

负载型铁基催化剂的制备、表征及其催化合成邻溴苯胺的工艺研究进展

伏建康, 米春冬, 储卫玲, 杨茂益, 张千峰*

安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2024年10月30日; 录用日期: 2024年12月30日; 发布日期: 2025年1月8日

摘要

文章探讨了负载型铁基催化剂在催化合成邻溴苯胺方面的应用。邻溴苯胺是一种重要的有机中间体, 广泛应用于农药、染料及医药等领域。文章首先介绍了邻溴苯胺的合成方法, 包括铁粉加酸还原法、催化加氢法、催化转移氢化法以及其他还原方法。其中, 催化加氢法和催化转移氢化法因其在温和条件下操作且环境友好而受到关注。随后, 文章重点讨论了负载型铁基催化剂的制备与表征, 包括催化剂载体(如碳材料和杂原子掺杂型材料)的选择、催化剂的活性组分以及催化剂的结构优化。最后, 总结了负载型铁基催化剂在催化还原邻溴硝基苯为邻溴苯胺的过程中表现出良好的催化活性和选择性。同时, 对负载型铁基催化剂在催化还原硝基化合物领域的应用前景进行展望。

关键词

负载型铁基催化剂, 邻溴苯胺, 硝基化合物, 催化加氢法, 催化转移氢化法

Research Process on Preparation, Characterization and Catalytic Synthesis of *ortho*-Bromoaniline Using Supported Iron-Based Catalysts

Jiankang Fu, Chundong Mi, Weiling Chu, Maozhan Yang, Qianfeng Zhang*

Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

Received: Oct. 30th, 2024; accepted: Dec. 30th, 2024; published: Jan. 8th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 伏建康, 米春冬, 储卫玲, 杨茂益, 张千峰. 负载型铁基催化剂的制备、表征及其催化合成邻溴苯胺的工艺研究进展[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(1): 1-11. DOI: 10.12677/hjct.2025.151001

Abstract

The application of supported iron-based catalysts in the catalytic synthesis of *o*-bromoaniline was explored in this review. *o*-Bromoaniline is an important organic intermediate widely used in the fields of pesticides, dyes, and pharmaceuticals. The synthesis methods of *o*-bromoaniline, including the iron powder-acid reduction method, catalytic hydrogenation, catalytic transfer hydrogenation, and other reduction methods were firstly introduced in this review. Among these, catalytic hydrogenation and catalytic transfer hydrogenation have garnered attention for their operation under mild conditions and environmental friendliness. Subsequently, the article focuses on the preparation and characterization of supported iron-based catalysts, including the selection of catalyst supports (such as carbon materials and heteroatom-doped materials), the active components of the catalysts, and the structural optimization of the catalysts. Finally, the excellent catalytic activity and selectivity exhibited by supported iron-based catalysts in the catalytic reduction of nitrobenzene to *o*-bromoaniline was summarized in this review. The prospects of supported iron-based catalysts in the field of catalytic reduction of nitro compounds were also looked ahead.

Keywords

Supported Iron-Based Catalysts, *o*-Bromoaniline, Nitro Compounds, Catalytic Hydrogenation, Catalytic Transfer Hydrogenation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

邻溴苯胺(*o*-Bromoaniline)是一种含有卤素(F、Cl、Br、I)的芳胺类化合物,是一种关键的有机中间体,在农药、染料及医药等领域有着广泛的应用[1]-[4]。这类芳胺可作为多个领域的原料,能通过交叉耦合的方式进行功能化应用[5][6]。邻溴苯胺通过引入不同的官能团,合成出多种具有生物活性的化合物被广泛应用于医药领域中药物和复杂有机分子的前体。

邻溴苯胺的重要用途之一是作为合成苯并咪唑类化合物的原料,如图1,苯并咪唑类化合物常作为药物的核心结构,具有抗菌、抗病毒、抗肿瘤等作用。近年来,以邻溴苯胺和腈高效合成的苯并咪唑[7](benzimidazoles),苯并咪唑类化合物的效用使其在医药领域占据重要的地位,可用于治疗糖尿病、肝病、心血管疾病等,如抗溃疡药奥美拉唑(omeprazole)和抗寄生虫药艾兹唑(albendazole)等。

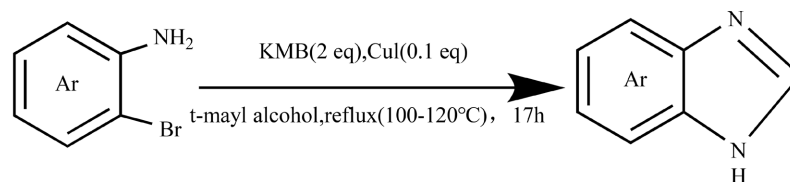


Figure 1. Equation for the synthesis of benzimidazole from *o*-bromoaniline

图1. 邻溴苯胺合成苯并咪唑的方程式

邻溴苯胺的生产方法有很多,但目前我国采用的主要方法还是传统的铁粉加酸体系,但该法有大量

铁泥及废水生成,不利于绿色环保,并且其产量也较低,无法满足市场需求[8]-[10]。因此设计一条合理的工艺路线,对实现邻溴苯胺生产的高效、环保和可持续发展,以及支持全球医药行业的发展具有重要意义。

2. 邻溴苯胺的合成方法

邻溴苯胺是一种含有卤素的芳香族胺类化合物,广泛应用于医药、农药、染料和功能化聚合物等领域[11]。其主要通过邻溴硝基苯还原合成,因此还原过程就是该研究的关键步骤。

2.1. 铁粉加酸还原法

在 19 世纪中旬,研究人员在铁和酸共同作用下,成功催化还原了硝基苯[11]。自此开启了铁粉加酸还原体系。随后该法逐渐应用到一系列芳香族硝基化合物中,其中也包括邻溴硝基苯。该体系通常是铁粉作为还原剂提供电子,将硝基(-NO₂)基团还原为氨基(-NH₂)基团,从而完成还原反应。之后又以 2-硝基苯胺为原料经过重氮化、溴化以及铁粉加酸还原法合成了邻溴苯胺[12],并对溴化过程进行改进,反应得到的邻溴苯胺纯度可达 96%,具体合成路线如图 2:

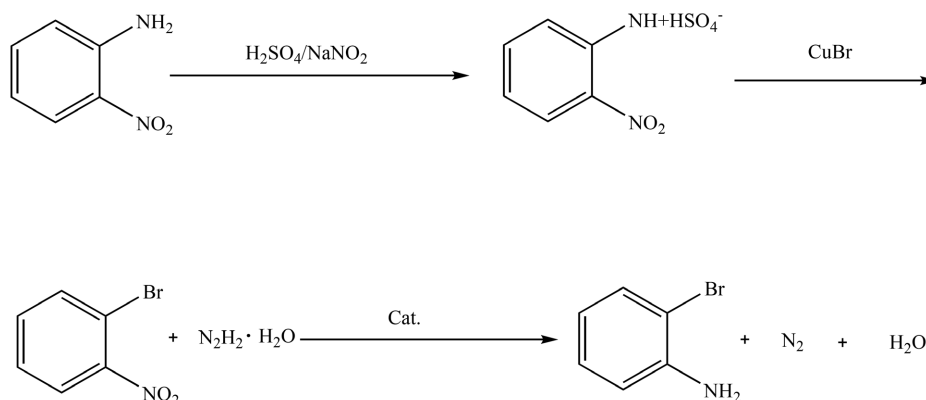


Figure 2. Synthesis route of o-bromoaniline by adding acid to iron powder

图 2. 铁粉加酸合成邻溴苯胺的路线

铁粉还原法具有反应条件温和、工艺简单等优点,在很长一段时间内作为生产芳胺类化合物的主要方法。但该方法所使用的单质铁会变成铁泥,铁泥会和产物粘连,致使产物分离困难,同时产生大量废水和废酸,对环境造成污染,因此正逐渐被其他还原方法替代。

2.2. 催化加氢法

催化加氢法是指在催化剂的作用下,氢气与其他化合物发生加氢反应,从而改变该化合物的化学结构或性质的过程。这一过程中,氢气分子在催化剂的作用下被活化,形成活泼的氢原子,进而与被加氢化合物中的不饱和键(如双键、三键)发生加成反应,生成饱和化合物,主要步骤包括吸附、活化、反应和脱附等。催化加氢法使用的催化剂种类繁多,根据催化剂的物理形态可以分为固体催化剂、液体催化剂和气相催化剂。其中,固体催化剂是最常见的类型,常见的固体催化剂包括贵金属催化剂(如铂、钯、铑等)、非贵金属催化剂(如氧化钴、氧化镍等)以及贵金属的载体(如活性炭、硅胶等)。催化加氢法在多个领域都有广泛的应用:在石油炼制过程中,催化加氢法被用于加氢裂化和加氢处理。加氢裂化可以将重质油转化为轻质油(如汽油、煤油、柴油等),而加氢处理则可以脱除石油中的硫、氮、氧及金属等杂质,改善油品质量并减少环境污染。在有机合成领域,催化加氢法被用于合成各种有机化合物,如合成润滑油、

合成塑料原料等。此外,它还可以用于饱和和不饱和化合物,如将烯烃和炔烃加氢生成相应的烷烃。随着科技不断发展,催化加氢法的技术也在不断提高和创新。未来的发展趋势主要包括加强反应选择性、提高催化剂效率、改进工艺条件、环保与可持续性等方面。

研究人员通过配位调节方式合成一种磷钨酸修饰碳基负载 Pt 的催化剂,并对包含邻溴硝基苯在内的含卤芳香族硝基化合物进行了催化加氢还原测试,测试结果显示其具有较高的催化活性[13]。将 Pt 负载在 Al_2O_3 中进行催化加氢还原芳香族硝基化合物,也表现出了优异的催化活性[14][15]。虽然有报道表明 Pt 基催化剂在催化硝基化合物反应中表现出高活性,但也有研究指出,在使用 Pt 基催化剂催化还原卤代芳香硝基化合物时,会发生脱卤反应生成副产物,因此产品的纯度也会随之下降,并且后续还要对产物进行分离[16]-[20]。此外,其它贵金属如 Ir、Ru、Ag 和 W 等,在催化加氢还原硝基化合物时,也表现出优异的催化活性[20]-[23],但其与 Pt 基催化剂具有相同的缺点,即对卤代芳香硝基化合物的选择性不佳。

近年来,也有很多关于非贵金属催化加氢还原硝基化合物的报道。通过热解蔗糖、三聚氰胺的混合物成功将氮原子掺杂进碳材料中,同时以氯化铁作为前驱体,将铁纳米颗粒负载上去[24]。之后在对其催化活性和循环性能进行测试时,发现在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 环境下可将含卤芳硝基化合物还原成含卤芳胺,表现了优异的转化率和循环性能。在 2013 年,研究人员首次将 Co 负载到氮掺杂碳上并制备出一种负载型钴基催化剂[25],并在实验室条件下进行催化加氢还原硝基苯的实验,实验结果表明基本完全转化,产物收率也超过 95%。该催化剂对包含邻溴硝基苯在内的含有卤素的硝基化合物都具有良好的催化活性。之后又使用了另一种非贵金属,制备了一种铁基催化剂($\text{Fe}_3\text{C}/\text{NG}$),在具体催化硝基化合物的实验中,该催化剂也表现出了优异的催化活性[26]。在 2021 年,研究人员使用了一种基于 MOF 衍生物 Co-N/C 催化剂对包含邻溴硝基苯在内的一系列含有卤素的芳香族硝基化合物进行了催化加氢还原,实验结果表明制备的 Co-N/C 纳米复合材料对多种硝基化合物都具有优异的催化活性和循环稳定性[27]。

通过对上述催化剂的研究可以得出,贵金属催化剂在催化加氢还原硝基化合物时,因其具备反应条件温和的优点,所以不需要特定的反应设备。但其在催化含卤硝基化合物时,往往选择性不佳,有副产物出现,导致产品纯度不高。此外,贵金属催化剂的生成通常伴随着高昂的成本,这导致了工业化生产的困难。而非贵金属(Fe、Ni、Co 等)制备的催化剂,在催化加氢还原硝基化合物时,需要在高温高压的环境下并且需要特定设备才能够将硝基化合物还原。相较之下非贵金属催化剂的成本较低,并且具有较好的回收性。因此,在当前的工业生产中的催化加氢工艺中,主要使用非贵金属催化剂实现催化加氢还原硝基化合物。

2.3. 催化转移氢化法

催化转移氢化法是一种在催化剂作用下,将氢供体中的氢转移到反应底物,实现硝基底物还原的方法。与催化加氢法相比,该方法不需要高压高温条件和特定的反应设备。因为该方法不限制催化剂活性,所以哪怕非贵金属等活性相对较低的金属作为活性组分也能够成功将参与反应的氢供体的氢转移到反应底物上。因此研究人员将大量精力聚集到非贵金属催化剂上,并取得了显著进展。该法常见的氢源有硼氢化钠(NaBH_4)、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)和醇类[28]-[32]等。

其中醇类作为氢源时往往有偶氮产物的出现,尤其是当催化含有 Br 和 I 取代基的硝基化合物时。科研人员用共沉淀法制备了三种非贵金属催化剂,分别为镍氧化物、钴氧化物以及镍钴双金属催化剂,并且使用了不同的醇(乙醇、仲丁醇和异丙醇)作氢源参与催化还原硝基化合物的实验来考察不同醇作为氢源的催化性能[33]。研究结果显示其在不同的醇中均可高效地将 4-氯硝基苯还原成 4-氯苯胺,但当催化含有 Br 和 I 取代基的芳硝基化合物时,就会发生氢解现象导致副产物的出现,致使产品的纯度和收率都不佳。因此醇类不适合作为如邻溴硝基苯等含 Br 硝基化合物的氢供体。

硼氢化钠(NaBH_4)也常作为氢源,因为 NaBH_4 会发生水解反应产生 H_2 ,而且经实验发现,当有过渡金属(Fe 、 Co 、 Ni 等)的存在时能够提高该过程的转化速率,这使得其在催化还原领域中具有一定应用价值,并且其还可以作为燃料电池中 H_2 的生成源。近年来有许多关于非贵金属催化剂以 NaBH_4 为氢供体进行催化还原硝基化合物的研究[34]。通过设计一种非贵金属催化剂催化还原硝基化合物,使用一步热解法,将 $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 分解得到一种核壳结构的催化剂[35]。在催化还原硝基类化合物的实验中,该催化剂表现出良好的催化活性,并且由于铁的参与,使其具有一定的磁性,催化反应结束可以通过磁铁进行回收。

在这些不同的氢供体中,当 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为氢源参与到还原反应中副产物只有 H_2O 和 N_2 ,表现出优异的环保性,因此备受瞩目[36][37]。自研究人员发现 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 适合作为氢源参与到硝基还原反应中后,很多金属氧化物被发现都能催化还原硝基化合物,包括储量丰富的铁氧化物[38]。研究人员研究了铁基氧化物对催化 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 还原芳香硝基化合物的效果,研究结果显示各种铁氧化物都能成功将硝基化合物还原为对应的胺[39]-[43],通过还原法制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片,在催化 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行硝基还原实验时,发现其对苯胺的选择性可达 100%,更是可以成功将邻溴硝基苯这类含卤芳香族硝基化合物转化成相应的胺而没有脱卤现象,具有优异的选择性。研究发现,通过热解法制备一种有两种活性组分的含氮铁基催化剂($\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{N}$) [44],该催化剂的两种活性组分均在发挥作用。此外,在研究反应条件对催化活性的影响时,发现该催化剂在温和条件下就能催化 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 还原包括邻溴硝基苯在内的硝基化合物。在回收催化剂时,由于铁的存在使得该催化剂具有一定的磁性,因此可以通过磁铁对其进行回收。并且在产物和催化剂混合的情况下,可利用磁铁进行分离。

2.4. 其他还原方法

电化学还原法是一种利用电流来促使化学反应进行的方法。在这个过程中,电流通常通过电解质溶液或电导体,以在电极上引发化学反应。这种方法通常能够实现对特定物质的选择性还原或氧化,产物纯度高,反应条件温和,且产生的副产物较少,因此在有机合成、环境保护和能源储存等许多领域被广泛应用。

国外文献[45]报道了在低温条件下采用电化学方法,成功将邻溴硝基胺还原为邻溴苯胺。并对该过程的电子转移机制有了新的见解。研究发现,在室温下,由于 ECE 反应产生了硝基苯自由基阴离子,每个分子在正位情况下转移了两个电子。在室温下,溴代化合物还原产生的光谱验证了相应的自由基阴离子,在实验时间尺度上是稳定的,有研究人员研究在乙腈溶液中,不同金属(Ag 、 Au 、 Pd 、 Cu 、 Ti 、 Pt 、 Ni 、 Zn 、 Mg 等)作为电极材料电催化还原邻溴硝基苯的效果[46]。从循环伏安图中的线性曲线结果显示 Ag 表现出最好的催化活性, Pd 、 Zn 和 Ni 在一定循环次数后呈现不稳定性, Ti 、 Pt 、 Mn 和 Mg 对邻溴硝基苯的还原效果一般。电化学法还原硝基化合物具有环境友好,可控性强的优点,但是电化学本身需要特定的设备,不是量产设备能够满足的,并且在催化过程中可能会出现失活现象,稳定性不高,因此该方法的工业化推广上还有一定的技术阻碍。

3. 多相催化剂在硝基化合物中的研究进展

贵金属催化剂和非贵金属催化剂作为多相催化剂参与到催化还原硝基化合物上的应用有很多。它们都有各自的优缺点,贵金属催化剂(主要是 Au 、 Pt 、 Rh 等)凭借其高催化活性与良好的循环性能一直是研究的热点,但因贵金属储量较少,且价格昂贵,导致其在工业化应用上一直存在阻碍。而非贵金属催化剂(主要是 Fe 、 Co 、 Ni)因成本低廉,储量丰富等优点使其具备大规模生产的前景,这也使得其成为研究人员重点关注的对象。经研究发现,合适的载体加入其中可以帮助维持甚至提高金属纳米颗粒的稳定性并最大限度地发挥其催化效果,可以作为载体的材料有很多,如石墨烯,聚合物,金属氧化物等[47][48]。

3.1. 贵金属催化剂

贵金属催化剂凭借其优异的催化活性以及反应条件温和等优势,成为了研究热点,研究人员将其应用在催化还原硝基化合物的反应中,证明该类型催化剂不仅能有效地促进硝基化合物的还原反应,还具备优异的稳定性和高纯度特性,因此在有机合成领域有着重要的研究地位。

贵金属金(Au)用于催化还原芳硝基化合物时,往往表现出优异的选择性。将 Au 负载到含有氧化镁的化合物上制备了一种双金属催化剂(NAP-Mg-Au(0)),经研究发现,该催化剂在室温条件下就能将芳香族硝基化合物还原成芳香族胺类化合物[49]。在进一步扩大反应底物范围时,发现其对含有卤素的芳香族硝基化合物,也表现出优异的催化活性,不会出现脱卤现象,产物纯度相应也高。

因贵金属铑(Rh)催化剂与铂(Pt)催化剂都有着相当的催化活性和良好的选择性,引起了研究人员的广泛关注。这一趋势在绿色化学和可持续发展领域尤为突出,因为 Rh 催化剂在促进多种有机合成反应方面表现出色,同时具有较低的催化剂使用量和废物生成率,有望成为工业生产中的重要替代品。有报道,通过制备了一种简单的负载型 Rh 基催化剂[50] [51],经研究发现,其对反应条件要求不高,并且可以催化 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 还原包括邻溴硝基苯在内的含卤硝基化合物,没有脱卤导致的副产物,这也使其具有较高的收率。此外,在研究其适用性时,发现其对带有氰基,氨基,羟基,烯烃,酯和酰胺基等官能团的硝基化合物的催化还原活性也很好,能够顺利地还原成相应的芳胺。在研究其反应机理时,研究人员发现场电感参数数值较低的(-NH₂)官能团,可通过提高 $\text{Rh}^0/\text{Rh}^{3+}$ 比值,达到提高催化活性和选择性的目的。实验结果表明该催化剂选择性好和循环性能优异。

上述的 Au、Rh 贵金属催化剂在催化还原不含特殊基团的芳硝基化合物时,往往表现出出色的催化活性和选择性。但对于卤代硝基苯,尤其是含 Br 的芳香族硝基化合物,其往往出现脱卤现象导致转化率较低、产率低等情况。

3.2. 非贵金属催化剂

常见用于催化还原硝基化合物的非贵金属有 Ni、Co、Cu、Fe 等,这些金属的储量很丰富且易获得,同时具有一定的催化活性。其中铁是地球上第六大元素,价格也更低廉,具有优良的环保性和可再生性,因此铁基催化剂一直备受关注。目前,关于铁基催化剂的研究主要聚焦于负载型铁基催化剂,即对催化剂的载体进行探索和改进。这些载体主要包括碳材料和杂原子掺杂型材料。

碳材料是一种储量丰富,易获得的材料,因此在选择负载型催化剂的载体时,其往往是首要选择。碳材料作为载体时,可以提高负载在其上的金属纳米颗粒的分散性和稳定性。将一种含磷前驱体和铁的化合物进行混合,再进行热解制备出一种负载型铁基催化剂($\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}$),通过扫描电镜结果显示 Fe_2P 纳米颗粒均匀地分布在多孔碳上[52]。这种负载型铁基催化剂在硝基化合物的还原过程中展现出了出色的催化性能。之后,在进行测试其反应底物范围时,发现在常温常压条件下,该铁基催化剂可以将各种不同取代基的硝基化合物还原成对应的胺类化合物,表现出优异的选择性和适用性,此外,研究人员还测试了其循环性能,结果也表明该催化剂具有很好的稳定性及可回收性。

众多科研人员研究发现介孔碳材料也是一种非常出色的载体材料,其比表面积、孔体积和稳定性都很优异。并且当其作为载体制备催化剂时,可以通过改变反应条件与制备方法等来调控负载其上的金属颗粒的大小和化学状态,使该催化剂在催化还原领域,表现出优异的催化性能[53] [54]。

通过溶胶-乳胶-凝胶法和浸渍法相结合的方式制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒负载到中介孔碳微材料的纳米催化剂($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-MCM}$),并且以水合肼作为还原剂,高效地催化还原了一系列硝基化合物,对苯胺的选择性表现为 100%,表明该催化剂具有良好的选择性[55]。此外,该催化剂具有优异的循环稳定性且

易于回收,在多次循环实验中催化活性基本没有下降,是一种具有工业化应用前景的催化剂。

氮掺杂碳材料作为载体的负载型铁基催化剂是当下研究的热点,因为该催化剂制备的材料都具有便宜易得的优点,并且这类催化剂的活性往往都很出色,稳定性也优良,所以该类催化剂具有大规模应用及商业化的前景。通过热解法将铁混合配体络合物负载到氮掺杂碳的材料上制备一种负载型铁基催化剂(FeNC) [56]。在催化水合肼还原一种带有磺酸基团的硝基化合物时,其表现出优异的催化活性。之后在探究反应机理时,分别对氮掺杂碳材料体系和制备的 FeNC 催化剂进行对比实验来探求其催化活性机理。结果发现在氮掺杂碳材料体系中,硝基化合物被转化为了亚硝基或羟胺,而没有得到最终还原产物胺类化合物,而制备的 FeNC 催化剂不仅成功将硝基化合物还原成胺类化合物,还表现出了高催化活性和优良的循环性能。由此可见单一的氮掺杂碳载体不具备催化活性,而载体和金属共存时具有高催化活性,这一结果证明了催化还原硝基化合物时金属和氮掺杂碳具有协同作用。

以上负载型铁基催化剂在催化硝基化合物时,都表现出良好的催化活性和循环次数,其中杂原子的掺杂会加强金属和载体的作用,从而加强催化剂催化还原硝基化合物的催化活性和循环性能。

4. 邻溴苯胺的还原机理

邻溴苯胺是一种含有卤族元素的芳胺类化合物,由邻溴硝基苯还原合成,主要涉及的是硝基化合物中硝基(-NO₂)变成氨基(-NH₂)的过程。因此它的还原机理和硝基苯还原成苯胺的类似。通过电化学的实验方法,发现并提出了硝基苯还原为苯胺的反应机理,该反应机理将该反应分为直接路线和缩合路线两种反应路径[57][58]。反应机理如图 3 所示。第一种直接路线,硝基先通过加氢脱水被还原为相应的亚硝基,然后在加氢作用下形成羟胺,最后羟胺脱水还原成了胺;第二种缩合路线也叫间接法。这是因为它相比于直接路线,多了一个偶氮中间体。具体过程是硝基在生成亚硝基和羟胺后,不是直接变成胺类,而是亚硝基和羟胺发生缩合产生偶氮中间体,偶氮中间体再被转化成胺类[59]。

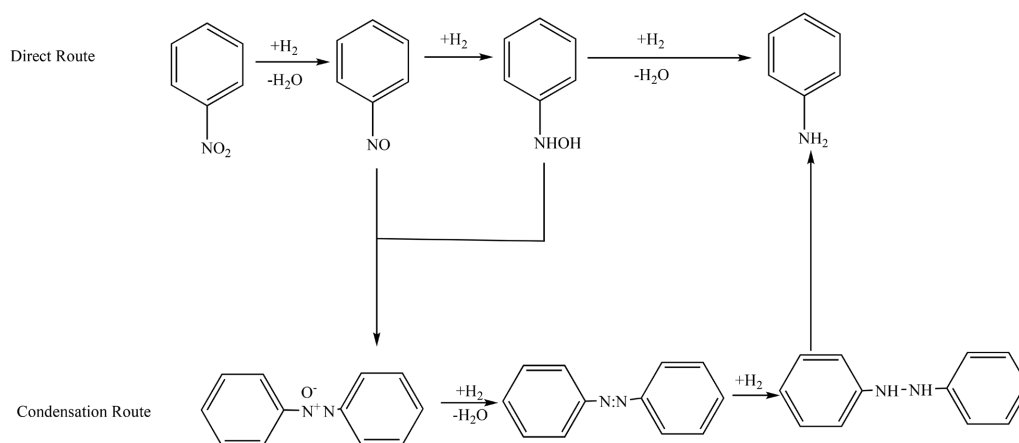


Figure 3. Reaction mechanism of nitrobenzene reduction to aniline

图 3. 硝基苯还原成苯胺的反应机理

5. 催化剂的机理推断

催化剂在催化分解水合肼还原硝基化合物上表现出优异的活性,其反应机理如图 4 所示:水合肼首先吸附到催化剂上,然后在催化剂中的氧化铁作用下水合肼被分解成了 H⁺/H⁻的形式。此时吸附在催化剂表面的邻溴硝基苯与同在催化剂表面的 H⁺/H⁻发生了电子转移,进而硝基官能团进行图 3 的直接路线生成邻溴苯胺[60]-[62]。

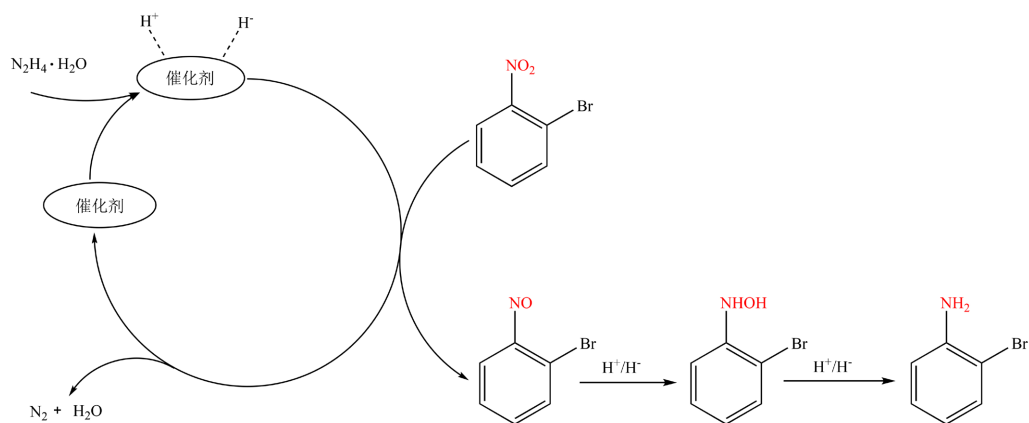


Figure 4. Reaction mechanism of catalyst
图 4. 催化剂的反应机理

6. 研究意义、创新特色与结论总结

邻溴苯胺(2-Bromoaniline)是一种重要的有机合成中间体，特别在医药领域中扮演着关键角色。芳胺类化合物的制备方法是通过催化还原芳硝基化合物。在催化还原芳香硝基化合物领域，负载型金属催化剂的研究一直备受关注。

负载型金属催化剂通常由金属颗粒负载在惰性载体上组成，这种结构有利于提高金属催化剂的稳定性和活性。在芳香硝基化合物的还原反应中，负载型金属催化剂可以提供活性金属位点，促进硝基基团还原为氨基基团，从而实现硝基化合物的转化。负载型金属催化剂在催化还原芳香硝基化合物领域具有广阔的应用前景，其研究不仅有助于开发高效、环境友好的合成方法，还可为解决环境和能源领域的挑战提供新的思路和解决方案。

负载型铁基催化剂在催化还原硝基化合物领域展现出了多方面的创新特色。

首先，铁作为催化剂元素的选择带来了显著的经济和环境优势。铁是地球上丰富的资源之一，价格低廉，与贵金属相比成本更低，因此能够降低生产成本。与此同时，铁基催化剂在反应过程中产生的副产物通常是环境友好的，有利于减少环境污染。其次，负载型铁基催化剂具有良好的催化活性和选择性。通过合理设计催化剂的结构和组分，可以调控催化剂的活性位点，提高其催化还原硝基化合物的催化活性，从而实现高效催化。此外，负载型铁基催化剂具有良好的催化稳定性和循环利用性。合适的载体参与可以进一步提高铁基催化剂的稳定性，延长其使用寿命，并且可以通过简单的再生方法循环利用，降低工业化的成本。

总体而言，负载型铁基催化剂在催化还原硝基化合物领域的创新特色主要体现在其资源优势、催化活性和选择性的调控、催化稳定性和循环利用性、以及广泛的适用范围等方面。这些特色使得该催化剂成为有机合成领域的重要研究方向，并具有广阔的应用前景。

基金项目

本课题得到国家自然科学基金项目的支持(21372007)。

参考文献

- [1] Tiz, D.B. and Podlipnik, Č. (2023) A Review of FDA-Approved Antiparasitic Drugs in USA for Sheep and Goats: Their Synthesis and Pharmaceutical Use. *Trends in Pharmaceutical Sciences*, **9**, 221-236.
- [2] Mahudewaran, A., Vivekanandan, J. and Vijayanand, P.S. (2021) A Study on Silver Nanoparticles Embedded DBSA

- Doped Nanostructured Poly(Aniline-Co-2-Bromoaniline). *Materials Today: Proceedings*, **47**, 2154-2158. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.453>
- [3] Obi, J.C., Emmanuel, I.V., Okoro, L.N., *et al.* (2022) Synthesis, Spectroscopic Studies and Fastness Properties of Monoazo Dyes Derived from Substituted Arylamines. *Science World Journal*, **17**, 143-147.
 - [4] Yamamoto, Y., Mita, S., Sato, Y., Yano, K. and Ogawa, A. (2023) Practical Synthesis of 1, 3-Benzoazaphosphole Analogues. *Frontiers in Chemistry*, **11**, Article 1174895. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1174895>
 - [5] Serna, P. and Corma, A. (2015) Transforming Nano Metal Nonselective Particulates into Chemoselective Catalysts for Hydrogenation of Substituted Nitrobenzenes. *ACS Catalysis*, **5**, 7114-7121. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01846>
 - [6] Pietrowski, M. (2012) Recent Developments in Heterogeneous Selective Hydrogenation of Halogenated Nitroaromatic Compounds to Halogenated Anilines. *Current Organic Synthesis*, **9**, 470-487. <https://doi.org/10.2174/157017912802651456>
 - [7] Bonku, E.M., Qin, H., Odilov, A., Abduhadi, S., Guma, S.D., Yang, F., *et al.* (2024) Improved and Ligand-Free Copper-Catalyzed Cyclization for an Efficient Synthesis of Benzimidazoles from *o*-Bromoarylamine and Nitriles. *RSC Advances*, **14**, 6906-6916. <https://doi.org/10.1039/d4ra00245h>
 - [8] 杜春晖. 硝基类化合物的绿色还原工艺开发[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
 - [9] 樊金红, 徐文英, 高廷耀. 零价铁预处理硝基苯废水机理的研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(6): 53-56.
 - [10] Klausen, J., Ranke, J. and Schwarzenbach, R.P. (2001) Influence of Solution Composition and Column Aging on the Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, **44**, 511-517. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00385-4](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00385-4)
 - [11] Waldvogel, S.R. (2010) Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. *Synthesis*, **2010**, 892-892. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1218680>
 - [12] 史成玲, 刘秀杰, 孟杰. 邻碘和邻溴苯胺的合成[J]. 天津理工大学学报, 2010, 26(6): 60-62.
 - [13] Li, J., Yan, Z., Bao, L., Sun, C. and Pang, S. (2021) Controllable Coordination of a Phosphotungstic Acid-Modified Carbon Matrix for Anchoring PT Species with Different Sizes: From Single Atoms and Subnanoclusters to Nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, **11**, 1791-1800. <https://doi.org/10.1039/d0cy01385d>
 - [14] Kantam, M.L., Chakravarti, R., Pal, U., Sreedhar, B. and Bhargava, S. (2008) Nanocrystalline Magnesium Oxide-stabilized Palladium(0): An Efficient and Reusable Catalyst for Selective Reduction of Nitro Compounds. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **350**, 822-827. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800018>
 - [15] Serna, P., Boronat, M. and Corma, A. (2011) Tuning the Behavior of Au and Pt Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Nitroaromatic Compounds. *Topics in Catalysis*, **54**, 439-446. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9668-z>
 - [16] Sorribes, I., Liu, L. and Corma, A. (2017) Nanolayered Co-Mo-S Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes. *ACS Catalysis*, **7**, 2698-2708. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00170>
 - [17] Vilé, G., Almora-Barrios, N., López, N. and Pérez-Ramírez, J. (2015) Structure and Reactivity of Supported Hybrid Platinum Nanoparticles for the Flow Hydrogenation of Functionalized Nitroaromatics. *ACS Catalysis*, **5**, 3767-3778. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00885>
 - [18] Zhang, S., Chang, C., Huang, Z., Li, J., Wu, Z., Ma, Y., *et al.* (2016) High Catalytic Activity and Chemoselectivity of Sub-Nanometric Pd Clusters on Porous Nanorods of CeO₂ for Hydrogenation of Nitroarenes. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 2629-2637. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11413>
 - [19] Leng, F., Gerber, I.C., Lecante, P., Moldovan, S., Girleanu, M., Axet, M.R., *et al.* (2016) Controlled and Chemoselective Hydrogenation of Nitrobenzene over Ru@C₆₀ Catalysts. *ACS Catalysis*, **6**, 6018-6024. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01429>
 - [20] Tomkins, P., Gebauer-Henke, E., Leitner, W. and Müller, T.E. (2014) Concurrent Hydrogenation of Aromatic and Nitro Groups over Carbon-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catalysis*, **5**, 203-209. <https://doi.org/10.1021/cs501122h>
 - [21] Margalef, J., Pàmies, O. and Diéguez, M. (2020) Iridium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation. In: Oro, L.A. and Claver, C., Eds., *Iridium Catalysts for Organic Reactions*, Springer, 153-205. https://doi.org/10.1007/3418_2020_64
 - [22] Sun, Y., Darling, A.J., Li, Y., Fujisawa, K., Holder, C.F., Liu, H., *et al.* (2019) Defect-Mediated Selective Hydrogenation of Nitroarenes on Nanostructured WS₂. *Chemical Science*, **10**, 10310-10317. <https://doi.org/10.1039/c9sc03337h>
 - [23] Sharma, R.K., Yadav, S., Dutta, S., Kale, H.B., Warkad, I.R., Zbořil, R., *et al.* (2021) Silver Nanomaterials: Synthesis and (Electro/Photo) Catalytic Applications. *Chemical Society Reviews*, **50**, 11293-11380. <https://doi.org/10.1039/d0cs00912a>
 - [24] Shi, J., Wang, Y., Du, W. and Hou, Z. (2016) Synthesis of Graphene Encapsulated Fe₃C in Carbon Nanotubes from Biomass and Its Catalysis Application. *Carbon*, **99**, 330-337. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.049>

- [25] Westerhaus, F.A., Jagadeesh, R.V., Wienhöfer, G., Pohl, M., Radnik, J., Surkus, A., *et al.* (2013) Heterogenized Cobalt Oxide Catalysts for Nitroarene Reduction by Pyrolysis of Molecularly Defined Complexes. *Nature Chemistry*, **5**, 537-543. <https://doi.org/10.1038/nchem.1645>
- [26] Xiao, M., Zhu, J., Feng, L., Liu, C. and Xing, W. (2015) Meso/Macroporous Nitrogen-Doped Carbon Architectures with Iron Carbide Encapsulated in Graphitic Layers as an Efficient and Robust Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Both Acidic and Alkaline Solutions. *Advanced Materials*, **27**, 2521-2527. <https://doi.org/10.1002/adma.201500262>
- [27] Dai, Y., Li, X., Wang, L. and Xu, X. (2021) Highly Efficient Hydrogenation Reduction of Aromatic Nitro Compounds Using MOF Derivative Co-N/C Catalyst. *New Journal of Chemistry*, **45**, 22908-22914. <https://doi.org/10.1039/d1nj04139h>
- [28] Das, V.K., Mazhar, S., Gregor, L., Stein, B.D., Morgan, D.G., Maciulis, N.A., *et al.* (2018) Graphene Derivative in Magnetically Recoverable Catalyst Determines Catalytic Properties in Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines with 2-Propanol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 21356-21364. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06378>
- [29] Fountoulaki, S., Daikopoulou, V., Gkizis, P.L., Tamiolakis, I., Armatas, G.S. and Lykakis, I.N. (2014) Mechanistic Studies of the Reduction of Nitroarenes by NaBH₄ or Hydrosilanes Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles. *ACS Catalysis*, **4**, 3504-3511. <https://doi.org/10.1021/cs500379u>
- [30] Wang, D., Deraedt, C., Ruiz, J. and Astruc, D. (2015) Sodium Hydroxide-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds and Nitroarenes Using Ethanol or Isopropanol as Both Solvent and Hydrogen Donor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **400**, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.01.024>
- [31] Formenti, D., Ferretti, F., Topf, C., Surkus, A., Pohl, M., Radnik, J., *et al.* (2017) Co-Based Heterogeneous Catalysts from Well-Defined α -Diimine Complexes: Discussing the Role of Nitrogen. *Journal of Catalysis*, **351**, 79-89. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.014>
- [32] Ai, Y., Liu, L., Zhang, C., Qi, L., He, M., Liang, Z., *et al.* (2018) Amorphous Flowerlike Goethite FeOOH Hierarchical Supraparticles: Superior Capability for Catalytic Hydrogenation of Nitroaromatics in Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 32180-32191. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10711>
- [33] Chaubal, N.S. and Sawant, M.R. (2007) Nitro Compounds Reduction via Hydride Transfer Using Mesoporous Mixed Oxide Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **261**, 232-241. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.06.033>
- [34] Aditya, T., Pal, A. and Pal, T. (2015) Nitroarene Reduction: A Trusted Model Reaction to Test Nanoparticle Catalysts. *Chemical Communications*, **51**, 9410-9431. <https://doi.org/10.1039/c5cc01131k>
- [35] Hu, L., Zhang, R., Wei, L., Zhang, F. and Chen, Q. (2015) Synthesis of FeCo Nanocrystals Encapsulated in Nitrogen-Doped Graphene Layers for Use as Highly Efficient Catalysts for Reduction Reactions. *Nanoscale*, **7**, 450-454. <https://doi.org/10.1039/c4nr05570e>
- [36] Cheong, W., Yang, W., Zhang, J., Li, Y., Zhao, D., Liu, S., *et al.* (2019) Isolated Iron Single-Atomic Site-Catalyzed Chemoselective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Arylamines. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 33819-33824. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09125>
- [37] Hine, J., Hahn, S., Miles, D.E. and Ahn, K. (1985) The Synthesis and Ionization Constants of Some Derivatives of 1-biphenylenol. *The Journal of Organic Chemistry*, **50**, 5092-5096. <https://doi.org/10.1021/jo00225a020>
- [38] Jang, Y., Kim, S., Jun, S.W., Kim, B.H., Hwang, S., Song, I.K., *et al.* (2011) Simple One-Pot Synthesis of Rh-Fe₃O₄ Heterodimer Nanocrystals and Their Applications to a Magnetically Recyclable Catalyst for Efficient and Selective Reduction of Nitroarenes and Alkenes. *Chemical Communications*, **47**, 3601-3603. <https://doi.org/10.1039/c0cc04816j>
- [39] Lauwiner, M., Rys, P. and Wissmann, J. (1998) Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate in the Presence of an Iron Oxide Hydroxide Catalyst. I. The Reduction of Monosubstituted Nitrobenzenes with Hydrazine Hydrate in the Presence of Ferrihydrite. *Applied Catalysis A: General*, **172**, 141-148. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(98\)00110-0](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(98)00110-0)
- [40] Benz, M., van der Kraan, A.M. and Prins, R. (1998) Reduction of Aromatic Nitrocompounds with Hydrazine Hydrate in the Presence of an Iron Oxide Hydroxide Catalyst: II. Activity, X-Ray Diffraction and Mössbauer Study of the Iron Oxide Hydroxide Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **172**, 149-157. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(98\)00111-2](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(98)00111-2)
- [41] Lauwiner, M., Roth, R. and Rys, P. (1999) Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate in the Presence of an Iron Oxide/Hydroxide Catalyst. III. The Selective Reduction of Nitro Groups in Aromatic Azo Compounds. *Applied Catalysis A: General*, **177**, 9-14. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(98\)00247-6](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(98)00247-6)
- [42] Benz, M. and Prins, R. (1999) Kinetics of the Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate in the Presence of an Iron Oxide Hydroxide Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **183**, 325-333. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(99\)00069-1](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(99)00069-1)
- [43] Cui, X., Zhou, X. and Dong, Z. (2018) Ultrathin γ -Fe₂O₃ Nanosheets as a Highly Efficient Catalyst for the Chemoselective

- Hydrogenation of Nitroaromatic Compounds. *Catalysis Communications*, **107**, 57-61. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.01.015>
- [44] Yun, R., Hong, L., Ma, W., Jia, W., Liu, S. and Zheng, B. (2018) Fe/ Fe₂O₃@n-Dopped Porous Carbon: A High-Performance Catalyst for Selective Hydrogenation of Nitro Compounds. *ChemCatChem*, **11**, 724-728. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801626>
- [45] Wain, A.J. and Compton, R.G. (2006) Hydrodynamic Cryoelectrochemical ESR: The Reduction of Ortho-Bromonitrobenzene in Acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **587**, 203-212. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.11.009>
- [46] Neukermans, S., Vorobjov, F., Kenis, T., De Wolf, R., Hereijgers, J. and Breugelmans, T. (2020) Electrochemical Reduction of Halogenated Aromatic Compounds at Metal Cathodes in Acetonitrile. *Electrochimica Acta*, **332**, Article ID: 135484. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135484>
- [47] Srivastava, S.K., Yamada, R., Ogino, C. and Kondo, A. (2013) Biogenic Synthesis and Characterization of Gold Nanoparticles by *Escherichia coli* K12 and Its Heterogeneous Catalysis in Degradation of 4-Nitrophenol. *Nanoscale Research Letters*, **8**, Article No. 70. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-8-70>
- [48] Prabhu Charan, K.T., Pothanagandhi, N., Vijayakrishna, K., Sivaramakrishna, A., Mecerreyes, D. and Sreedhar, B. (2014) Poly(Ionic Liquids) as “Smart” Stabilizers for Metal Nanoparticles. *European Polymer Journal*, **60**, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.09.004>
- [49] Layek, K., Kantam, M.L., Shirai, M., Nishio-Hamane, D., Sasaki, T. and Maheswaran, H. (2012) Gold Nanoparticles Stabilized on Nanocrystalline Magnesium Oxide as an Active Catalyst for Reduction of Nitroarenes in Aqueous Medium at Room Temperature. *Green Chemistry*, **14**, 3164-3174. <https://doi.org/10.1039/c2gc35917k>
- [50] Luo, P., Xu, K., Zhang, R., Huang, L., Wang, J., Xing, W., *et al.* (2012) Highly Efficient and Selective Reduction of Nitroarenes with Hydrazine over Supported Rhodium Nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, **2**, 301-304. <https://doi.org/10.1039/c1cy00358e>
- [51] Tian, H., Zhou, J., Li, Y., Wang, Y., Liu, L., Ai, Y., *et al.* (2019) Rh Catalyzed Selective Hydrogenation of Nitroarenes under Mild Conditions: Understanding the Functional Groups Attached to the Nanoparticles. *ChemCatChem*, **11**, 5543-5552. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901491>
- [52] 云瑞瑞, 马婉娇. 铁基催化剂 Fe₂P/C 的设计合成及其温和条件下对硝基化合物的选择性催化加氢性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(3): 61-67.
- [53] Sun, X., Olivos-Suarez, A.I., Osadchii, D., Romero, M.J.V., Kapteijn, F. and Gascon, J. (2018) Single Cobalt Sites in Mesoporous N-Doped Carbon Matrix for Selective Catalytic Hydrogenation of Nitroarenes. *Journal of Catalysis*, **357**, 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.030>
- [54] Xu, X., Li, Y., Gong, Y., Zhang, P., Li, H. and Wang, Y. (2012) Synthesis of Palladium Nanoparticles Supported on Mesoporous N-Doped Carbon and Their Catalytic Ability for Biofuel Upgrade. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 16987-16990. <https://doi.org/10.1021/ja308139s>
- [55] Tian, M., Cui, X., Liang, K., Ma, J. and Dong, Z. (2016) Efficient and Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes by γ -Fe₂O₃ Modified Hollow Mesoporous Carbon Microspheres. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **3**, 1332-1340. <https://doi.org/10.1039/c6qi00246c>
- [56] 曹鹏伟. 氮掺杂碳负载铁、钴催化剂的制备及其催化硝基还原反应[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [57] Sassykova, L.R., Aubakirov, Y.A., Sendilvelan, S., Tashmukhambetova, Z.K., Zhakirova, N.K., Faizullaeva, M.F., *et al.* (2019) Studying the Mechanisms of Nitro Compounds Reduction (A-Review). *Oriental Journal of Chemistry*, **35**, 22-38. <https://doi.org/10.13005/ojc/350103>
- [58] Karwa, S.L. and Rajadhyaksha, R.A. (1988) Selective Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Hydrazobenzene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27**, 21-24. <https://doi.org/10.1021/ie00073a005>
- [59] Ma, X., Zhou, Y., Liu, H., Li, Y. and Jiang, H. (2016) A MOF-Derived Co-CoO@n-Doped Porous Carbon for Efficient Tandem Catalysis: Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro Compounds. *Chemical Communications*, **52**, 7719-7722. <https://doi.org/10.1039/c6cc03149h>
- [60] 盛瑶. 芳硝基化合物还原制芳胺催化剂的研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海大学, 2021.
- [61] Liao, C., Liu, B., Chi, Q. and Zhang, Z. (2018) Nitrogen-Doped Carbon Materials for the Metal-Free Reduction of Nitro Compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 44421-44429. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15300>
- [62] 吕静. 铁、氮掺杂碳材料催化剂及其还原芳香族硝基化合物催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2019.