用二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂时, 产物的产率和 FE 都较高, 这表明杂原子上连接的 CH_3 基团很容易参与氢的传递.

表3 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 在不同溶剂中的还原胺化活性

溶剂	2b 产率/%	FE/%
DMF	74.7	52.3
MeOH	44.3	5.6
Acetone	27.5	10.3
Toluene	—	—
<i>p</i> -Xylene	—	—
THF	—	—

反应条件: 整体电解池, $E = -4$ V, **1a** (1 mmol), **2a** (2 mmol), TBAB (1 mmol), 溶剂(10 mL), 催化剂(4 mg), 空气气氛, 4 h.

2.3.4 电化学还原胺化机理

图 14 展示了基于实验结果的可能反应机理, 该反应是在以 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 为阴极、铂片为阳极的整体电解池中进行的. 首先, 苯甲醛和环己胺自发反应生成亚胺 **1b** 和一分子水, 水分子在阳极参与 DMSO 的氧化反应. DRIFT 结果表明, $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 可以利用水分裂产生的 H^+ 加快对 $\text{C}=\text{N}$ 的攻击. 吸附在阴极表面的亚胺受到 H^+ 和电子的攻击, 生成自由基 **A**. 最后, 自由基 **A** 从 DMSO 中夺取一个氢原子, 生成产物 *N*-苄基环己胺 **2b** 和一个 DMSO 自由基 **B**.

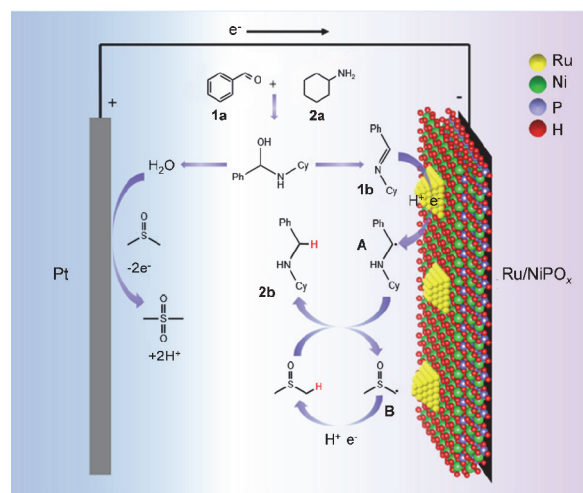


图14 $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ 电极催化还原胺化反应的可能机理
Figure 14 The proposed mechanism of reductive amination over $2\text{Ru}/\text{NiPO}_x$ electrode

为了证明自由基 **A** 夺取的氢原子来自 DMSO, 我们使用 $\text{DMSO-}d_6$ 作为溶剂进行了还原胺化反应. 产物 *N*-苄基环己胺的质谱图(图 15a)显示, 与使用 DMSO 作为溶剂的生成物(图 15b)相比, 产物中与 $-\text{NH}$ 基团相连的 C

原子上的氢原子被氘代, 这表明 DMSO 是自由基 A 的氢原子供体.

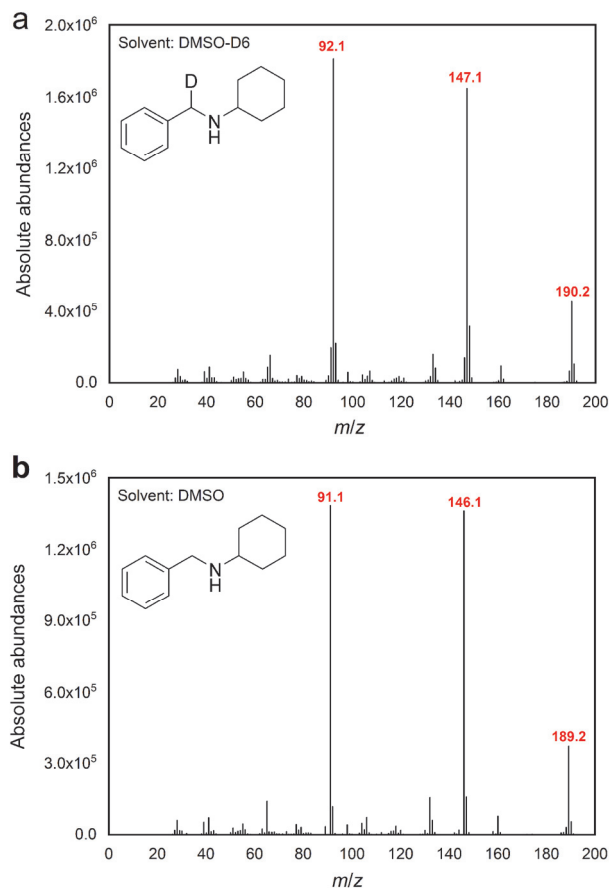


图 15 分别以(a) DMSO-D6 和(b) DMSO 为溶剂制备 *N*-苄基环己胺的质谱图

Figure 15 Mass spectra of the production of *N*-benzylcyclohexylamine when using (a) DMSO-D6 and (b) DMSO as the solvent

2.3.5 放大实验

为了评估电化学还原胺化反应在更大规模上的实际应用, 我们还进行了放大实验. 如图 16 显示, 在 DMSO 和 TBAB 用量不变的情况下, 将反应放大 5 倍并将反应时间延长至 8 h 后, 胺化产物的收率仍然能达到 83.2%.

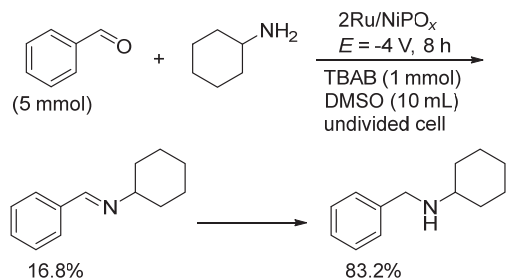


图 16 放大电化学还原胺化反应

Figure 16 Electrochemical reductive amination at larger scale

3 结论

等体积浸渍法制备并评估了一系列 Ru 基催化剂用于苯甲醛和环己胺在 DMSO 中的电化学还原胺化反应. DMSO 溶剂是氢转移的关键中间体. 使用 2Ru/NiPO_x 作为阴极进行反应时, *N*-苄基环己胺的产率为 95.1%, 法拉第效率为 64.7%.

DRIFT 实验结果表明, 2Ru/NiPO_x 对 DMSO 的活化作用较弱, 减弱了 DMSO 的自反应, 因此法拉第效率较高. 吸附在 2Ru/NiPO_x 上的 C=N 具有更高的电子云密度, 有利于水分裂产生的 H⁺ 攻击 N, 从而促进还原胺化反应的进行. 自由基捕获实验证实了自由基参与了还原胺化反应. 此外, DMSO-D6 同位素标记实验证实 DMSO 是自由基中间体的 H 原子供体. 由此可以推断, 吸附在 2Ru/NiPO_x 阴极表面自发形成的亚胺受到 H⁺ 和电子的攻击, 生成自由基中间体, 自由基中间体夺取 DMSO 中的 H 原子, 生成产物 *N*-苄基环己胺和 DMSO 自由基. 最后, DMSO 自由基在阴极被还原和质子化后再生.

4 实验部分

4.1 试剂

尿素(纯度 99%)、环己胺(纯度 99.5%)、六水合硝酸镍(纯度 99.9%)和氯化钨(纯度 99%)购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 二甲基亚砷(纯度 99%)和 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(纯度 98%)购自上海泰坦科技股份有限公司; 氘代二甲基亚砷(纯度 99.8%)购自迈瑞尔实验设备(上海)有限公司. 苯甲醛(纯度 99%)、四丁基溴化铵(纯度 98%)和 1,1-二苯乙烯(纯度 97%)分别购自上海耐澄生物科技有限公司、上海贤鼎生物科技有限公司和上海高信化玻仪器有限公司; 磷酸氢二铵(纯度 AR)、Nb₂O₅、Co₃O₄、Al₂O₃ 和 C 均购自国药集团化学试剂公司. 所有试剂均未经过进一步提纯处理.

Nafion 117(在低脂醇和水的混合物中质量浓度约为 5%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 电极购自高仕睿联(天津)光电科技有限公司. 所有溶液均使用 Barnstead E-pure 水纯化系统产生的去离子水(电阻率 > 18 MΩ·cm)配制.

4.2 催化剂和电极的制备

磷酸镍采用简单的一步水热法制备, 具体方法如下. 称取 0.6 g 六水硝酸镍和 0.59 g 尿素溶解在 40 mL 去离子水中制备 A 液. 称取 0.268 g 磷酸氢二铵溶解在 30 mL 去离子水中, 制备 B 液. 将 A 液与 B 液混合超声 5 min, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬中, 装入不锈钢外壳中, 于 105 °C 烘箱中保持 6 h. 待水热釜自然冷却至室温后, 用去离子水多次洗涤沉淀的粉末, 并于 60 °C 烘箱过夜干燥得到 Ni₃(PO₄)₂.

使用初湿浸渍法制备 Ru/NiPO_x 催化剂. 在室温下使用 RuCl₃ 水溶液浸渍制备好的 NiPO_x, Ru 的负载量为 0.5%~5% (w). 浸渍后的固体在 60 °C 下干燥, 然后在 10% 的 H₂/Ar 气氛中于 150 °C 还原 3 h, 得到 γ -Ru/NiPO_x 催化剂, 其中 γ 表示 Ru 含量(质量分数). 在还原温度为 400 °C, 其他所有条件相同的情况下, 还使用了其他各种载体(Nb₂O₅、Co₃O₄、Al₂O₃ 和 C), 制备了相应的 Ru 负载的催化剂.

将 Ru 基催化剂(8 mg)均匀分散在乙醇(1900 μ L)和 Nafion 117 溶液(100 μ L)的混合物中, 超声处理后得到均匀的墨水. 将墨水(1 mL)均匀滴在碳纸(CP, 1 cm $\times$ 1 cm)上, 待碳纸干燥后用作工作电极.

4.3 催化剂表征技术

催化剂中钌的实际含量是通过美国 Agilent 公司的等离子体发射光谱仪(ICP OES)测定得到的. 通过德国布鲁克公司所生产的 X 射线衍射仪(型号 D8 Focus)对催化剂的晶相结构进行表征, 具体参数如下: 采用 Cu K α (λ =0.15406 nm)源, 测试电压为 40 kV, 测试电流为 40 mA, 扫描角度范围为 10°~80°, 扫描速度为 6 (°)/min. 测定前需将样品研磨成细粉. H₂-TPR 的测定使用的是华思 DAS-7200 化学吸附仪, 每次测试之前, 使用氩气在 150 °C 下吹扫 1 h 以消除材料表面物理吸附的影响. 预处理完毕, 降至室温, 随后在 10% 的 H₂/Ar 气氛下以 10 °C/min 的升温速率升至 600 °C. 通过赛默飞公司所生产的场发射扫描电镜(型号为 Helios G4 UC)观察了催化剂材料的整体形貌特征, 测试所使用的电压为 2.0 kV. HADDF-STEM 是赛默飞公司生产的 Talos F200X, 加速电压为 200 kV, 并进行了 EDS 元素分析. 漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)在配备 MCT/A 检测器的 Nicolet Model iS50 FT-IR 光谱仪上进行测试, 样品池装有 ZnSe 窗口. 在进行吸附反应之前, 将样品在氢气气氛下处理 1 h 来还原催化剂中的 Ru, 最后使用氩气进行吹扫. 所有光谱均经过背景减除处理, 并以 4 cm⁻¹ 的分辨率进行了 32 次扫描.

4.4 电化学测试

所有测量均是在 CHI 660E 电化学工作站上采用标准三电极体系进行的. 工作电极、对电极和参比电极分别是装有催化剂的碳纸(1 cm $\times$ 1 cm)、铂片和 Ag/AgCl(内部填充饱和氯化钾)电极. 以 DMSO 为溶剂, 在有反应物(即苯甲醛和环己胺)和无反应物的情况下, 以 10 mV/s 的扫描速率在整体电化学反应池中进行了循环伏安法(CV)测试. 电化学阻抗谱(EIS)是在 -4 V(相对于 Ag/AgCl)的电压下, 以 1 到 10⁵ Hz 的频率测量的.

4.5 催化剂活性评价

催化剂的电化学还原胺化反应活性通过恒电位实验进行考察. 测试使用的三电极体系和整体电化学反应池均与 CV 测试过程所用相同. 反应液为 1 mmol 苯甲

醛, 2 mmol 环己胺, 1 mmol 四丁基溴化铵(TBAB)和 10 mL DMSO 的混合液, 在恒定电压下进行反应, 反应过程开启搅拌. 采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)对有机相进行定性分析, 采用气相色谱(GC)对有机相进行定量分析, 内标物为 1,4-二氧六环, 经过计算得到转化率、收率和法拉第效率, 如下式所示(其中 F 代表法拉第常数 96485 C/mol):

$$\text{苯甲醛的转化率 (1a\%)} = [(\text{消耗的苯甲醛的物质的量}) / (\text{苯甲醛的初始物质的量})] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{目标产物的收率 (2b\%)} = [(\text{目标产物的实际物质的量}) / (\text{目标产物的理论物质的量})] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{法拉第效率 (FE\%)} = [(\text{目标产物的物质的量} \times 2 \times F) / (\text{通过的电荷量})] \times 100\% \quad (3)$$

References

- [1] Liu, J.; Ou, J.; Li, Z.; Jiang, J.; Liang, R.; Zhang, W.; Liu, K.; Han, Y. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 1701 (in Chinese). (刘健, 欧金花, 李泽平, 蒋婧怡, 梁荣涛, 张文杰, 刘开建, 韩瑜, 化学学报, **2023**, *81*, 1701.)
- [2] Gomez, S.; Peters, J. A.; Maschmeyer, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1037.
- [3] Guo, X.; Okamoto, Y.; Schreier, M. R.; Ward, T. R.; Wenger, O. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1288.
- [4] Trowbridge, A.; Walton, S. M.; Gaunt, M. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2613.
- [5] Wang, A. Z.; Liang, Y.-Y.; Zheng, J.-S. *Curr. Org. Synth.* **2018**, *15*, 755.
- [6] Hou, Z.-W.; Liu, D.-J.; Xiong, P.; Lai, X.-L.; Song, J.; Xu, H.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2943.
- [7] Hou, Z.-W.; Li, L.; Wang, L. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4700.
- [8] Ruan, Z.; Huang, Z.; Xu, Z.; Zeng, S.; Feng, P.; Sun, P.-H. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 800.
- [9] Liu, C.; Liu, J.; Li, W.; Lu, H.; Zhang, Y. *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 5309.
- [10] He, Y.; Teng, J.; Tian, C.; Borzov, M.; Hu, Q.; Nie, W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 774 (in Chinese). (何云清, 滕金伟, 田冲, Borzov Maxima, 胡启山, 聂万丽, 化学学报, **2018**, *76*, 774.)
- [11] Tripathi, P. R.; Verma, S. S.; Pandey, J.; Tiwari, K. V. *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1093.
- [12] Hahn, G.; Kunnas, P.; de Jonge, N.; Kempe, R. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 71.
- [13] Senthamarai, T.; Murugesan, K.; Schneidewind, J.; Kalevaru, N. V.; Baumann, W.; Neumann, H.; Kamer, P. C. J.; Beller, M.; Jagadeesh, R. V. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4123.
- [14] Murugesan, K.; Beller, M.; Jagadeesh, R. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5064.
- [15] Roylance, J. J.; Choi, K. S. *Green Chem.* **2016**, *18*, 5412.
- [16] Schiffer, Z. J.; Chung, M.; Steinberg, K.; Manthiram, K. *Chem Catal.* **2023**, *3*, 100500.
- [17] Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897.
- [18] Saberi, D.; Akbari, J.; Mahdudi, S.; Heydari, A. *J. Mol. Liq.* **2014**, *196*, 208.
- [19] Fasano, V.; Radcliffe, J. E.; Ingleson, M. J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1793.
- [20] Takale, B. S.; Feng, X.; Lu, Y.; Bao, M.; Jin, T.; Minato, T.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10356.
- [21] Hoshimoto, Y.; Kinoshita, T.; Hazra, S.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7292.
- [22] Hong, H.; Zou, Z.; Liang, G.; Pu, S.; Hu, J.; Chen, L.; Zhu, Z.; Li, Y.; Huang, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 5832.
- [23] Kim, T.; Park, D. I.; Kim, S.; Yadav, D.; Hong, S.; Kim, S. H.; Yoon, H. J.; Jin, K. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 4818.
- [24] Jiang, Y.; Xu, K.; Zeng, C. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4485.
- [25] Xiong, P.; Long, H.; Song, J.; Wang, Y.; Li, J.-F.; Xu, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16387.
- [26] Li, J.; He, L.; Liu, X.; Cheng, X.; Li, G. *Angew. Chem., Int. Ed.*

- 2019, 58, 1759.
- [27] Fokin, I.; Siewert, I. *Chem. - Eur. J.* **2020**, 26, 14137.
- [28] Huang, B.; Li, Y.; Yang, C.; Xia, W. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6731.
- [29] Murtz, S. D.; Kurig, N.; Holzhauser, F. J.; Palkovits, R. *Green Chem.* **2021**, 23, 8428.
- [30] Fang, S.; Zhong, K.; Zeng, S.; Hu, X.; Sun, P.; Ruan, Z. *Chem. Commun.* **2023**, 59, 11425.
- [31] Sun, M.; Zhou, Y.; Li, L.; Wang, L.; Ma, Y.; Li, P. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 754.
- [32] Deng, D.; Kita, Y.; Kamata, K.; Hara, M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 7, 4692.
- [33] Li, B.; Liu, S.; Lin, Q.; Shao, Y.; Peng, S.; Li, Y. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 9214.
- [34] Nishimura, S.; Mizuhori, K.; Ebitani, K. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, 42, 19.
- [35] Bastakoti, B. P.; Munkaila, S.; Guragain, S. *Mater. Lett.* **2019**, 251, 34.
- [36] O'Brien, A. G.; Maruyama, A.; Inokuma, Y.; Fujita, M.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 11868.
- [37] Sauer, G. S.; Lin, S. *ACS Catal.* **2018**, 8, 5175.
- [38] Bijaya, B. K.; Lingden, C. P.; Pokhrel, T.; Paudel, M.; Sajid, K.; Adhikari, A.; Shirinfar, B.; Ahmed, N. *ChemElectroChem* **2023**, 10, e202300289.
- [39] Akbar, S.; Beyou, E.; Chaumont, P.; Melis, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 2396.
- [40] Vovk, A. I.; Shivanyuk, A. M.; Bugas, R. V.; Muzychka, O. V.; Melnyk, A. K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 1314.

(Cheng, B.)