

УДК 544.47

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ni₂P/SiO₂ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

© 2022 г. Я. Ван^а, А. Л. Нуждин^б *, И. В. Шаманаев^б, Г. А. Бухтиярова^б

^аФБГОУ ВО Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

^бФБГУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: anuzhdin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 24.05.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Изучены каталитические свойства нанесенного на силикагель никель-фосфидного катализатора в восстановительном аминировании карбонильных соединений в проточном реакторе с использованием молекулярного водорода в качестве восстановителя. Реакцию проводили в толуоле с небольшим избытком амина при общем давлении 10 бар и температуре 140–170°C. При применении первичных алифатических аминов катализатор 6.3% Ni₂P/SiO₂ обеспечивает образование вторичных аминов с выходом до 99%. Выход целевого продукта зависит от природы карбонильного соединения и уменьшается в следующем ряду: алифатические альдегиды > алифатические кетоны ~ ароматические альдегиды > ароматические кетоны, что объясняется снижением электрофильных свойств в данной последовательности. В то же время, в реакциях с участием ароматических аминов, которые являются более слабыми нуклеофилами, выход вторичных аминов оказался значительно ниже.

Ключевые слова: восстановительное аминирование, никель-фосфидный катализатор, карбонильные соединения, вторичные амины, проточный реактор, молекулярный водород

DOI: 10.31857/S0453881122060168

ВВЕДЕНИЕ

Важным классом органических веществ, широко применяемых в промышленном производстве медицинских препаратов, агрохимикатов и других продуктов тонкого органического синтеза, являются вторичные амины [1]. Существуют различные способы получения вторичных аминов, такие как N-алкилирование первичных аминов алкил галогенидами [2] и спиртами [2–4], реакция Бухвальда–Хартвига [5] и восстановительное аминирование карбонильных соединений [6–17].

Среди перечисленных реакций восстановительное аминирование в проточном режиме на гетерогенных металлических катализаторах — один из наиболее привлекательных подходов, поскольку использует в качестве восстановителя дешевый и экологически безопасный молекулярный водород [7–17]. Кроме того, применение проточных систем в сравнении с автоклавными реакторами обеспечивает более точный контроль

реакционных параметров, способствует повышению эффективности реакции благодаря значительному увеличению скорости тепло- и массопереноса, что положительно влияет на селективность образования или выход целевого продукта [18, 19]. На сегодняшний день большинство работ по восстановительному аминированию альдегидов и кетонов в проточном реакторе было реализовано с использованием катализаторов, содержащих благородные металлы, такие как Pd [10–13], Pt [10, 12, 13] и Au [14]. Однако значительным недостатком таких систем является высокая стоимость и низкая доступность драгоценных металлов, что стимулирует применение катализаторов на основе переходных элементов (Ni [15] и Cu [16, 17]).

В последние годы никель-фосфидные катализаторы привлекают большое внимание исследователей и активно изучаются в реакциях гидрооблагораживания (гидрообессеривание, гидродеазотирование и др.) и гидродеоксигенации компонентов биотоплива вследствие наличия в их составе как металлических, так и кислотных центров [20–22]. Поскольку восстановительное аминирование карбонильных соединений включает катализируемую кислотами стадию образо-

Сокращения и обозначения: РФА — рентгенофазовый анализ; ПЭМ ВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография; ГХ–МС — газовая хроматография–масс-спектрометрия.

вания имина, фосфидные катализаторы представляют интерес для использования в этой реакции. В наших предыдущих исследованиях было показано, что нанесенные на силикагель фосфиды никеля являются эффективными катализаторами восстановительного аминирования этил леулината в *N*-алкил-5-метил-2-пирролидиноны в проточном реакторе, при этом наилучшие результаты получены на образце, приготовленном с применением фосфатного прекурсора и восстановленного при температуре 600°C [23, 24]. В настоящей работе изучена возможность использования данного подхода для синтеза вторичных аминов по реакции восстановительного аминирования различных альдегидов и кетонов первичными аминами на катализаторе Ni₂P/SiO₂ оптимального состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В работе применяли фурфурол (99%), *n*-гепталь (95%), 2-гептанон (98%), ацетофенон (98%), 3-фенилпропаналь (95%), *n*-метилбензальдегид (>99%), *n*-хлорбензальдегид (>98.5%), *n*-метоксибензальдегид (>99%), *n*-гексилламин (99%), *n*-бутиламин (>99%), анилин (99.8%), *n*-толуидин (99%) и *n*-декан (>99%), все “Acros Organics”, Бельгия. В качестве растворителя использовали толуол (“ос. ч.”, 99.5%, “ЗАО ЭКОС-1”) и изопропанол (“ос. ч.”, 99.8%, “АО Реахим”). Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O (≥98%, “АО Реахим”), (NH₄)₂HPO₄ (технический, “Alfa Aesar”), HNO₃ (~70%, “АО Реахим”) и силикагель марки КСКГ (площадь удельной поверхности – 300 м²/г, объем пор – 0.80 см³/г, средний диаметр пор – 10.6 нм, “ООО Хроманалит”) применяли для приготовления катализатора.

Приготовление катализатора

Катализатор Ni₂P/SiO₂ получали пропиткой гранул SiO₂ (фракция 0.25–0.50 мм) водным раствором, образующимся при растворении солей Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O и (NH₄)₂HPO₄ в разбавленном растворе азотной кислоты (исходное соотношение Ni : P = 1 : 2). Полученный прекурсор сушили при комнатной температуре в течение ночи при 110°C и затем прокаливали при 600°C в течение 3 ч [23–26].

Физико-химические свойства катализатора

Химический анализ на содержание Ni и P осуществляли методом оптической спектрометрии на индуктивно-связанной плазме на спектрометре Optima 4300 DV (“Perkin Elmer”, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на

дифрактометре Bruker D8 Advance (“Bruker”, Германия) с CuK_α-излучением. Исследование катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) было выполнено на электронном микроскопе JEM-2010 (“JEOL”, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Каталитические свойства

Каталитические свойства Ni₂P/SiO₂ были изучены в проточной установке, оборудованной реактором из нержавеющей стали (общая длина – 265 мм, внутренний диаметр – 9 мм). Предшественник катализатора (750 мг) разбавляли карбидом кремния (фракция 0.2–0.3 мм) в соотношении 1 : 3 и помещали в реактор между двумя слоями SiC. Непосредственно перед началом эксперимента образец восстанавливали *in situ* в потоке H₂ (100 мл/мин) при температуре 600°C и атмосферном давлении в течение 1 ч [23, 24].

Далее реактор охлаждали до температуры реакции и с помощью ВЭЖХ насоса Gilson 305 (“Gilson”, США) подавали растворитель. После установления заданной температуры и давления в реакторе растворитель заменяли на реакционную смесь, содержащую карбонильное соединение (0.04 М) и первичный амин (0.041–0.048 М); данный момент времени считали отправной точкой эксперимента. Реакцию проводили при температуре 140–170°C, общем давлении 10 бар, скоростях подачи реакционной смеси и водорода 0.333 и 30 мл/мин соответственно. Пробы отбирали каждые 30 мин в интервале 2–4 ч от начала эксперимента и усредняли полученные результаты.

Продукты реакции анализировали методом ГХ, используя газовый хроматограф Agilent 6890N (“Agilent”, США), снабженный капиллярной колонкой HP 1-MS (длина колонки – 30 м, внутренний диаметр – 0.32 мм, толщина пленки – 1.00 мкм). Конверсии реагентов определяли по изменению площадей их пиков на хроматограмме в сравнении с исходной реакционной смесью, используя *n*-декан в качестве внутреннего стандарта. Селективности по продуктам и выход целевого вторичного амина рассчитывали по превращению карбонильного соединения. Идентификацию продуктов проводили методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ–МС) с помощью Agilent 7000B Triple Quad System (“Agilent”, США). Материальный баланс для изучаемых реакций, оцененный по ранее описанной методике [23], составлял не менее 95%.

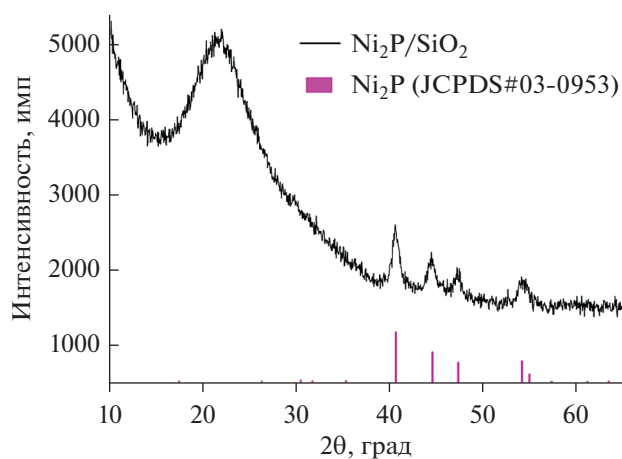


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным химического анализа, в состав приготовленного катализатора $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ входит 6.3 мас. % Ni и 3.8 мас. % P. Содержание фосфора в катализаторе оказалось заметно ниже расчетного значения (6.7 мас. %), что объясняется образованием летучих соединений PH_3 , P, P_2 и др. в процессе восстановления [25, 26]. На дифрактограмме образца $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (рис. 1) присутствуют сигналы при $2\theta = 40.7^\circ$, 44.5° , 47.3° , 54.1° и 55.0° , характерные для фазы Ni_2P (JCPDS #03-0953). Кроме того, на рентгенограмме имеется широкий пик при $2\theta \sim 15^\circ\text{--}30^\circ$, относящийся к аморфному SiO_2 . ПЭМ-снимки катализатора свидетельствуют о том, что образец содержит наночастицы размером от 1 до 15 нм со средним диаметром около 8.9 нм (рис. 2).

Прежде всего, каталитические свойства $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ были изучены в восстановительном аминировании фурфурола, который образуется из легкодоступной несъедобной лигноцеллюлозной биомассы и является исходным сырьем для синтеза N-замещенных фурфурил аминов – важного класса соединений, обладающих биологической активностью [7, 27, 28]. Непосредственно перед проведением эксперимента предшественник катализатора восстанавливали *in situ* [23, 24], при этом каждый раз использовали новую порцию образца. Было показано, что реакция фурфурола с небольшим избытком *n*-гексилamina (амин/фурфурол = 1.02) в толуоле при температуре 140°C и общем давлении 10 бар приводит к образованию гексилфурфуриламина (**1a**) с селективностью 87% при количественной конверсии фурфурола (табл. 1, строка 1). Помимо **1a** в конечной реакционной смеси присутствуют вторичный амин (**2a**), появляющийся в результате восстановления фуранового кольца в целевом продукте, 2-метилфуран (**3**) – продукт гидродеок-

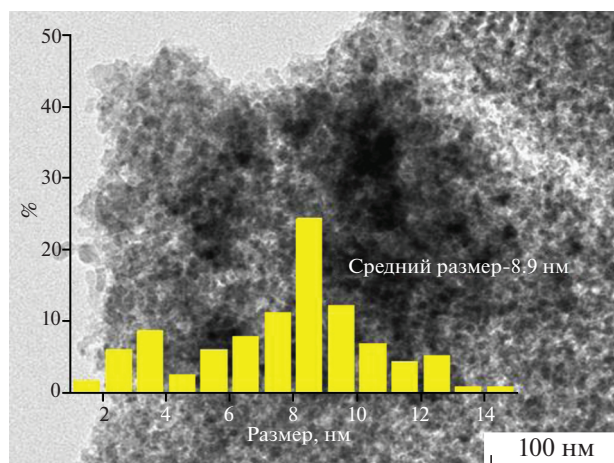
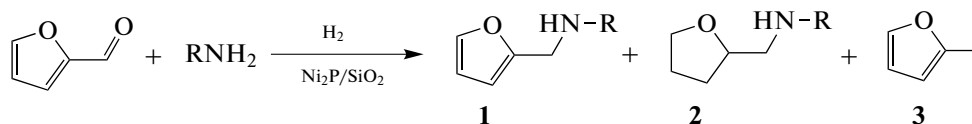


Рис. 2. ПЭМ-снимок катализатора $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$.

сигенации фурфурола, а также дигексиламин. При этом среди продуктов реакции не обнаружен фурфуриловый спирт и промежуточный имин. Повышение температуры реакции до 150°C заметно увеличивает скорость гидрирования фуранового кольца в **1a**, что снижает селективность по целевому продукту (табл. 1, строка 2). Использование изопропанола в качестве растворителя также приводит к резкому снижению выхода гексилфурфуриламина (табл. 1, строка 3) вследствие образования большего количества **2a** и частичного алкилирования *n*-гексилamina спиртом [23].

Исследовано влияние структуры первичного амина и соотношения амин/фурфурол на протекание реакции. Во всех экспериментах наблюдается количественная конверсия фурфурола. Реакция с *n*-бутиламином протекает с несколько более низким выходом соответствующего вторичного амина **1b** (табл. 1, строка 4), чем в случае *n*-гексилamina, что, вероятно, объясняется испарением низкокипящего *n*-бутиламина (температура кипения 78°C) из исходной реакционной смеси. В качестве побочных продуктов образуются амин **2b**, 2-метилфуран и дибутиламин. Образование дигексилamina и дибутиламина в ходе реакции, по-видимому, связано с конденсацией молекул первичного алифатического амина на поверхности катализатора в присутствии водорода [24]. Данная побочная реакция приводит к недостатку амина в реакционной смеси при эквимлярном соотношении реагентов. Вследствие этого, повышение исходного отношения амин/фурфурол до 1.2–1.5 увеличивает выход вторичного амина (табл. 1, строки 1, 4–7). Однако при 50%-ном избытке первичного амина его остаточное содержание в конечной реакционной смеси довольно велико (табл. 1, строка 6). В отличие от алифатических аминов, использование анилина и *n*-толуидина в этой реакции приводит к значительно более низкому выходу целевых продуктов

Таблица 1. Восстановительное аминирование фурфурола на катализаторе Ni₂P/SiO₂ в проточном реакторе

№	R	Амин/ фурфурол	1	Конверсия фурфурола, %	Конверсия амина, %	Селективность, %			Выход 1, %
						1	2	3	
1	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1.02	1a	100	100	87	10	3	87
2*	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1.02	1a	100	100	76	20	4	76
3**	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1.02	1a	100	100	64	30	6	64
4	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1.02	1b	100	100	83	13	4	83
5	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1.2	1a	100	94	89	9	2	89
6	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1.5	1a	100	77	94	4	2	94
7	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1.2	1b	100	100	86	10	4	86
8	Ph	1.02	1c	100	63	55	10	35	55
9	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1.02	1d	100	69	68	6	26	68

Условия реакции: [фурфурол] = 0.04 М, загрузка катализатора – 750 мг, толуол, 140°C, общее давление – 10 бар, скорость подачи реакционной смеси – 0.333 мл/мин, скорость подачи H₂ – 30 мл/мин. * T = 150°C. ** Растворитель изопропанол.

1c и **1d** (табл. 1, строки 8 и 9) из-за более слабых нуклеофильных свойств ароматических аминов.

Изучено влияние природы карбонильного соединения на каталитические свойства Ni₂P/SiO₂ в реакции с 20%-ным избытком *n*-гексилamina. Практически во всех экспериментах наблюдается количественная (или почти количественная) конверсия альдегида или кетона (табл. 2). Обнаружено, что *n*-гептаналь и 3-фенилпропаналь обеспечивают более высокий выход вторичного амина в реакции с *n*-гексиламином, чем производные бензальдегида (табл. 2, строки 1–7), что объясняется более сильной электрофильной природой алифатических альдегидов. В случае *n*-метоксибензальдегида отмечается уменьшение выхода целевого продукта по сравнению с *n*-метилбензальдегидом (табл. 2, строки 3 и 4), что, вероятно, связано с более сильным электронодонорным эффектом от метоксигруппы, который способствует увеличению электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы и, тем самым, снижает электрофильные свойства. Введение Cl-заместителя в *para*-положение бензальдегида значительно замедляет скорость гидрирования промежуточного имина, в результате выход вторичного амина не превышал 61% (табл. 2, строка 5). Однако повышение температуры реакции до 170°C приводит к резкому падению селективности по имину и возрастанию выхода целевого продукта до 84% (табл. 2, строка 6). Использование 2-гептанона уменьшает выход вторичного

амина по сравнению с *n*-гептаналем вследствие более слабых электрофильных свойств кетона (табл. 2, строки 1 и 7), при этом он оказывается таким же, как в случае с *n*-метилбензальдегидом. В реакции же с ацетофеноном, который обладает наиболее слабыми электрофильными свойствами среди всех исследованных карбонильных соединений, получен самый низкий выход целевого продукта из-за образования большого количества этилбензола в побочной реакции (табл. 2, строка 8).

Кроме того, нами была исследована стабильность катализатора Ni₂P/SiO₂ в реакции фурфурола с *n*-гексиламином. При проведении реакции с 20%-ным избытком *n*-гексилamina при 140°C и общем давлении 10 бар в течение 6 ч выход **1a** находится в пределах 88–91%, при этом наблюдается некоторое его увеличение со временем (рис. 3). После окончания эксперимента снижали температуру до 50°C при непрерывной подаче водорода, промывали отработанный катализатор в токе изопропилового спирта в течение часа (скорость потока 1 мл/мин) и далее хранили образец в атмосфере водорода. Для повторного использования замещали изопропанол на толуол и после установления заданной температуры и давления в реактор вводили реакционную смесь. В результате катализатор продемонстрировал выход целевого продукта, сопоставимый с исходным образцом, что указывает на высокую стабильность Ni₂P/SiO₂ в реакциях восстановительного аминирования.

Таблица 2. Восстановительное аминирование карбонильных соединений *n*-гексиламином на катализаторе Ni₂P/SiO₂

$$R_1-C(=O)-R_2 + C_6H_{13}NH_2 \xrightarrow[Ni_2P/SiO_2]{H_2} \begin{matrix} HN-C_6H_{13} \\ | \\ R_1-CH-R_2 \\ \mathbf{1} \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ R_1-CH-R_2 \\ \mathbf{4} \end{matrix} + \begin{matrix} N-C_6H_{13} \\ || \\ R_1-CH-R_2 \\ \mathbf{5} \end{matrix}$$

№	R ₁	R ₂	T, °C	Конверсия, %	Селективность, %				Выход 1 , %
					1	4	5	другие	
1	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H	150	100	99	0	0	1*	99
2	PhCH ₂ CH ₂	H	150	100	97	0	0	3*	97
3	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	150	100	96	4	0	н/о	96
4	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	150	100	92	0	2	6**	92
5	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	H	150	>99	61	11	28	н/о	61
6	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	H	170	100	84	11	5	н/о	84
7	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	170	>99	96	4	0	0	96
8	Ph	CH ₃	170	92	59	0	0	41***	54

Условия реакции: [R₁COR₂] = 0.04 М, [*n*-гексиламин] = 0.048 М, загрузка катализатора – 750 мг, толуол, общее давление – 10 бар, скорость подачи реакционной смеси – 0.333 мл/мин, скорость подачи H₂ – 30 мл/мин. * Третичный амин. ** 4-Метиланизол. *** Этилбензол.

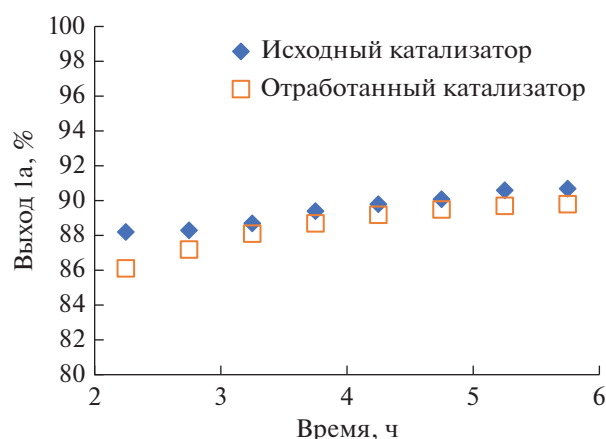


Рис. 3. Стабильность работы исходного и повторно использованного катализаторов Ni₂P/SiO₂ в реакции восстановительного аминирования фурфурола *n*-гексиламином.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что нанесенный на силикагель фосфид никеля является эффективным катализатором восстановительного аминирования альдегидов и кетонов первичными алифатическими аминами в проточном реакторе. Катализатор 6.3% Ni₂P/SiO₂ обеспечивает образование вторичных аминов с выходом до 99% при небольшом избытке амина и использовании толуола в качестве растворителя. Выход целевого продукта зависит от природы карбонильного соединения и

уменьшается в следующем ряду: алифатические альдегиды > алифатические кетоны ~ ароматические альдегиды > ароматические кетоны, что объясняется снижением электрофильных свойств в данной последовательности. При взаимодействии фурфурола с *n*-гексиламином, взятом в 20%-ном избытке, синтезирован гексилфурфуриламин с выходом 89%, при этом катализатор показывает высокую стабильность и может использоваться повторно без заметного падения активности и селективности. В реакциях с участием ароматических аминов, которые обладают более слабыми нуклеофильными свойствами, выход соответствующих вторичных аминов оказался значительно ниже.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Герасимову и В.П. Пахаруковой за участие в работе. Исследования физико-химических свойств катализатора выполнены на оборудовании ЦКП “Национального центра исследования катализаторов” ИК СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salvatore R.N., Yoon C.H., Jung K.W.* // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. P. 7785.
2. *Roundhill D.M.* // *Chem. Rev.* 1992. V. 92. P. 1.
3. *Climent M.J., Corma A., Iborra S.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 1072.
4. *Shimizu K.* // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 1412.
5. *Heravi M.M., Kheilkordi Z., Zadsirjan V., Heydari M., Malmir M.* // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 861. P. 17.
6. *Cukalovic A., Stevens C.V.* // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 1201.
7. *García-Ortiz A., Vidal J.D., Climent M.J., Concepción P., Corma A., Iborra S.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 6243.
8. *Santoro F., Psaro R., Ravasio N., Zaccheria F.* // *Chem-CatChem*. 2012. V. 4. P. 1249.
9. *Domine M.E., Hernandez-Soto M.C., Perez Y.* // *Catal. Today*. 2011. V. 159. P. 2.
10. *Laroche B., Ishitani H., Kobayashi S.* // *Adv. Synth. Catal.* 2018. V. 360. P. 4699.
11. *Liu J., Fitzgerald A.E., Mani N.S.* // *Synthesis*. 2012. V. 44. P. 2469.
12. *Cooper C.G.F., Lee E.R., Silva R.A., Bourque A.J., Clark S., Katti S., Nivorozhkin V.* // *Org. Process. Res. Dev.* 2012. V. 16. P. 1090.
13. *Нуждин А.Л., Симонов П.А., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 4. С. 459.
14. *Carrillo A.I., Llanes P., Pericàs M.A.* // *React. Chem. Eng.* 2018. V. 3. P. 714.
15. *Chieffi G., Braun M., Esposito D.* // *ChemSusChem*. 2015. V. 8. P. 3590.
16. *Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020. V. 95. P. 3292.
17. *Артюха Е.А., Нуждин А.Л., Бухтиярова Г.А., Деревянникова Е.А., Герасимов Е.Ю., Гладкий А.Ю., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 5. С. 583.
18. *Gerardy R., Debecker D.P., Estager J., Luis P., Monbaliu J.-C.M.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 7219.
19. *Yu T., Jiao J., Song P., Nie W., Yi C., Zhang Q., Li P.* // *ChemSusChem*. 2020. V. 13. P. 2876.
20. *Prins R., Bussell M.E.* // *Catal. Lett.* 2012. V. 142. P. 1413.
21. *Oyama S.T., Gott T., Zhao H., Lee Y.-K.* // *Catal. Today*. 2009. V. 143. P. 94.
22. *Голубева М.А., Захарян Е.М., Максимов А.Л.* // *Наногетерогенный катализ*. 2020. Т. 5. № 2. С. 89.
23. *Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev I.V., Bukhtiyarova G.A.* // *Mol. Catal.* 2021. V. 515. № 111884.
24. *Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev I.V., Kodenev E.G., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 1106.
25. *Shamanaev I.V., Deliy I.V., Aleksandrov P.V., Gerasimov E.Yu., Pakharukova V.P., Kodenev E.G., Ayupov A.B., Andreev A.S., Lapina O.B., Bukhtiyarova G.A.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 30372.
26. *Deliy I.V., Shamanaev I.V., Aleksandrov P.V., Gerasimov E.Yu., Pakharukova V.P., Kodenev E.G., Yakovlev I.V., Lapina O.B., Bukhtiyarova G.A.* // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 515.
27. *He J., Chen L., Liu S., Song K., Yang S., Riisager A.* // *Green Chem.* 2020. V. 22. P. 6714.
28. *Yang Z.-Y., Hao Y.-C., Hu S.-Q., Zong M.-H., Chen Q., Lia N.* // *Adv. Synth. Catal.* 2021. V. 363. P. 1033.

Reductive Amination of Carbonyl Compounds over Ni₂P/SiO₂ Catalyst in a Flow Mode

Y. Wang¹, A. L. Nuzhdin^{2,*}, I. V. Shamanaev², and G. A. Bukhtiyarova²

¹*Novosibirsk State University, Pirogova Str., 2, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Ave. Lavrentiev, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: anuzhdin@catalysis.ru

The catalytic properties of SiO₂-supported nickel phosphide catalyst in reductive amination of carbonyl compounds in a flow reactor have been studied. The experiments were carried out in toluene with a slight excess of amine at 140–170°C and total pressure of 10 bar using molecular hydrogen as a reducing agent. In the reaction with primary aliphatic amines, the 6.3% Ni₂P/SiO₂ catalyst provides the formation of secondary amines with a yield up to 99%. The yield of the target product decreased in the following order: aliphatic aldehydes > aliphatic ketone ~ aromatic aldehydes > aromatic ketones. This is explained by a decrease of the electrophilic properties in this series. Upon the interaction with aromatic amines with weaker nucleophilic properties, the yield of the target product is much lower.

Keywords: reductive amination, nickel phosphide catalyst, carbonyl compounds, secondary amines, flow reactor, molecular hydrogen