

## • 研究论文 •

## Pd/C 催化氢化芳香族硝基化合物合成芳胺

王 斐<sup>1,2</sup>, 马宣宣<sup>2,3</sup>, 刘 霞<sup>2,3</sup>, 兰丽娟<sup>1,4</sup>, 徐金光<sup>1</sup>, 夏传海<sup>2</sup>(1. 烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005; 2. 中国科学院 烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003;  
3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 以 5% Pd/C 为催化剂, 芳香族硝基化合物在温和条件(30 °C, H<sub>2</sub>/0.1 MPa) 下还原成芳胺。研究了芳环上的取代基对催化加氢反应的影响。结果表明: 对位取代的芳硝基化合物的加氢反应速率为: H > CH<sub>3</sub> > CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > CF<sub>3</sub> > F > OCH<sub>3</sub>; 间位取代芳硝基化合物加氢反应速率为: H > CH<sub>3</sub> > CF<sub>3</sub> > F > CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > OCH<sub>3</sub> > CN; 邻位取代芳硝基化合物加氢反应速率为: H > CF<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub> > OCH<sub>3</sub> > F > CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > CN。

**关键词:** 取代基; 芳香族硝基化合物; 芳胺; 催化加氢; Pd/C 催化剂; 合成

中图分类号: O625.61; O625.63 文献标识码: A DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2015.07.0594

## Synthesis of Aromatic Amines by Pd/C Catalytic Hydrogenation Aromatic Nitro-compounds

WANG Fei<sup>1,2</sup>, MA Xuan-xuan<sup>2,3</sup>, LIU Xia<sup>2,3</sup>,  
LAN Li-juan<sup>1,4</sup>, XU Jin-guang<sup>1</sup>, XIA Chuan-hai<sup>2</sup>(1. School of Chemical and Chemistry Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;  
2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;  
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. College of Materials  
Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** A series of aromatic amines compounds were synthesized by catalytic hydrogenation, using aromatic nitro-compound as the materials and 5% Pd/C as the catalyst under mild conditions(30 °C, H<sub>2</sub>/0.1 MPa). The effects of substituents of aromatic nitro compounds on the hydrogenation reactivities were investigated. The results showed that the type and position of substituents had a considerable effect on hydrogenation reaction. Hydrogenation rates of para-substituted nitrobenzenes were compared and the following order were observed: H > CH<sub>3</sub> > CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > CF<sub>3</sub> > F > OCH<sub>3</sub>. The reaction rate of meta-substituted nitrobenzenes decreased in the following order: H > CH<sub>3</sub> > CF<sub>3</sub> > F > CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > OCH<sub>3</sub> > CN. The reaction rate of ortho-substituted nitrobenzenes decreased in the following order: H > CF<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub> > OCH<sub>3</sub> > F > CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > CN.

**Keywords:** substituent; aromatic nitro compound; aromatic amine; catalytic hydrogenation; Pd/C catalyst; synthesis

收稿日期: 2014-01-16; 修订日期: 2015-05-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21377162)

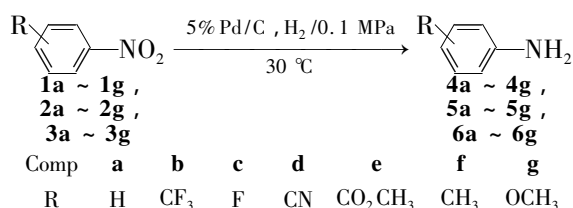
作者简介: 王斐(1989-), 女, 汉族, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要从事硝基化合物催化加氢的研究。E-mail: fresh110@126.com

通信联系人: 夏传海, 研究员, Tel. 0535-2109173, E-mail: chxia@yic.ac.cn; 徐金光, 副教授, E-mail: xujinguang66@126.com

芳胺是有机合成的重要中间体,广泛用于染料、医药、添加剂、表面活性剂以及阻燃剂等产品的合成中<sup>[1-3]</sup>。目前,合成芳胺的方法绝大多数是由芳硝基化合物还原而得<sup>[4]</sup>。工业上主要采用的是金属还原法、硫化碱还原法、水合肼还原法和催化加氢还原法。但由于前三种方法流程长、三废多、产品质量差,且会对环境造成严重的污染而逐渐被淘汰<sup>[5]</sup>。多相催化加氢还原法具有工艺清洁、三废少等优点而倍受关注<sup>[1-3]</sup>。

催化剂和反应溶剂对芳硝基化合物催化加氢制备芳胺的反应速率有非常重要的影响<sup>[6]</sup>。常用的催化剂主要为 Pd, Pt, Ru 等贵金属催化剂和 Fe, Co, Ni, Cu 等过渡金属催化剂<sup>[7]</sup>。研究者<sup>[8]</sup>们对此进行了大量的研究,发现对于硝基还原来说, Pd 催化剂具有极高的活性。而溶剂通常选用对反应物和产物均有较好溶解性的甲醇或乙醇,得到的产物便于通过精馏与溶剂分离。但是,针对取代基对芳硝基化合物催化加氢的影响却鲜有研究。

本文以 5% Pd/C 为催化剂,甲醇为溶剂,芳香硝基化合物[对位硝基苯(1a~1g),间位硝基苯(2a~2f)和邻位硝基苯(3a~3f)]在温和条件(30 °C, H<sub>2</sub>/0.1 MPa)下还原成对应的还原产物芳胺(4a~4g, 5a~5g 和 6a~6g, Scheme 1)。并重点研究了芳环上的取代基对催化加氢反应速率的影响。



Scheme 1

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Thermo Fisher Scientific LCQ Fleet 型液相质谱联用仪(LC-MS); Agilent-1200 型高效液相色谱仪[HPLC-DAD, 固定相: Eclipse XDB-C<sub>18</sub>柱(5 μm, 4.6 × 150 mm); 流动相: V(甲醇):V(水) = 3:2; 流速: 1.0 mL · min<sup>-1</sup>]。

5% Pd/C, 中国 C&P 化工有限公司, 干燥器中密闭保存; 其余所用试剂均为分析纯。

### 1.2 催化加氢还原反应

在反应瓶中加入 1(或 2 或 3) 3.2 mmol, 甲醇 80 mL ( $c = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 通氮气三次, 搅拌下加入 5% Pd/C 20 mg, 于 30 °C 通 H<sub>2</sub> (流速 10 mL · min<sup>-1</sup>) 反应 45 min [每隔一段时间取一定量反应液进行分析测试, 计算反应速率常数( $k$ ), 反应参数( $\rho$ , 描述线性关系的直线斜率)和加氢反应速率(加氢反应速率 = 反应物总量 × 转化率/反应时间)]。芳胺化合物(4~6)的结构通过 HPLC-MS 和标准品对照确认; 转化率利用 HPLC-DAD 对反应液进行定量分析后计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对位取代基对反应的影响

为探讨取代基效应对芳硝基化合物催化加氢的影响, 研究了 1a~1g 在相同条件下的催化加氢速率, 结果见图 1。

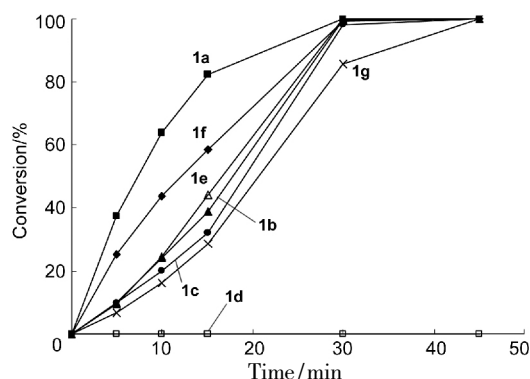


图 1 1a~1g 的催化氢化反应速率\*

Figure 1 Hydrogenation reaction rate of 1a~1g

\* 1 3.2 mmol, 其余反应条件同 1.2

由图 1 可见, 1d 在 Pd/C 催化下不发生加氢反应, 而 1a~1c, 1e~1g 均在 45 min 内完成反应。1a~1g 的反应速率在反应初始阶段最快, 之后反应速率逐渐降低, 这可能是由于反应产物会与反应物发生竞争性吸附等原因。通过 HPLC-DAD 进行定量分析, 从转化率的结果可见, 1a~1g 的催化加氢反应速率为: 1a > 1f > 1e > 1b > 1c > 1g, 即 H > CH<sub>3</sub> > CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > CF<sub>3</sub> > F > OCH<sub>3</sub>。1g 在反应初始 15 min 的平均反应速率最快 (15.5 mmol · min<sup>-1</sup>), 反应 30 min 就实现了 100% 转换。1a 的催化加氢速率快于 1b~1g。当对位取代基为吸电子基团时, 催化加氢反应速率为: CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > CF<sub>3</sub> > F。在反应初始 15 min, 1e 的加氢速率最快, 平均反应速率为 9.5 mmol ·

$\text{min}^{-1}$ , 30 min 内转化率达 99.90%。**1b** 和 **1c** 速率较慢, 分别为  $8.3 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$  和  $6.1 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 30 min 内转化率分别为 99.75% 和 97.95%。当对位取代基为供电子基团时, 催化加氢反应速率为:  $\text{CH}_3 > \text{OCH}_3$ , 在反应初始 15 min, **1f** 的加氢速率最快, 平均反应速率为  $12.5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 30 min 内转化率达 99.40%。**1g** 的加氢速率较慢, 平均反应速率为  $6.1 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 30 min 内转化率为 85.70%。由此说明, 对位取代基对芳硝基化合物的催化加氢有一定的影响, 文中考察的所有对位取代基均不利于反应的进行。

表 1 **1a** ~ **1g** 的催化加氢反应速率常数Table 1 Reaction rate constant of catalytic hydrogenation of **1a** ~ **1g**

Comp	$\sigma$	$k$	$R^2$	$\ln(k/k_0)$
<b>1a</b>	0	0.058 8	0.967 7	0
<b>1b</b>	0.54	0.024 9	0.990 0	-0.859
<b>1c</b>	0.06	0.020 8	0.997 5	-0.742
<b>1d</b>	0.66	-	-	-
<b>1e</b>	0.45	0.027 4	0.968 7	-0.764
<b>1f</b>	-0.17	0.041 2	0.980 3	-0.356
<b>1g</b>	-0.27	0.017 9	0.974 8	-1.189

\*  $k$ : 取代芳硝基化合物催化加氢的反应速率常数;  $k_0$ : 硝基苯催化加氢的反应速率常数;  $\sigma$ : 取代基常数

为了进一步研究对位取代基效应对芳硝基化合物催化加氢的影响, 将 Hammett 取代常数 ( $\sigma$ ) 与对位取代芳硝基化合物催化加氢反应的  $k$  的关系进行了探索, 结果见表 1<sup>[9]</sup>。研究结果表明:  $\ln(k/k_0)$  与  $\sigma$  间呈现出很好的线性关系 (略图), 说明反应受对位取代基影响的灵敏度比较高<sup>[9]</sup>。从表 1 可见, **1d** 不反应, **1c** 由于氟取代基有较大的钝化使反应速率减慢<sup>[10]</sup>。随着吸电子取代基  $\sigma$  的增大  $k$  减小; 随着供电子取代基  $\sigma$  的增大  $k$  变大。由此可知, **1a** ~ **1g** 在 Pd/C 催化下的加氢反应速率确实受到取代基性质的影响。周忠信等<sup>[11]</sup>研究了聚乙烯系强碱性阴离子交换树脂负载的钯催化剂对取代芳硝基类化合物催化加氢的性能, 以乙醇为溶剂, 结果表明反应活化能与  $\sigma$  间呈现线性关系, 取代基的电子性质及空间位置对加氢速率影响很大, 所有取代基均不利于芳硝基化合物催化加氢反应的进行, 这与本文的研究

结果相一致。Nivedita 等<sup>[12]</sup>利用钴酸镍做催化剂, 研究了各种芳硝基化合物的催化加氢反应, 也得到了相一致的结果。这可能是由于硝基化合物吸附到催化剂表面上后, 硝基与催化剂钯形成  $\sigma - \pi$  表面配合物。当苯环上有吸电子基团时, 一方面降低了硝基双键上成键轨道的电子密度, 另一方面也增大了钯电子向  $\text{NO}_2$  反键轨道的反馈倾向, 使其  $\pi^*$  电子密度增大, 因而削弱了  $\text{N} = \text{O}$  双键, 使  $\text{NO}_2$  易于活化, 活化能降低; 当苯环上有供电子基团时,  $\text{NO}_2$  不易活化, 由于供电子效应, 氢化也相当困难, 所以不管是吸电子基团还是供电子基团, 只要有取代基存在, 都会不利于催化加氢反应的进行。Udayakumar 等<sup>[13]</sup>研究了在聚合物负载的钯-咪唑催化剂催化下, 在甲醇/丙酮/乙腈 = 20/5/1 的混合溶剂中, 不同对位取代芳硝基化合物的催化加氢。研究结果发现: 加氢速率  $k$  与  $\sigma$  有线性关系, 并且  $\log k$  随  $\sigma$  的增大而减小。分析得到的结果是供电子基团的存在会提高催化加氢反应的速率, 吸电子基团的存在会降低催化加氢反应的速率, 这与本文得到的结果不同。Udayakumar 等认为供电子基团的存在促进了电子转移并且增加了反应中心在催化剂上的电子密度, 所以提高了催化加氢反应的速率; 相反地, 吸电子基团的存在阻碍了电子转移并且降低了反应中心在催化剂上的电子密度, 所以降低了催化加氢反应的速率。Werner 等<sup>[14]</sup>用金属镍做催化剂, Belousov 等<sup>[15]</sup>用金属铈做催化剂也分别研究了此类催化加氢反应, 但都得到了与 Udayakumar 相反的结论, 即吸电子基团的存在会加快催化反应的进行, 而供电子基团的存在会阻碍反应进行。关于取代基效应对芳硝基化合物的催化加氢反应的影响, 有很多不同的报道, 这可能是由于催化剂体系对催化反应的速率起到了很重要的影响, 也可能是由于溶剂、氢源以及底物分子在催化剂表面的选择性吸附等原因。

## 2.2 间位取代基对反应的影响

通过 HPLC-DAD 进行定量分析 (图 2) 可见, **2a** ~ **2g** 催化加氢反应速率为: **2a** > **2f** > **2b** > **2c** > **2e** > **2g** > **2d**, 即  $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{CF}_3 > \text{F} > \text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{CN}$ 。**2a** 的反应速率比 **2b** ~ **2g** 的反应速率都要快, 表明取代基位于间位时也不利于催化加氢反应的进行。对 **2a** ~ **2g** 而言, 当取代基为吸电子基团时, 催化加氢反应速率为:  $\text{CF}_3 > \text{F} >$

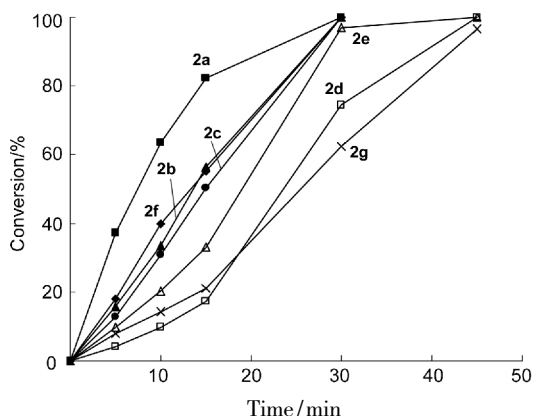


图 2 2a ~ 2g 的催化反应速率\*

Figure 2 Hydrogenation reaction rate of 2a ~ 2g

\* 2.3.2 mmol, 其余同图 1

$\text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{CN}$ 。在反应初始 15 min, **2b** 的加氢速率最快, 平均反应速率为  $12.0 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 30 min 转化率达到 100%。**2c**, **2e** 和 **2d** 的反应速率较慢, 分别为  $10.7 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $7.1 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$  和  $3.7 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 30 min 转化率分别为 99.75%, 97.95% 和 74.50%。这与对位取代的芳硝基化合物催化加氢的规律不同, 说明取代基的位置会对催化加氢反应产生一定的影响。当取代基为供电子基团时, 催化加氢反应速率为:  $\text{CH}_3$  (**2f**)  $>$   $\text{OCH}_3$  (**2g**) 在反应初始 15 min, **2f** 的加氢速率最快, 平均反应速率为  $11.8 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 在 30 min 内, 转化率达到 100%; **2g** 的加氢速率较慢, 平均反应速率为  $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 转化率为 62.40%。

### 2.3 邻位取代基对反应的影响

通过 HPLC-DAD 进行定量分析(图 3)可见,  $\mathbf{3a} > \mathbf{3b} > \mathbf{3f} > \mathbf{3g} > \mathbf{3c} > \mathbf{3e} > \mathbf{3d}$  即  $\text{H} > \text{CF}_3 > \text{CH}_3 >$

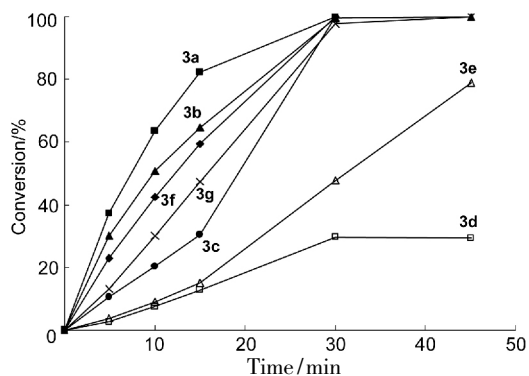


图 3 3a ~ 3g 的催化反应速率\*

Figure 3 Hydrogenation reaction rate of 3a ~ 3g

\* 3.3.2 mmol, 其余同图 1

$\text{OCH}_3 > \text{F} > \text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{CN}$ 。由图 3 可见 **3a** ~ **3g** 的催化加氢反应速率为: **3a** 的反应速率比 **3b** ~ **3g** 快, 这与对位取代和间位取代的芳硝基化合物催化加氢反应的结果相同。对 **3a** ~ **3g** 来说, 当取代基为吸电子基团时, 催化加氢反应速率为:  $\mathbf{3b} > \mathbf{3c} > \mathbf{3e} > \mathbf{3d}$ 。在反应初始 15 min, **3b** 的加氢速率最快, 平均反应速率为  $13.8 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 在 30 min 内, 转化率达到 100%。**3c**, **3e** 和 **3d** 的加氢速率较慢, 分别为  $6.5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$  和  $2.7 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 在 30 min 内, 转化率分别为 100%, 47.85% 和 29.80%, 与间位取代的芳硝基化合物催化加氢的规律相同。当取代基为供电子基团时, 催化加氢反应速率为:  $\text{CH}_3$  (**3f**)  $>$   $\text{OCH}_3$  (**3g**) 在反应初始 15 min, **3f** 的加氢速率最快, 平均反应速率为  $12.7 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 在 30 min 内, 转化率达到 100%; **3g** 的加氢速率较慢, 平均反应速率为  $10.1 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 转化率为 97.60%。

从图 1 ~ 图 3 可以看出, 取代基位于对位、间位和邻位时, 取代芳硝基化合物的催化加氢反应速率均不相同, 这说明相同的取代基位于不同位置时, 对芳硝基化合物催化加氢反应的影响是不同的。不同的取代基位于相同的位置时, 对芳硝基化合物催化加氢反应的影响也是不同的。对于吸电子基团, 对位取代的芳硝基化合物催化加氢反应速率为:  $\text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{CF}_3 > \text{F}$ , 且对氟基硝基苯不发生催化加氢反应。间位和邻位取代的芳硝基化合物催化加氢反应速率相同, 即:  $\text{CF}_3 > \text{F} > \text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{CN}$ 。与对位取代的芳硝基化合物催化加氢的规律不同, 这可能是由于取代基不同的诱导效应、共轭效应和空间效应等原因引起的。对于供电子基团, 对位、间位和邻位取代的芳硝基化合物催化加氢反应速率都相同, 即:  $\text{CH}_3 > \text{OCH}_3$ 。

### 3 结论

(1) 取代基效应对芳硝基化合物的催化加氢有很重要的影响, 取代基的存在使芳硝基化合物催化加氢的速率减慢, 不利于催化加氢反应的进行。

(2) 不同位置取代基的催化加氢反应速率不同。对位取代的芳硝基化合物的加氢反应速率为:  $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{CF}_3 > \text{F} > \text{OCH}_3$ ; 间位取代芳硝基化合物加氢反应速率为:  $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{CF}_3 > \text{F} >$

$\text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{CN}$ ; 邻位取代芳硝基化合物加氢反应速率为:  $\text{H} > \text{CF}_3 > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{F} > \text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{CN}$ 。

(3) 取代基位于对位时,吸电子基团和供电子基团对芳硝基化合物的催化加氢反应有不同的影响,Hammett 取代常数  $\sigma$  与对位取代芳硝基化合物催化加氢反应的反应速率常数  $k$  有一定的线性关系。即随着吸电子取代基 Hammett 取代常数  $\sigma$  的增大,反应速率常数  $k$  减小(不包括对氟硝基苯和对氯硝基苯);随着供电子取代基 Hammett 取代常数  $\sigma$  的增大,反应速率常数  $k$  变大。

(4) 芳硝基化合物催化加氢的反应速率不仅与取代基的位置、取代基的性质有关,还与其他因素有关,如底物在催化剂表面的选择性吸附等,具体规律和原因需要进一步的研究。

### 参考文献

- [1] Gurrane A, Corma A, García H. Gold-catalyzed synthesis of aromatic azo compounds from anilines and nitroaromatics [J]. *Science* 2008, **322**(5908): 1661–1664.
- [2] Corma A, Serna P. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts [J]. *Science* 2006, **313**(5785): 332–334.
- [3] Cárdenas-Lizana F, Lamey D, Gómez-Quero S, *et al.* Selective three-phase hydrogenation of aromatic nitro-compounds over  $\beta$ -molybdenum nitride [J]. *Catal Today* 2011, **173**(1): 53–61.
- [4] Rodríguez P, Simescu-Lazar F, Meille V, *et al.* Carbon-coated structured supports. Preparation and use for nitrobenzene hydrogenation [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, **427**: 66–72.
- [5] Chen Y Y, Qiu J S, Wang X K, *et al.* Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds [J]. *J Catal* 2006, **242**(1): 227–230.
- [6] 刘自力, 黄旋燕, 代倩雯. 硝基苯在 Ni-Mo-P-DG 非晶态催化剂上选择性加氢合成苯胺 [J]. *精细化工*, 2014, **31**(6): 722–726, 732.
- [7] Ghanem M A, Kocak I, Al-Mayouf A, *et al.* Solid phase modification of carbon nanotubes with anthraquinone and nitrobenzene functional groups [J]. *Electrochem Commun* 2013, **34**: 258–262.
- [8] 郭方, 吕连海. 氯代硝基苯催化加氢制备氯代苯胺的研究进展 [J]. *化工进展* 2007, **26**(1): 1–6.
- [9] Hansch C, Leo A, Taft R W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters [J]. *Chem Rev*, 1991, **91**(2): 165–195.
- [10] Janiak T, Okal J. Effectiveness and stability of commercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes [J]. *Appl Catal B: Environ* 2009, **92**(3): 384–392.
- [11] 周忠信, 张曼征. 钯/阴离子交换树脂对硝基化合物催化加氢的取代基效应 [J]. *分子催化*, 1989, **3**(1): 36–40.
- [12] Nivedita S C, Manohar R S. Nitro compounds reduction via hydride transfer using mesoporous mixed oxide catalyst [J]. *J Mol Catal A: Chem* 2007, **261**(2): 232–241.
- [13] Udayakumar V, Alexander S, Gayathri V, *et al.* Study on the influence of substituents upon the hydrogenation of nitrobenzene using a polymer-supported palladium-imidazole complex catalyst [J]. *React Kinet Mech Cat* 2011, **103**(2): 341–352.
- [14] Werner J. Amination by reduction [J]. *Ind Eng Chem*, 1982, **44**(9): 1980–1982.
- [15] Belousov V M, Palchevskaya T A, Bogutskaya L V, *et al.* Properties of homogeneous and heterogeneous rhenium catalysis in the hydrogenation of nitro compounds [J]. *J Mol Catal*, 1990, **60**(2): 165–172.