

金属-有机骨架衍生的 Co 单原子高效催化硝基芳烃氢化还原

刘健^a 欧金花^{*,a} 李泽平^a 蒋婧怡^a
梁荣涛^a 张文杰^a 刘开建^{*,a} 韩瑜^{*,b,c}

(^a 湖南工学院 材料科学与工程学院 衡阳 421002)

(^b 大连理工大学 建设工程学部 大连 116024)

(^c 辽宁省建设科学研究院有限责任公司 沈阳 110005)

摘要 芳香胺及其衍生物是药物、染料、除草剂等的重要原料或关键中间体, 开发高效、低成本、高选择性的硝基芳烃还原催化剂具有重要的现实意义. 以常见的沸石类咪唑骨架材料为模板, 原位热解制备了一种 Co 单原子催化剂 (Co-N-C), 并以乙醇作溶剂, 水合肼作氢源, 实现了多种硝基芳烃的高效氢化还原. 该 Co-N-C 材料制备简单, 催化活性优异, 所催化的硝基芳烃还原体系反应条件温和, 官能团兼容性优异. 天然产物应用实验、克级扩大实验、循环实验和抗浸出实验证实了 Co-N-C 的高效性和还原体系的实用性. 另外, 通过反应过程检测, 提出了 Co-N-C 催化硝基芳烃直接还原和缩合还原的两种反应机理.

关键词 单原子催化剂; Co-N-C; 硝基芳烃; 氢化还原

Efficient Catalytic Hydrogenation of Nitroaromatic Using Cobalt Single-atom Derived from Metal-organic Framework

Liu, Jian^a Ou, Jinhua^{*,a} Li, Zeping^a Jiang, Jingyi^a
Liang, Rongtao^a Zhang, Wenjie^a Liu, Kaijian^{*,a} Han, Yu^{*,b,c}

(^a School of Materials Science and Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

(^b Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(^c Liaoning Province Building Science Research Institute Co. Ltd, Shenyang 110005, China)

Abstract Aromatic amines and their derivatives are widely used as important active intermediates in drugs, dyes and herbicides. Therefore, the development of highly efficient, low-cost, and highly selective catalysts for the hydrogenation of nitroaromatic hydrocarbons is desirable. In this study, Zn-Co metal-organic framework (MOF) materials were synthesized with $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ as the metal source and 2-methylimidazole as an organic ligand at room temperature. Then, a Co catalyst (Co-N-C) was prepared by *in-situ* pyrolysis using the Zn-Co MOF as a sacrificial template under a nitrogen atmosphere. Aromatic nitro compounds can be selectively converted to the corresponding aromatic amines using ethanol as solvent, hydrazine hydrate as a hydrogen source, and Co-N-C as catalyst. The Co-N-C synthesized by pyrolysis at 1000 °C possesses the best catalytic activity. The effects of solvent and reaction time and the amount of Co-N-C, ethanol, and hydrazine hydrate on the catalytic system were investigated. The catalytic effect was the best when 5 mg Co-N-C, 4 mL ethanol, and 4 mmol hydrazine hydrate were added to the system, and the yield of aniline reached 100% after 10 h. Thirty-one different types of nitro-aromatic compounds, including *ortho*-, *meta*-, and *para*-substituted nitroaromatics with electron-donating or electron-withdrawing substituents, nitrobenzene derivatives with other reducible functional groups, and heterocyclic and polycyclic aromatic compounds, were obtained in high yields under this system, which has a wide substrate scope. In addition, the flutamide and nilutamide derivatives and aminogluthethimide were prepared in excellent yields using the Co-N-C catalytic system. The feasibility of the Co-N-C catalytic system was demonstrated using a gram-scale reaction. Cycling and anti-leaching experiments demonstrated that the Co-N-C material has excellent stability and anti-leaching properties, and acts as a reusable heterogeneous catalyst, which can be easily separated and collected by centrifugation. In addition, two reaction mechanisms of direct reduction and condensation reduction of nitro-aromatics using a Co-N-C catalyzed system were proposed by testing the reaction process. This research provides an efficient, simple, and green method for the hydrogenation reduction of nitroaromatics.

* E-mail: Oujinhua98@126.com; kjl1982@126.com; hanyu2010@mail.dlut.edu.cn

Received August 10, 2023; published December 1, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22202067), the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (No. 2023JJ30206), the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (No. 22A0620), the National Students' project for innovation and entrepreneurship training program (Nos. S202311528006, S202311528102X), Hunan Young Scientific and Technological Innovative Talents (No. 2020RC3055) and Open Project Fund of Materials Science and Engineering of Hunan Institute of Technology (No. KFA23001).

项目受国家自然科学基金青年项目(No. 22202067)、湖南省自然科学基金项目(No. 2023JJ30206)、湖南省教育厅科学研究项目(No. 22A0620)、湖南省大学生创新创业项目(Nos. S202311528006, S202311528102X)、湖湘青年科技创新人才项目(No. 2020RC3055)和湖南工学院材料科学与工程学科开放课题项目(No. KFA23001)资助。

Keywords single-atom catalyst; Co-N-C; nitroaromatics; hydrogenation

1 引言

芳香胺及其衍生物是一类高价值的化学品, 广泛用作药物、染料、除草剂等精细化学品的原料或关键中间体^[1-4]. 目前, 多种方法如非催化还原法(图 1a)^[5]、转移氢化法^[6-7]、金属催化还原法(图 1b)^[8-12]等已被开发用于芳香胺的制备. 其中, 金属催化硝基芳烃加氢还原法因原子利用率高、能耗低、可持续等特点被广泛研究. 然而, 除了硝基外, 大多数活性中间体还含有其他官能团, 如 C=C、C=O、C—Cl 等, 它们在硝基还原过程中易被氢化成饱和和官能团^[13]. 如何选择性地将芳烃上的硝基还原成氨基仍面临着巨大挑战. 贵金属(如 Pt, Rh, Ru, Pd 等)对硝基加氢表现出高催化活性, 但其价格昂贵、选择性不佳^[14-20]. 一些非贵金属催化剂也被开发用于硝基还原, 例如, 铜基催化剂由于其高选择性而成为氢化反应的优秀候选者, 但其需要苛刻的反应条件^[21]. 商业 Raney Ni 也对硝基还原表现出高活性, 但其选择性不理想^[22-23]. 因此, 开发高效、低成本、高选择性的硝基芳烃还原催化剂具有重要的现实意义.

单原子催化剂(SACs)是一类仅含有孤立单个原子作催化活性中心的负载型催化剂, 它能够实现金属中心的最大利用, 大幅度提高催化效率^[24-28], 在 O₂ 还原^[29-31]、CO₂ 还原^[32-34]、析氢/析氧^[35-36]、生物传感器^[37-38]、锂电池^[39-40]等领域被广泛应用. 在催化硝基还原方面, Jagadeesh 等^[41]最先采用石墨壳封装的 Co 单原子/纳米颗粒作催化剂合成了多种胺类化合物. 2021 年, Li 等^[42]通过四种不同的方法制备了 Co-N-C 材料, 探索了芳烃加氢过程的活性位点以及催化剂对溶剂的依赖性、抗毒性等, 为高性能的单原子材料设计提供了理论依据. 2022 年, Zhou 等^[43]通过调节配位环境来提高单原子对硝基氢化的选择性, 对 3-乙烯苯胺的选择性达到了 99%. 上述研究表明, 单原子对硝基还原具有优异的催化活性, 但其大都集中于催化剂的设计及性能研究, 缺乏对多官能团硝基芳烃化合物的普适性探讨. 同时, 上述催化剂的制备工艺复杂, 载体的比表面积较小, 不利

于金属中心的暴露和有机底物的传输, 限制了催化活性的进一步提高. 另外, 上述催化体系大多采用 H₂ 作还原气体, 反应条件苛刻, 不利于工业化应用.

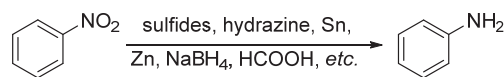
金属-有机骨架(MOF)是由金属离子团簇和有机单体连接的一类多孔晶体材料, 其周期性结构形成了结构单元的空间分离, 可以有效抑制热解过程中金属活性位点的团聚, 是制备 SACs 的理想前驱体^[44-46]. 基于在 MOF 材料、有机合成方面的研究基础以及对绿色化学的强烈兴趣^[47-51], 我们以最常见的一类 MOF 材料(沸石类咪唑骨架, ZIF)为模板, 原位热解制备了一种 Co-SACs 并用于多种硝基芳烃的氢化还原(图 1c). 该 Co-SACs 制备简单, 催化活性优异, 所催化的硝基芳烃体系反应条件温和、官能团兼容性优异. 天然产物应用实验、克级扩大实验、循环实验和抗浸出实验证实了催化剂的高效性和还原体系的实用性.

2 结果与讨论

2.1 Zn-Co MOF 衍生制备 Co-SACs 及表征

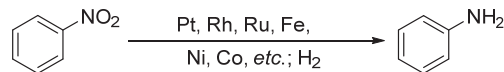
以 Zn²⁺/Co²⁺为金属源, 2-甲基咪唑为有机配体在室温下合成了 Zn-Co MOF, 随后以其为牺牲模板在 N₂ 气氛下热解制备得到 Co-N-C 材料, 流程如图 2a 所示. 首先, 采用 X 射线衍射(XRD)对 Zn-Co MOF 的晶型结构进行了表征(图 2b), 其特征峰与 ZIF-67 和 ZIF-8 的晶型特征峰一致(见支持信息, 图 S2), 说明 Zn²⁺/Co²⁺混合金属离子作前驱体对 MOF 的晶体结构无影响. 高温热解后, 样品在 2 θ =25°处出现了一个石墨化的宽峰^[52], 未见 Co 晶体的特征峰, 说明前驱体中 Zn 的存在有效阻止了 Co 的聚集, 得到了 Co 单原子, 同时有机骨架在热解中转化为 N 掺杂的碳, 从而获得 Co-N-C 材料. 利用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)光谱对 Co-SACs 的配位环境进行了表征, 如图 2c 所示, 样品的 R 空间曲线在 0.137 nm 处出现强烈的特征峰^[53], 证实了 Co—N 键的存在. 同时, 在 0.217 nm 处没有出现 Co—Co 键的特征峰, 说明 Co 物种是以单原子存在而非纳米颗粒, 进一

(a) non-catalytic reduction



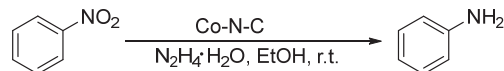
High-cost
Poisonous
Recycling difficulty

(b) metal-catalyzed reduction



High atom efficiency
Excellent sustainability
Low selectivity
strict condition

(c) this work:



High catalytic activity
High yields
Recyclable catalyst
The preparation of catalyst is simple

图 1 硝基苯的氢化还原反应

Figure 1 Hydrogenation reaction of nitroarenes

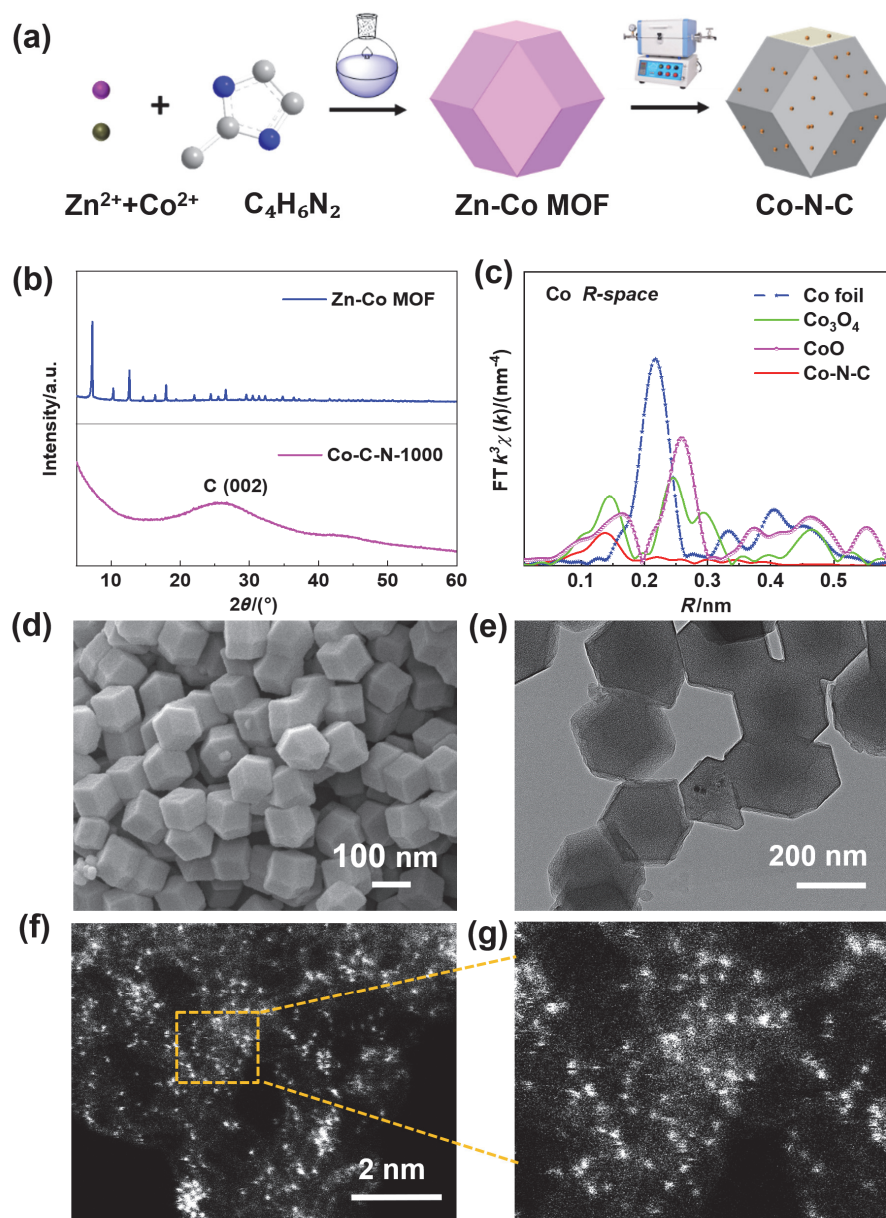


图2 Co-N-C的(a)制备流程图; (b) XRD图; (c) EXAFS光谱图; (d)扫描电子显微镜(SEM)图; (e)透射电子显微镜(TEM)图; (f, g)高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图

Figure 2 (a) Schematic illustration of the synthesis; (b) XRD patterns; (c) EXAFS spectra; (d) scanning electron microscopy (SEM) image; (e) transmission electron microscopy (TEM) image; (f, g) high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image of Co-N-C

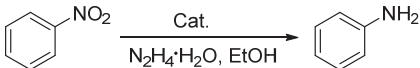
步说明成功制备了 Co-N-C 材料. 从图 2d, 2e 可知, Co-N-C 保持了 Zn-Co MOF 原有的十二面体菱形态, 大小为 300~400 nm. 不同温度下煅烧得到的 Co-N-C 表面形貌差异不大, Co、N、C 元素均匀分布; 样品呈多孔结构, 但比表面积随温度的升高而降低(见支持信息图 S3~S7, 表 S1). 用球差电镜对样品进行了更详细表征, 如图 2f, 2g 所示, 从高倍放大模式下可以清晰地观察到大量分散的亮点, 证实了单个 Co 原子独立地分散在 N 掺杂的多孔碳载体上, Co、N、C 摩尔分数分别为 0.47%, 6.72%, 85.73%(见支持信息图 S8, 表 S2, S3).

2.2 反应条件优化

首先, 我们以硝基苯为反应底物, 乙醇为溶剂, 水合肼为氢源, 检测了各种不同催化剂催化硝基还原的效果(表 1, Entries 1~8). 研究发现, Co 单原子材料在室温下催化反应 5 h 硝基苯的转化率达到 100%(表 1, Entries 4~6), 其中 Co-N-C-1000 效果最佳, 苯胺收率达到 72%(表 1, Entry 5), 这同时也说明制备的 Co-N-C 不同热解温度会导致催化活性不同. 分析认为这是由于不同分解温度导致样品的表面面积和孔径不同, 导致 Co 原子活性位点的利用率以及底物的传输速率不同所致. 在

相同的热解条件下,以 ZIF-8 衍生得到的 N-C 材料作催化剂时,硝基苯不发生氢化还原反应(表 1, Entry 7),以 ZIF-67 衍生得到的 Co 纳米颗粒负载的 N-C 材料 (Co@N-C)作催化剂(表 1, Entry 8),硝基苯的转化率为 39%,说明 Co 单原子的催化活性高于 Co 纳米颗粒,而 N 掺杂的碳主要充当载体作用,无催化活性.当体系中分别选用 ZIF-8, ZIF-67 或 Zn-Co MOF 作催化剂时(表 1, Entries 1~3),仅收获少量的苯胺,说明 Co-N-C 材料的前驱体对硝基芳烃氢化还原催化还原活性较低.另外,我们考察了溶剂、反应时间以及催化剂、乙醇、水合肼的用量对反应体系的影响(表 1, Entries 9~21),发现当加入 5 mg Co-N-C, 4 mL 乙醇, 4 equiv.水合肼时,体系的反应效果最佳,10 h 后苯胺的产率可达 100%(表 1, Entry 16).将体系反应温度由室温提高至 40 °C,硝基苯反应完全的时间可缩短为 4 h(表 1, Entry 22).

表 1 反应条件的优化^aTable 1 Optimization of the reaction conditions^a

					
Entry	Cat.	Solvent	Time/h	Con./%	Yield ^b /%
1	ZIF-8	EtOH	5	9	2
2	ZIF-67	EtOH	5	48	9
3	Zn-Co MOF	EtOH	5	50	11
4	Co-N-C-900	EtOH	5	100	61
5	Co-N-C-1000	EtOH	5	100	72
6	Co-N-C-1100	EtOH	5	100	65
7	N-C-1000	EtOH	5	N.R.	N.R.
8	Co@N-C-1000	EtOH	5	39	25
9	Co-N-C-1000	DMSO	5	10	6
10	Co-N-C-1000	DMF	5	8	4
11	Co-N-C-1000	MeCN	5	32	27
12	Co-N-C-1000	THF	5	65	60
13	Co-N-C-1000	NMP	5	40	29
14	Co-N-C-1000	DCE	5	8	2
15	Co-N-C-1000	EtOH	8	100	89
16	Co-N-C-1000	EtOH	10	100	100
17 ^c	Co-N-C-1000	EtOH	10	94	59
18 ^d	Co-N-C-1000	EtOH	10	90	68
19 ^e	Co-N-C-1000	EtOH	10	95	37
20 ^f	Co-N-C-1000	EtOH	10	100	70
21 ^g	Co-N-C-1000	EtOH	10	100	100
22 ^h	Co-N-C-1000	EtOH	4	100	100

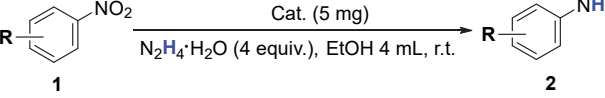
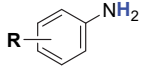
^a Reaction conditions: nitrobenzene (1 mmol), Cat. (5 mg), EtOH (4 mL), N₂H₄·H₂O (4 mmol). ^b Estimated by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS); ^c EtOH (2 mL); ^d EtOH (6 mL); ^e Cat. (2 mg); ^f N₂H₄·H₂O (2 mmol); ^g N₂H₄·H₂O (6 mmol); ^h 40 °C.

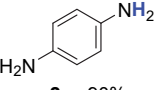
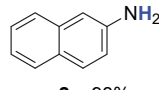
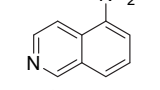
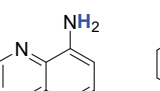
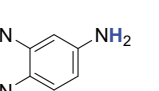
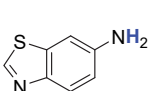
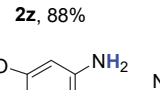
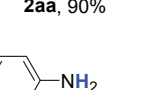
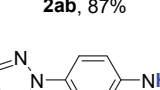
2.3 底物拓展

在优化的反应条件下,我们对 Co-N-C 材料催化硝基芳烃反应体系的底物普适性进行了探索(表 2). 结果表明,各种具备商业价值的硝基芳烃化合物以极高的收率获得了预期的芳胺(2a~2v). 其中,多种给电子基或吸电子基的邻位、间位或对位硝基芳烃均顺利转化为相

应的芳胺,说明空间位阻和电子效应对硝基芳烃的加氢还原几乎没有影响.更重要的是,含有其他可还原官能团如卤素、腈基和炔基(1j~1m, 1r, 1s, 1u)的硝基芳烃也可高收率转化为目标产物,表明所制备的 Co-N-C 材料具有良好的化学选择性.对于多取代的硝基芳烃,Co-N-C 催化的反应体系也表现良好,相应芳胺的产率为 94% (2v). 另外,令人高兴的是,对于二官能化的对二硝基苯,也以 90%的理想收率得到了目标芳胺(2w). 众所周知,稠、杂环化合物在有机化学的各个研究领域都具有十分重要的地位,因此我们也对相应硝基取代的稠、杂环化合物进行了研究,相关底物都以优异的收率得到了预期的目标产物(2x~2ae). 综上可知,31 种不同类型的硝基化合物均以较高产率得到了目标芳胺,充分证明了 Co-N-C 催化体系在硝基芳烃加氢还原中的广谱适用性.

表 2 底物扩展^{a,b}Table 2 Substrate scope^{a,b}

					
					
R =					
4-H,	2a,	97%	R = 4-Cl,	2k,	92%
4-Me,	2b,	96%	4-Br,	2l,	94%
4- ^t Bu,	2c,	98%	4-CN,	2m,	88%
4-OH,	2d,	93%	4-CO ₂ Et,	2n,	90%
4-OMe,	2e,	90%	4-COOH,	2o,	90%
4-SMe,	2f,	91%	4-Ac,	2p,	91%
4-OCF ₃ ,	2g,	93%	3-Me,	2q,	94%
4-Ph,	2h,	95%	3-Cl,	2r,	93%
4-CF ₃ ,	2i,	90%	3-C≡CH,	2s,	93%
4-F,	2j,	93%	2-Me,	2t,	93%
			2-Cl,	2u,	94%
			3,4,5-tri-Me,	2v,	94%

		
2w, 90%	2x, 93%	2y, 92%
		
2z, 88%	2aa, 90%	2ab, 87%
		
2ac, 85%	2ad, 87%	2ae, 86%

^a Reaction conditions: nitrobenzene (1 mmol), Cat. (5 mg), EtOH (4 mL), N₂H₄·H₂O (4 mmol); ^b isolated yields.

2.4 Co-N-C 催化硝基芳烃加氢克级反应及应用

为了进一步证明 Co-N-C 催化硝基芳烃加氢反应的实用性和操作的简便性,我们选取 1a 和 1b 两种原料在 20 mmol 规模下进行反应,两者均以优异的收率转化为

芳胺化合物(图 3a). 同时, 基于 Co-N-C 催化体系的高效性以及生物活性中间体在药物方面的重要性, 我们通过该体系制备了三种天然产物或衍生物(图 3b). 氟他胺和尼鲁米特都是非甾体抗雄性激素药, 能与雄性激素的受体结合, 可通过本体系进行结构后修饰以满足其进一步的实际需求(2af, 2ag). 另外, 通过本方法也可以以高产率制备肾上腺皮质激素抑制药及抗肿瘤药氨鲁米特(2ah).

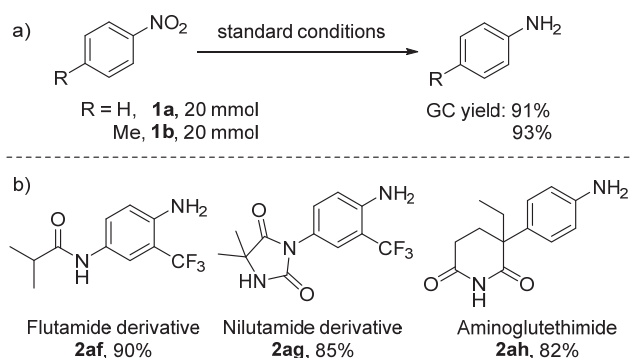


图 3 (a) 克级扩大反应; (b) 天然产物应用

Figure 3 (a) Gram-scale reaction; (b) application of natural product

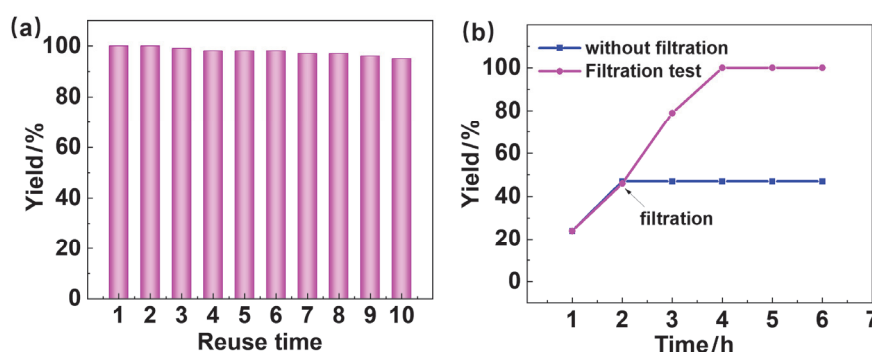


图 4 (a) 循环实验; (b) 抗浸出实验

Figure 4 (a) Cyclic experiments; (b) anti-leaching experiments

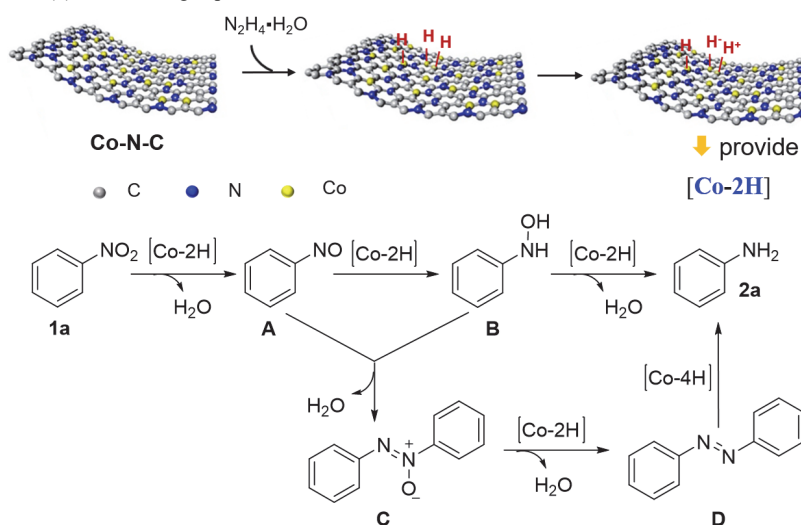


图 5 Co-N-C 催化硝基苯还原机理

Figure 5 Mechanism of nitrobenzene reduction catalyzed by Co-N-C

2.5 循环实验及浸出实验

为了探讨 Co-N-C 催化还原体系的可循环性和可靠性, 在优化条件下, 以 **1a** 为原料进行氢化还原反应并在反应完成后采用离心方式分离催化剂. 随后用乙醇洗涤、烘干后用于下一次催化反应(图 4a). 从图可知, Co-N-C 循环使用 10 次都以极高的产率得到苯胺 **2a**, 说明催化剂的活性在反应前后几乎没有损失. 另外, 为了研究 Co-N-C 材料的抗浸出性能, 以 **1a** 为原料, 在优化的条件下反应 2 h 后, 将体系中的催化剂离心过滤, 取上清液继续反应. 研究结果如图 4b 所示, 催化剂过滤后, 苯胺的收率在继续反应的 4 h 内几乎没有变化, 说明 Co 单原子几乎没有脱落(见支持信息表 S3), Co-N-C 材料在硝基芳烃还原体系中具有优异的抗浸出性能.

2.6 反应机理推测

根据文献报道^[54-55], 金属氮化物可催化水合肼分解为 H_2 和 N_2 , 而 Co-N-C 材料具备相似的结构, 同时结合反应中间过程监测结果, 我们提出了 Co-N-C 催化硝基芳烃氢化还原的反应机理(见图 5). 首先, 水合肼在 Co-N-C 催化作用下产生 H_2 并在 Co-N-C 材料表面吸附形成 $Co-H^-$ 和 $N-H^+$. 随后, 硝基苯 **1a** 上的硝基与

Co-N-C 材料表面的 H^+/H^- 脱水生成亚硝基苯 **A**; 然后, 通过相同的历程 **A** 被还原为苯基羟胺 **B**, 并进一步脱水还原为目标产物苯胺 **2a**. 另外, 中间体 **A** 与 **B** 可通过缩合脱去一个 H_2O 分子, 形成氧化偶氮苯 **C**, 然后在催化剂表面继续脱去一个 H_2O 分子还原为偶氮苯 **D**, **D** 进一步还原转化为苯胺 **2a**.

3 结论

采用 $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 为金属源, 2-甲基咪唑为有机配体在室温下合成了 Zn-Co MOF, 并原位热解制备了 Co-N-C 材料. 研究发现, Co-N-C 材料中的 Co 单原子具有优异的催化活性, 可选择性地将硝基芳烃以高产率转化为目标芳胺. 另外, 以乙醇作溶剂、水合肼作氢源, Co-N-C 作催化剂的还原体系具有反应条件温和、官能团兼容性优异等特点, 对含有空间位阻、电子效应、还原剂敏感官能团的硝基芳烃及稠、杂环化合物均可顺利还原. 同时, 克级反应和天然产物应用实验证实了 Co-N-C 催化体系的实用性; 通过循环实验和抗浸出实验表明, Co-N-C 材料可通过离心简单分离回收, 具有优异的稳定性和抗浸出性能, 是一种可重复使用的非均相催化剂. 最后, 通过反应过程检测, 提出了 Co-N-C 催化硝基芳烃直接还原和缩合还原的两种反应机理.

4 实验部分

首先, 将 3.7 g 2-甲基咪唑溶于 90 mL 甲醇中并加入到 250 mL 圆底烧瓶中. 然后, 将 1.638 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.348 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 90 mL 甲醇中并加入到上述烧瓶中. 将上述混合液在室温下(约 25~30 °C)搅拌 6 h, 离心干燥后研磨得到 Zn-Co MOF 材料. 将 Zn-Co MOF 在 N_2 气氛下高温煅烧 2 h, 制备得到 Co-N-C SACs. 根据热解温度(900、1000、1100 °C), 样品分别命名为 Co-N-C-900、Co-N-C-1000、Co-N-C-1100. 根据上述 Zn-Co MOF 的合成步骤, 其他条件不变, 在不加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的情况下, 分别制得 ZIF-67 和 ZIF-8. 将 ZIF-8 在 1000 °C N_2 气氛下热解 2 h, 得到氮掺杂碳, 命名为 N-C-1000. 将 ZIF-67 在 1000 °C N_2 气氛下热解 2 h, 得到 Co 纳米颗粒负载的氮掺杂碳, 命名为 Co@N-C-1000.

在 10 mL 反应管中分别加入硝基芳烃 **1** (1.0 mmol), Co-N-C-1000 (5.0 mg), 水合肼(4.0 mmol), 乙醇 4 mL, 在 40 °C 下反应 4 h, 反应完成后, 离心回收催化剂, 滤液经真空浓缩回收乙醇, 残余物以柱层析分离, 得到芳胺 **2**.

References

- [1] Yan, Z.; Xie, H.-P.; Shen, H.-Q.; Zhou, Y.-G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1094.
- [2] Yang, H.; Wang, L.; Xu, S.; Hui, X.; Cao, Y.; He, P.; Li, Y.; Li, H. *Chem. Eng. J.* **2022**, *431*, 133863.

- [3] Romero, A. H. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 13054.
- [4] Lakshminarayana, B.; Selvaraj, M.; Satyanarayana, G.; Subrahmanyam, C. *Catal. Rev.* **2022**, 10.1080/01614940.2022.2057045.
- [5] Junge, K.; Wendt, B.; Shaikh, N.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1769.
- [6] Long, J.; Zhou, Y.; Li, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2331.
- [7] Shalom, M.; Molinari, V.; Esposito, D.; Clavel, G.; Ressnig, D.; Giordano, C.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1272.
- [8] Jin, H.; Li, P.; Cui, P.; Shi, J.; Zhou, W.; Yu, X.; Song, W.; Cao, C. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 723.
- [9] Chugh, V.; Chatterjee, B.; Chang, W. C.; Cramer, H. H.; Hindemith, C.; Randel, H.; Weyhermüller, T.; Farès, C.; Werlé, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205515.
- [10] Sarki, N.; Kumar, R.; Singh, B.; Ray, A.; Naik, G.; Natte, K.; Narani, A. *ACS Omega* **2022**, *7*, 19804.
- [11] Li, J.; Ding, S.; Wang, F.; Zhao, H.; Kou, J.; Akram, M.; Xu, M.; Gao, W.; Liu, C.; Yang, H. *J. Colloid Interf. Sci.* **2022**, *625*, 640.
- [12] Wang, H.; Wang, Y.; Li, Y.; Lan, X.; Ali, B.; Wang, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 34021.
- [13] Yang, L.; Jiang, Z.; Fan, G.; Li, F. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1123.
- [14] Baghbanian, S. M.; Farhang, M.; Vahdat, S. M.; Tajbakhsh, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2015**, *407*, 128.
- [15] Natte, K.; Goyal, V.; Sarki, N.; Poddar, M. K.; Ray, A. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 14687.
- [16] Zhang, S.; Chang, C. R.; Huang, Z. Q.; Li, J.; Wu, Z.; Ma, Y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Qu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2629.
- [17] Tian, H.; Zhou, J.; Li, Y.; Wang, Y.; Liu, L.; Ai, Y.; Hu, Z.-N.; Li, J.; Guo, R.; Liu, Z.; Sun, H.-b.; Liang, Q. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5543.
- [18] Ishikawa, H.; Nakatani, N.; Yamaguchi, S.; Mizugaki, T.; Mitsudome, T. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 5744.
- [19] Lara, P.; Philippot, K. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2445.
- [20] Chen, X.; Shen, K.; Ding, D.; Chen, J.; Fan, T.; Wu, R.; Li, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10641.
- [21] Shi, T.; Li, H.; Yao, L.; Ji, W.; Au, C.-T. *Appl. Catal. A-Gen.* **2012**, *425-426*, 68.
- [22] Chen, J. L.; Xu, F.; Ma, F. Q.; Ren, M. N.; Zhou, J. D.; Yu, Z. Q.; Su, W. K. *J. Flow Chem.* **2021**, *11*, 823.
- [23] Deshpande, R. M.; Mahajan, A. N.; Diwakar, M. M.; Ozarde, P. S.; Chaudhari, R. V. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4835.
- [24] Liang, X.; Fu, N.; Yao, S.; Li, Z.; Li, Y. *Nat. Commun.* **2022**, *14*, 18155.
- [25] Gan, T.; Wang, D. *Nano Res.* **2023**, doi: 10.1007/s12274-023-5700-4.
- [26] Li, R.; Wang, D. *Nano Res.* **2022**, *15*, 6888.
- [27] Li, J.; Li, Y.; Zhang, T. *Sci. China Mater.* **2020**, *63*, 889.
- [28] Li, L. L.; Liu, Y.; Song, S. Y.; Zhang, H. J. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 16 (in Chinese). (李玲玲, 刘宇, 宋术岩, 张洪杰, 化学学报, **2022**, *80*, 16.)
- [29] Hao, Y.-C.; Chen, L.-W.; Li, J.; Guo, Y.; Su, X.; Shu, M.; Zhang, Q.; Gao, W.-Y.; Li, S.; Yu, Z.-L. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2682.
- [30] Guo, X.; Lin, S.; Gu, J.; Zhang, S.; Chen, Z.; Huang, S. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11042.
- [31] Lu, X. Q.; Cao, S. F.; Wei, X. F.; Li, S. R.; Wei, S. X. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1001 (in Chinese). (鲁效庆, 曹守福, 魏晓飞, 李邵仁, 魏淑贤, 化学学报, **2020**, *78*, 1001.)
- [32] Zhao, R. Y.; Ji, G. P.; Liu, Z. M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2022**, *43*, 189 (in Chinese). (赵润瑶, 纪桂鹏, 刘志敏, 高等学校化学学报, **2022**, *43*, 189.)
- [33] Jin, X. Y.; Zhang, L. B.; Sun, X. P.; Han, B. X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2022**, *43*, 11 (in Chinese). (金湘元, 张礼兵, 孙晓甫, 韩布兴, 高等学校化学学报, **2022**, *43*, 11.)
- [34] Zhou, W. W.; Wei, X. Y.; Xu, M. Y.; Fan, F.; Chen, Z. P.; Kang, J.; Zhang, L.; Zhou, A. N. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2023**, *39*, 1261 (in Chinese). (周文武, 韦晓艺, 徐梦宇, 樊飞, 陈治平, 康洁, 张乐, 周安宁, 无机化学学报, **2023**, *39*, 1261.)
- [35] Huang, J.; Yang, S.; Jiang, S.; Sun, C.; Song, S. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14708.
- [36] Hu, L.; Huang, J.; Wang, J.; Jiang, S.; Sun, C.; Song, S. *Appl. Catal. B-Environ.* **2023**, *320*, 121945.
- [37] Jiao, L.; Xu, W.; Wu, Y.; Yan, H.; Gu, W.; Du, D.; Lin, Y.; Zhu, C. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 750.
- [38] Zhang, X.; Li, G.; Chen, G.; Wu, D.; Zhou, X.; Wu, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *418*, 213376.
- [39] Lu, C.; Fang, R.; Chen, X. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906548.

- [40] Liang, Z.; Shen, J.; Xu, X.; Li, F.; Liu, J.; Yuan, B.; Yu, Y.; Zhu, M. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2200102.
- [41] Jagadeesh, R. V.; Murugesan, K.; Alshammari, A. S.; Neumann, H.; Pohl, M.-M.; Radnik, J.; Beller, M. *Science* **2017**, *358*, 326.
- [42] Li, M.; Chen, S.; Jiang, Q.; Chen, Q.; Guo, X. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3026.
- [43] Zhou, D.; Zhang, L.; Liu, X.; Qi, H.; Liu, Q.; Yang, J.; Su, Y.; Ma, J.; Yin, J.; Wang, A. *Nano Res.* **2022**, *15*, 519.
- [44] Song, Z.; Zhang, L.; Doyle-Davis, K.; Fu, X.; Luo, J. L.; Sun, X. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001561.
- [45] Ma, S.; Han, W.; Han, W.; Dong, F.; Tang, Z. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 3315.
- [46] Hwang, J. *Korean J. Chem. Eng.* **2021**, *38*, 1104.
- [47] Ou, J.; Xiang, J.; Liu, J.; Sun, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14862.
- [48] Ou, J.; Hu, B.; He, S.; Wang, W.; Han, Y. *Sol. Energy* **2020**, *201*, 693.
- [49] Ou, J.; He, S.; Wang, W.; Tan, H.; Liu, K. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3102.
- [50] Ou, J.; Tan, H.; He, S.; Wang, W.; Hu, B.; Yu, G.; Liu, K. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 14974.
- [51] Liu, K.-J.; Wang, Z.; Lu, L.-H.; Chen, J.-Y.; Zeng, F.; Lin, Y.-W.; Cao, Z.; Yu, X.; He, W.-M. *Green Chem.* **2021**, *23*, 496.
- [52] Yin, P.; Yao, T.; Wu, Y.; Zheng, L.; Lin, Y.; Liu, W.; Ju, H.; Zhu, J.; Hong, X.; Deng, Z.; Zhou, G.; Wei, S.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10800.
- [53] Li, X.; Surkus, A. E.; Rabeah, J.; Anwar, M.; Dastagir, S.; Junge, H.; Brückner, A.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15849.
- [54] Cao, Y.; Liu, K.; Wu, C.; Zhang, H.; Zhang, Q. *Appl. Catal. A-Gen.* **2020**, *592*, 117434.
- [55] Huang, H.; Tan, M.; Wang, X.; Zhang, M.; Guo, S.; Zou, X.; Lu, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 5413.

(Cheng, B.)