

郑柏树教授课题组在高效硝基还原催化剂研究方面取得新进展

近日，我院郑柏树教授课题组在高效硝基还原催化剂研究方面取得新进展，相关研究成果已在国际知名期刊《*ACS Applied Nano Materials*》（IF 6.14）上发表。论文共同第一作者为湖南科技大学硕士研究生姜一森和章赞，通讯作者为郑柏树教授、汪朝旭副教授和云瑞瑞副教授（安徽师范大学）。本工作得到了国家自然科学基金（21973029）、湖南省自然科学基金（2020JJ4290）、湖南省教育厅重点项目（19A178）等的资助。

在医药、染料、农药和其他精细化学品等领域，通过选择性还原芳香硝基化合物是制备胺类化合物的主要途径。然而，大多数硝基化合物同时可能含有卤基、羰基、醛基等竞争性不饱和官能基，这些基团很容易被同时氢化为饱和基团从而产生副产品。因此，在温和条件下高效、选择性地还原含有竞争性不饱和官能基的硝基化合物仍具挑战。

由金属有机框架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）通过热解衍生的多孔碳负载过渡金属纳米材料具有高比表面、高稳定性、可 N/P 元素掺杂、优异的加氢还原催化活性等优点而在硝基还原领域具有广泛的应用前景。为进一步拓展在该领域的工作，我院郑柏树教授课题组在前期工作基础上（*ChemCatChem*, 2019, 2, 724-728; *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2, 6763-6768; *Catal. Sci. Technol.*, 2019, 9, 6669-6672; *Catal. Lett.*, 2021, 151, 2445-2451; *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 9757-9761; *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 12906-12911; *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 16834-16839），通过热解 MOF 前驱体 ahnu-11，合成、表征了系列氮掺杂多孔纳米碳管封装的新型 Fe/Fe₅C₂ 金属纳米催化剂(Fe/Fe₅C₂@NCT-T, T: 热解温度)。得到的催化剂 Fe/Fe₅C₂@NCT-800 不仅因为活性位点均匀分散而具有较高的活性，而且由于氮掺杂多孔纳米碳管的封装有效地防止了 Fe 和 Fe₅C₂ 纳米粒子在催化过程中的聚集和浸出，从而表现出良好的稳定性。该材料以水合肼作为氢源，在温和条件下（25°C、1 atm、0.2-0.3 h），对含有不同可竞争性还原官能基（如卤基、羰基、醛基、酯基、烯烃和腈基等）的 14 种硝基化合物，表现出优异的催化还原性能：转化率高（>99%）、选择性好（~100%）、稳定性强和可回收性优良（可至少重复使用六次，且催化活性无明显损失）。此外，课题组还通过密度泛函理论（DFT）系统研究了在 C-和 N-覆盖的 Fe(111) 表面上硝基苯还原为苯胺的机理，揭示了催化过程中的关键步骤和最有利的反应路径。该工作为今后设计合成新型高选择性、高活性和高稳定性的氮掺杂多孔碳负载非贵金属硝基还原催化剂提供了新思路。

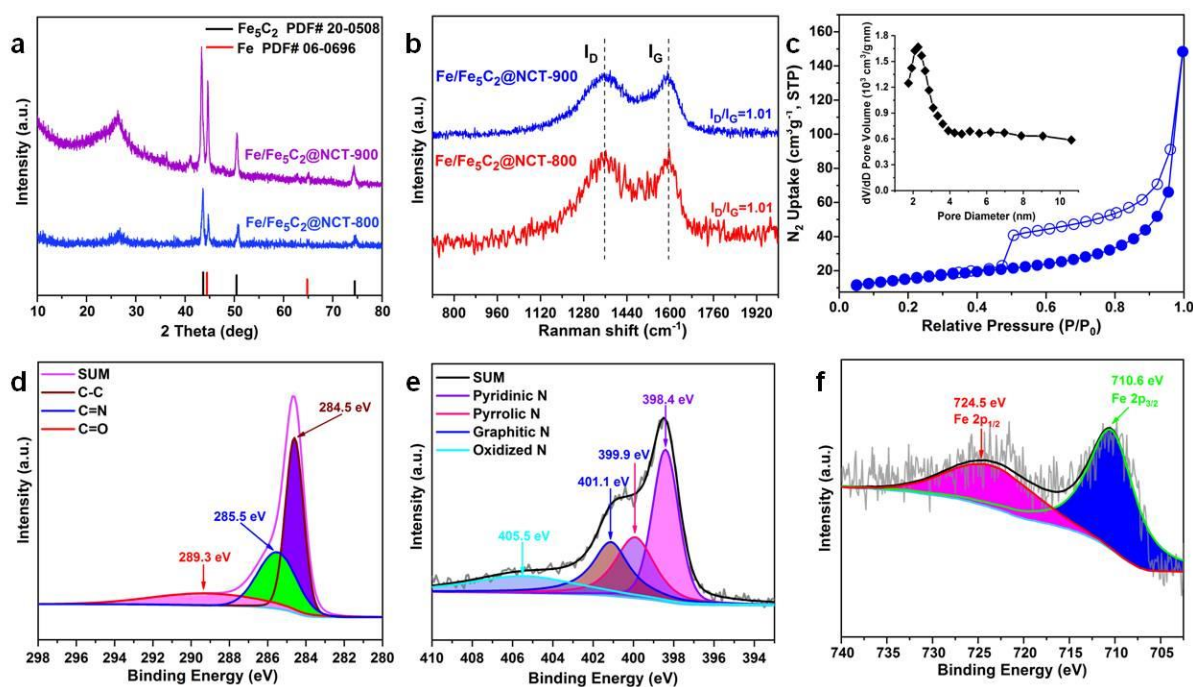
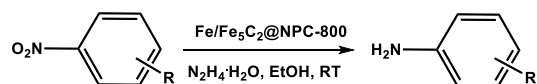


Figure 1. (a) XRD patterns and (b) Raman spectrum of Fe/Fe₅C₂@NCT-800 and Fe/Fe₅C₂@NCT-900. (c) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Fe/Fe₅C₂@NCT-800 at 77 K, the inset is the pore size distribution. The C 1s (d), N 1s (e) and Fe 2p (f) XPS spectra of the Fe/Fe₅C₂@NCT-800.

Table 1. Catalytic hydrogenation of different nitro compounds with Fe/Fe₅C₂@NCT-800



Entry	Substrate	Time (h)	Conv./Select. (%) ^a	Entry	Substrate	Time (h)	Conv./Select. (%)
1		0.5	100/>99	8		0.1	100/>99
2		0.1	100/>99	9		0.2	100/>99
3		0.1	100/>99	10		0.2	100/>99
4		0.1	100/>99	11		0.1	100/>99
5		0.1	100/>99	12		0.2	100/>99
6		0.1	100/>99	13		0.1	100/>99
7		0.1	100/>99	14		0.2	100/>99

^a Reaction conditions: nitro compounds (0.25 mmol), hydrazine hydrate (1.0 mL), catalyst (5.0 mg), EtOH (3.0 mL), room temperature. Conversion and selectivity are determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) spectra using n-hexadecane as the internal standard.

该论文为：Yisen Jiang[#], Zan Zhang[#], Weiliang Cao, Baishu Zheng*, Zhaoxu Wang* and Ruirui Yun*, Iron-based active sites encapsulated in carbon nanotubes for efficient hydride process, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(5), 3218-3225.

论文链接：<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsanm.2c04689>

一审：郑柏树 二审：周虎 三审：周文革