文章编号: 1001-3555(2017)05-0419-09

氮掺杂纳米管包覆金属钴催化苯甲醇和 苯胺一步 N-烷基化反应

李金磊^{1,2},孟岩³,王嘉¹,李福伟^{1,*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室,甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学,北京 100049; 3. 兰州大学 核科学与技术学院,甘肃 兰州 730000)

摘要:通过直接热解三聚氰胺、硝酸钴和葡萄糖混合物制备氮掺杂碳纳米管包覆金属钴催化剂(Co@NCNT). Co@NCNT具有较大的比表面积、均匀的氮分布以及包覆结构.在苯甲醇和苯胺一步法 N-烷基化反应中 Co@ NCNT具有较高的催化活性,且循环4次反应活性没有明显的变化.控制实验和中毒实验表明金属 Co和N对催化 活性起着重要的作用,同时金属 Co是中间产物 N-苄叉苯胺加氢的主要活性位.

关键词:氮掺杂碳纳米管;金属钴;N-烷基化;毒化实验;活性位

中图分类号: 0643.3 文献标志码: A

N-烷基化胺类化合物是一类重要的化工原料, 广泛应用于医药、农药、日用精细化学品、染料、 活性剂等众多领域,是有机合成化学领域的一个非 常重要的反应.传统的N-烷基化胺类化合物的合成 主要是通过胺与氯代烃反应获得,该方法的反应过 程中产生大量的无机废物,造成严重的环境问题. 近年来,醇作为绿色烷基化试剂受到了研究人员的 密切关注.因为醇廉价易得,没有毒性,且和胺反 应生成烷基化胺类化合物时只有水为唯一的副产物 生成,原子经济性非常好,因此通过醇作为烷基化 试剂的N-烷基化胺类化合物是环境友好的合成路 线.目前已经有许多高效的均相催化剂体系用于醇 胺的 N-烷基化反应,如金属盐和 Ir^[1]、Ru^[2]、Fe^[3]、Co^[4]和 Mn^[5]等配合物,但是该类催化体系 一般需要稳定剂、当量的碱,以及存在催化剂不能 回收利用的问题.多相催化体系同均相催化体系相 比,具有成本低、较低的反应条件局限性,同时还 具有易于分离回收、储存方便、易于再生和寿命长 等优势.目前为止,已经报道用于醇胺 N-烷基化反 应的多相催化剂有 Pd/MgO^[6]、Ag/Mo^[7]、Au/ TiO₂^[8]等.但是,贵金属催化剂资源有限价格昂贵, 同时大部分催化剂需要苛刻的反应条件,因此开发 高效、稳定的非贵金属催化剂用于醇胺的 N-烷基化 反应是十分必要的.





氮掺杂碳材料负载非贵金属催化剂目前已经广 泛的应用于有机化学品的合成,如氧化脱氢^[9-11]、 催化加氢^[12]以及电化学反应^[13-14]中.但是目前还 没有关于氮掺杂碳材料负载非贵金属催化剂用于苯 甲醇和苯胺的 N-烷基化反应.因此,我们采用氮掺 杂碳纳米管包覆的非贵金属钴催化剂用于苯甲醇和

收稿日期: 2017-07-03;修回日期: 2017-08-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (21373246, 21503242, 21773271)(National Natural Science Foundation of China (21373246, 21503242, 21773271)). 作者简介: 李金磊(1988-), 男,博士生,研究方向:多相催化(Li Jin-lei(1988-), male, PhD candidates, research area: heterogeneous catalysis). * 通讯联系人, 李福伟, fuweili@ licp. cas. cn 苯胺的 N-烷基化反应,并对影响催化反应活性的反应条件以及催化剂的制备条件进行详细的研究,同时对催化剂的活性位进行初步的探索.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂的制备是通过简单的热解三聚氰胺、硝酸钴和葡萄糖的混合物得到的.具体的制备过程如下:将9.23gCo(NO₃)₂·6H₂O,1g葡萄糖和40g 三聚氰胺在氮气气氛下进行热解.先将混合物在 240 min 加热到 600 ℃,并保留 120 min.然后将反 应温度升高到 800 ℃,并再次保留 120 min,然后降 至室温.得到的黑色粉末标记为 Co@ NCNT.为了 进行对比,在不加三聚氰胺或硝酸钴的条件下分别 制备了碳负载金属 Co 和氮掺杂碳催化剂,分别标 记为 Co@ C 和 NC.

1.2 催化剂表征

XRD 测试在 PANalyticalX'Per Pro 多功能型 X-射线衍射仪上进行,射线源为 Cu Kα (0.150 46 nm),采用 Ni 网滤波. 测试时管电压和管电流分别 为40 kV 和40 mA, 扫描速率为5° min⁻¹, 角度分辨 率为0.02°. 扫描范围 2θ 范围为 10°~80°. 催化剂 的 TEM 测试在 FEI F20 型透射电子显微镜上进行. 测试时,取少量样品在无水乙醇溶液中超声分散均 匀,然后将样品浆液滴到微栅上,待溶剂挥发后进 行检测.采用X射线光电子能谱仪(XPS)分析样品 的表面元素组成和价态. 所测得的结合能值均以 C1s结合能284.8 eV作内标进行荷电效应校正. 采用 XPS Peaks 4.1 软件对 XPS 谱图进行解析.氮 气吸脱附是在-196 ℃的条件下通过 ASAP2020 麦 克物理吸附仪进行测试. 在测试前, 样品需要在 200 ℃进行脱气 4 h. 材料的比表面积是相对压力 在 0.05~0.3 时通过 BET 方法计算所得;单点孔容 是根据吸附曲线相对压力为0.990时计算所得.

1.3 催化性能测试

催化剂的催化性能测试是在装有磁子的 50 mL 施耐克瓶中进行的.具体的反应过程:将一定量的 苯胺、苯甲醇、0.2 当量的 KOtBu(0.2 eq)、催化剂 Co@ NCNT-800(10 mg)和 100 mg 正十二烷(内标) 依次加入施耐克反应瓶中,最后加入 2 mL 甲苯作 为反应溶剂.将反应瓶用 N₂ 置换 3 次,然后旋紧反 应瓶塞,将其置于一定的反应温度中,待反应一定 时间后,将反应瓶取出,自然降温至室温.然后在 通风橱中将 N₂ 释放,再次加入 2 mL 甲苯,然后将 催化剂和反应液通过磁性分离.反应液用气质联用 仪(GC-MS, Agilent 7890A/5975C)和气相色谱 GC (Agilent 7890A)分别进行产物的定性和定量分析. KSCN 毒化实验:除了需要添加 16 当量的 KSCN 外,其它反应条件同催化性能测试的反应条件一 致.热过滤实验:标准反应条件下,待反应 6 h 后, 将催化剂过滤后,重新充入氮气,继续反应,待反 应到一定时间后,停止反应,将反应液用气相色谱 进行分析.

催化剂的循环使用性研究按照如下反应条件进行:将1 mmol 苯胺(BA),3 mmol 苯甲醇,0.2 eq KOtBu,15 mg Co@ NCNT 和100 mg 内标正十二烷 先后加入反应瓶中,然后将2 mL 甲苯加入反应瓶 中,在氮气气氛下于150 ℃搅拌反应16 h.待反应 结束后,将催化剂用磁性分离的方法从反应液中分 离,澄清的反应液进行测试分析,并将分离得到的 催化剂用水和乙醇进行冲洗,冲洗5 次后,将催化 剂置于真空干燥箱中60 ℃干燥12 h,然后将干燥 后的催化剂进行下一次循环反应.

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备与表征

Co@ NCNT 催化剂是在氮气气氛下通过简单直接热解金属钴盐、三聚氰胺和葡萄糖的混合物的方法制备的,具体过程如图2所示. 三聚氰胺在热解过程中生成 C₃N₄,然后随着温度的升高,三聚氰胺开始分解,同时硝酸钴在热解的过程中被生成的碳





还原,而还原后的金属钴作为碳纳米管的催化剂促 进碳纳米管的生成,最终得到氮掺杂碳纳米管包覆 的金属钴催化剂 Co@ NCNT. 首先通过透射电镜对催化剂的形貌和微观结构 进行了表征,结果如图3所示.从图3a中可以看到 催化剂呈现均匀的竹节状,金属钴纳米颗粒被包覆





在竹节状的碳纳米管中. 仔细观察 Co@ NCNT 的高 分分辨 HRTEM(图 3b),但是仍然没有发现金属钴 的晶格条纹,这说明石墨化碳壳很好的包覆着金属 钴. 而这一包覆结构能够很好的保护金属钴纳米颗 粒,阻止其在反应过程中发生流失或团聚而降低催 化活性. 这对于多相催化剂的结构稳定性和催化活 性的保持具有十分重要的意义. 随后,对 Co@ NCNT 催化剂进行了元素分布分析,结果如图 3d 所 示. 从图 3d 中可以明显的看到 C、N、O 和 Co 均匀 的分布在整个 NCNT 中. 这表明通过直接热解法成 功的制备了氮掺杂碳纳米管包覆的金属钴催化剂.

为了研究催化剂 Co@ NCNT 的物相组成,采用 粉末衍射(XRD)对其进行了检测和分析,结果如图 4a 所示. 从图 4a 中可以明显看到在 2*θ*=26.6°处有 一个较宽的衍射峰,而 42.2°附近的衍射峰则较弱, 它们分别归属于(002)和(100)晶面的石墨特征衍 射峰. 除此之外,还可以看到位于 44.2°,51.5°, 和 75.8°处 3 个较强的衍射峰,经与 PDF 卡片比对 分析,发现他们分别归属于(111),(200),(220) 晶面的立方结构的金属钴特征峰(PDF#15-0806). 此外,在31.3°和36.9°处存在较为不明显的衍射 峰,经分析它们归属于(220)和(311)晶面 Co₃O₄ 的特征峰(PDF#42-1467). 这说明 Co@ NCNT 催化 剂中的钴物种主要为金属态的钴,而 Co₃O₄ 或 CoO 的含量很少. 接着对 Co@ NCNT 进行了 N, 吸脱附 表征,结果如图 4b 所示.从图 4b 中可以看出吸脱 附曲线呈现Ⅰ和Ⅳ型的混合结构,表明 Co@ NCNT 具有微孔和介孔结构.为了研究催化剂的元素组 成,采用 XPS 对 Co@ NCNT 的元素组成进行了表 征. 从图 4c 全谱中可以看到 Co@ NCNT 样品中存 在C、N、O、Co四种元素,这和透射电镜的 mapping 分析结果是一致的. 氮物种对催化性能有显著 的影响,因此又对 N 1s 高分辨谱图进行氮物种的 分析(图 4d 所示). 分析结果表明 Co@ NCNT 中主 要存在着两种氮物种: pyridinic N 和 graphitic N 两 种氮物种[15].根据文献报道这两种氮物种对催化



图 4 Co@ NCNT 催化剂的(a) XRD, (b) N2 吸脱附曲线, 和 (c, d) XPS 光谱表征

Fig. 4 Characterization of (a) XRD patterns, (b) N_2 adsorption-desorption isotherm, (c and d) XPS spectra of Co@ NCNT

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Mesoporous $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
 Co@ NCNT	261	0.402	218
Co@ C	17	0.045	16
NC	560	1.727	470
NCNT	105	0.268	102
AC	1 522	1.124	1 349

表1催化剂比表面积和孔体积 Table 1 Surface area and pore volume of various catalysts

性能提高起着至关重要的作用^[16-19],这为 Co@ NCNT 成为高活性的催化剂提供了可能.

采用 BET 的方法计算了催化剂的比表面积,在 没有金属情况下得到的 NC 具有较高的比表面积 (560 m² · g⁻¹),而当在制备过程中只有金属和葡 萄糖而没有三聚氰胺时,得到的 Co@ C 催化剂仅有 (17 m² · g⁻¹),而当 3 者均有时得到的 Co@ NCNT 催化剂的比表面积同 Co@ C 相比有较大的提高 (261 m² · g⁻¹).这是由于三聚氰胺在热解过程中 首先生成层状的 C₃N₄,然后随着热解温度的升高 C₃N₄ 会逐渐的分解,在 750 ℃以上完全分解^[20-21], 这也是 Co@ NCNT 和 NC 同 Co@ C 相比具有较高比 表面积的原因.

2.2 催化性能测试

首先考察了不同催化剂的催化性能,结果如表 2 所示. 从表 2 中可以看出, Co@ NCNT 催化剂在 150 ℃, 24 h 反应条件下, 苯胺的转化率为 55%, 选择性为 39% (entry 1), 而空白实验仅有 7% 的转 化率和 71% 的选择性(entry 2), 这表明催化剂对于 苯甲醇和苯胺的 N-烷基化反应是必不可少. 然后测 试了两个对照催化剂 Co@ C 和 NC 的催化活性 (entries 3和 4),发现它们的转化率明显低于 Co@ NCNT. 这表明金属钴和 N 对催化性能均起着重要 的 作用. 同时还测试了 NCNT 和 AC 的催化活性,

表2不同催化剂的性能测试

Table 2 Catalytic performance of different catalysts

	OH + NH ₂	catalyst 0.2 eq KOtBu, ulene, 150 °C, 24 h	
Entry	Catalyst	Conversion/($\%$) ^a	Selectivity /($\%$) a
1	Co@ NCNT	55	71
2	blank	7	71
3	Co@ C	32	84
4	NC	35	88
5	NCNT	36	88
6	AC	14	64

a. Reaction conditions: Aniline 1 mmol, Benzyl alcohol 1 mmol, catalyst 10 mg, 0.2 eq KOtBu, 2 mL toluene, 150 °C, 24 h. Conversion and yield was based on GC using dodecane as the internal standard.

发现 NCNT 的催化活性与 NC 的催化活性较为接近 (转化率36%,选择性88%),而 AC 时仅有14%的 转化率和64%的选择性.进一步证明了金属钴和氮 掺杂均对苯甲醇和苯胺的 N-烷基化反应的催化活 性起着十分重要的作用.

以 Co@ NCNT 为催化剂,考察不同反应条件对 催化性能的影响,结果如表 3 所示.在已报道的醇 胺N-烷基化反应中需要碱的存在促进反应的进行,

 $\langle \rangle$

表 3 Co@ NCNT 催化苯甲醇和苯胺 N-烷基化反应影响因素考察

Table 3 Optimal reaction condition of N-alkylation of aniline with benzyl alcohol over Co@ NCNT

		ОН Г		Co@NCNT		
		+		x mol KOtBu, solvent, 150 °C, 24 h	N V H	
Entry	BN/mmol	BA/mmol	Base	Solvent	Conversion/($\%$) ^a	Selectivity/($\%$) ^a
1	1	1	0	Toluene	7	5
2	1	1	0.1	Toluene	31	39
3	1	1	0.2	Toluene	55	71
4	1	1	0.5	Toluene	59	69
5	1	1	0.2	THF	9	33
6	1	1	0.2	dioxane	39	77
7	1	1	0.2	<i>p</i> -xylene	35	43
8	1	2	0.2	Toluene	90	84
9	1	3	0.2	Toluene	97	88
10	2	1	0.2	Toluene	30	40
11 ^b	1	3	0.2	Toluene	22	27
12°	1	3	0.2	Toluene	47	49
13 ^d	1	3	0.2	Toluene	99	90
15 ^e	1	3	0.2	Toluene	98	93
16 ^f	1	3	0.2	Toluene	99	89

a. Reaction conditions: Aniline 1 mmol, Benzyl alcohol 1 mmol, catalyst 10 mg, x eq KOtBu, 2 mL toluene, 150 °C, 24 h. Conversion and yield was based on GC using dodecane as the internal standard; b. 130 °C; c. 140 °C; d. 160 °C; e. 15 mg; f. 20 mg.

且大部分为当量或过量的碱.因此,首先考察碱的 用量对催化性能的影响. 当不加碱时, 转化率仅有 7%, 而当碱的用量从 0.1 eq 增加到 0.2 eq 时, 转 化率从 31% 增加到 55% 且选择性由 39% 增加到 71%,这说明在该催化体系中,碱的用量也对催化 性能起着非常重要作用. 溶剂对催化活性也有显著 的影响,当甲苯作为溶剂时无论是转化率还是选择 性(entry 3)均高于对二甲苯和二氧六环(entries 6 和7),而THF 溶剂中的活性最差(entry 5),因此 以甲苯为溶剂考察其它反应条件对催化活性的影 响. 接着考察了不同反应物比例对催化性能的影 响,发现随着反应物(苯胺:苯甲醇)比例的增加催 化活性从 55% 增加到 97%,选择性也从 71% 增加 到88% (entries 3, 8 和 9). 而当反应物苯甲醇:苯 胺为2:1时,催化剂则表现出较低的催化性能(转 化率 30% 和选择性 40%, entry 10). 反应温度对催 化性能也有显著的影响,最后考察了不同反应温度 对催化性能的影响,从表3中可以看出当反应温度 为130℃时(entry 11),转化率仅有22%,然后随 着反应温度升高到150℃(entry 9),转化率从22% 升高到97%,且选择性也从27%升高到88%,这 可能是由于温度的升高,促进了由中间产物亚胺到 N-烷基化产物的转化,提高了产物的选择性.而当 温度升高到160℃时,转化率和选择性几乎没有明 显的变化(entry 13).因此选择150℃作为最佳反 应温度进行后续的研究.最后还考察了催化剂用量 对催化性能的影响,当催化剂用量从10 mg增加到 15 mg时,转化率没有明显的变化,而选择性则由 88%升高到了93%,而当催化剂用量继续增加时, 无论是转化率还是选择性均没有继续增加.因此, 选择15 mg作为最佳的催化剂用量进行后续研究.

为了研究反应过程中反应物和产物随时间的变 化,在150℃,催化剂用量为15 mg,苯胺:苯甲 醇=1:3的反应条件下进行了时间分辨研究,结果 如图5a所示.从图5a中可以看出,苯胺的转化率 随着反应时间的延长逐渐增大.产物N-苄基苯胺的





产率在前 12 h 的反应时间内低于中间产物 N-苄叉 苯胺的产率,而当反应时间继续延长,中间产物 N-苄叉苯胺开始逐渐降低,目标产物 N-苄基苯胺的产 率逐渐增大,在 24 h 达到 91%.为了检测催化剂是 否是真正的多相催化剂,在反应时间为 8 h 时停止 反应,将催化剂通过磁性分离后,滤液继续进行反 应.当延长反应时间至 12 和 16 h,反应物的转化率 几乎不发生变化,这表明催化剂 Co@ NCNT 是真正 的多相催化剂.

由于 SCN⁻同金属离子能够形成稳定的配合物, 从而阻碍金属催化反应过程,这能够对研究催化剂 中金属的作用提供了一定的信息^[22-23].因此,为了 进一步考察 Co 的作用,以 Co@ NCNT 为催化剂、 KSCN 为毒化试剂进行中毒实验,研究结果如图 6 所示.从图 6 中可以明显的看出在没有加入 KSCN 时,苯胺(aniline)在 Co@ NCNT 催化剂作用下转化 率达到了 98%, N-苄基苯胺(N-Phenylbenzylamine) 的产率为 91%,而中间产物 N-苄叉苯胺(N-Benzylideneaniline)的产率仅有 7%.而当反应体系 中加入 KSCN 后,在相同的反应条件下仅得到 49% 的苯胺转化率和 5% 的目标产物 N-苄基苯胺的产 率,大部分产物为未加氢的中间产物N-苄叉苯胺



图 6 Co@ NCNT 催化苯胺和苯甲醇 N-烷基化 反应的毒化实验 Fig. 6 Poisoning tests of N-alkylation of aniline with benzyl alcohol over Co@ NCNT

(产率为44%).因此,可以认为金属钴对于中间产物的加氢起着至关重要的作用.

根据上述实验结果我们提出了可能的反应机 理,如图7所示.首先苯甲醇在碱和 Co@ NCNT 的 作用下发生脱氢反应生成苯甲醛,苯甲醛同苯胺反 应生成 N-苄叉苯胺中间体,而苯甲醇脱除的氢在催 化剂作用下对中间体 N-苄叉苯胺进行还原,从而得



以他に単 Fig. 7 N-alkylation reaction mechanism of aniline with benzyl alcohol over Co@ NCNT

到 N-苄基苯胺. 在该反应过程中,金属钴主要起对 中间体 N-苄叉苯胺进行加氢的作用,而对中间体 N-苄叉苯胺的加氢进一步促进苯甲醇的脱氢,从而 提高苯胺的转化率.

由于催化剂具有磁性,可以很容易的通过磁性 分离的手段对催化剂进行回收再利用,如图 8a 所 示.为了考察催化剂的稳定性,在选择性没有达到



图 8 Co@ NCNT 催化剂的(a) 磁性分离和 (b) 循环稳定性测试 Fig. 8 (a) Magnetic separation and recycle tests of Co@ NCNT catalyst

最大值的时候停止反应,对催化剂回收并进行了循环实验,结果如图 8b 所示. 从图 8b 中可以发现催化剂 Co@ NCNT 在循环 4 次后转化率和选择性均没有明显的变化,这说明 Co@ NCNT 催化剂具有较好的稳定性.

对循环后的催化剂进行了 XRD 和 TEM 表征,

结果如图 9 所示. 从图中 9a 的 XRD 谱图中可以明显看到循环使用前后催化剂的结构没有发生明显变化,几乎保持了使用前催化剂的结构. 同时还对催化剂进行了 TEM 表征,结果如图 9b 所示. 可以发现循环后催化剂的形貌也没有发生明显变化. 这均说明 Co@ NCNT 催化剂具有较好的稳定性.



图 9 循环使用后 Co@ NCNT 催化剂的 XRD 和 TEM 表征 Fig. 9 Characterization of (a) XRD and (b) TEM of used Co@ NCNT catalysts

3 结论

通过直接热解三聚氰胺、葡萄糖和硝酸钴混合物制备了 Co@ NCNT 催化剂,催化剂具有较高的比表面积和介孔结构,TEM 和 XPS 表征表明催化剂中的 Co、C、N、O 元素均匀分布,且主要以吡啶氮和石墨化氮为主.Co@ NCNT 在苯甲醇和苯胺一步 N-烷基化反应中产率能够达到 91%,且循环使用 4次活性没有明显的变化.控制实验和 KSCN 毒化实验表明金属 Co 和 N 对提高催化活性起着重要作用,且金属钴是反应中间产物 N-苄叉苯胺的加氢的活性位.这为设计和开发高效 N-烷基化催化剂以及氮掺杂碳负载金属催化剂的应用提供了基础.

参考文献:

- [1] Liu P, Liang R, Lu L, et al. Use of a cyclometalated iridium(III) complex containing a N ∧ C ∧ N-coordinating terdentate ligand as a catalyst for the α-alkylation of ketones and N-alkylation of amines with alcohols[J]. J Org Chem, 2017, 82(4): 1943–1950.
- [2] Celaje J J A, Zhang X, Zhang F, et al. A base and solvent-free ruthenium-catalyzed alkylation of amines [J]. ACS Catal, 2017, 7(2): 1136-1142.
- [3] Yan T, Feringa B L, Barta K. Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols [J]. Nat Commun, 2014, 5: 5602.
- [4] Mastalir M, Tomsu G, Pittenauer E, et al. Co(II) PCP pincer complexes as catalysts for the alkylation of aromatic amines with primary alcohols [J]. Org Lett, 2016, 18 (14): 3462-3465.
- [5] Elangovan S, Neumann J, Sortais J B, et al. Efficient

and selective N-alkylation of amines with alcohols catalysed by manganese pincer complexes[J]. *Nat Commun*, 2016, **7**: 12641.

- [6] Corma A, Ródenas T, Sabater M J. A bifunctional Pd/ MgO solid catalyst for the one-pot selective N-monoalkylation of amines with alcohols[J]. Chem Eur J, 2010, 16 (1): 254-260.
- [7] Cui X, Zhang Y, Shi F, et al. Organic ligand-free alkylation of amines, carboxamides, sulfonamides, and ketones by using alcohols catalyzed by heterogeneous Ag/Mo oxides[J]. Chem Eur J, 2011, 17(3): 1021-1028.
- [8] He L, Lou X B, Ni J, et al. One-pot N-alkylation of amine with alcohols using Au/TiO₂-VS [J]. Synfacts, 2011, 2011(03): 0346-0346.
- [9] He L, Weniger F, Neumann H, et al. Synthesis, characterization, and application of metal nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon: Catalysis beyond electrochemistry [J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55 (41): 12582-12594.
- [10] Zhang L, Wang A, Wang W, et al. Co-N-C catalyst for C-C coupling reactions: On the catalytic performance and active sites [J]. ACS Catal, 2015, 5(11): 6563-6572.
- [11] Pang Shao-feng(庞少峰), Yuan Hang-kong(袁航空), Wu Ya-juan(吴亚娟), et al. Co@N-graphene/C catalyzed oxidative amination of toluene derivatives(Co@N-石墨烯/C催化甲苯衍生物氧化胺化研究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2017, 31(2): 105-120.
- [12] Zhang F, Zhao C, Chen S, et al. In situ mosaic strategy generated Co-based N-doped mesoporous carbon for highly selective hydrogenation of nitroaromatics[J]. J Catal, 2017, 348: 212–222.
- [13] Liang H W, Wei W, Wu Z S, et al. Mesoporous metal-

nitrogen-doped carbon electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(43): 16002-16005.

- [14] Yang Jian(杨 建), Niu Li-hong(牛丽红), Zhang Zhijun(张治军). Study electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction of dopamine derived transition metal-nitrogen codoped carbon nanotube(多巴胺为前驱 体过渡金属与 N 共同掺杂的碳纳米管催化剂 ORR 性能研究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2016, 30(5): 409-419.
- [15] Li J, Li Z, Tong J, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon sphere with short channel as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction[J]. RSC Adv, 2015, 5(86): 70010-70016.
- [16] Wei Z, Chen Y, Wang J, et al. Cobalt encapsulated in N-doped graphene layers: An efficient and stable catalyst for hydrogenation of quinoline compounds [J]. ACS Catal, 2016, 6(9): 5816-5822.
- [17] Wei Z, Wang J, Mao S, et al. In situ-generated Co⁰-Co₃O₄/N-doped carbon nanotubes hybrids as efficient and chemoselective catalysts for hydrogenation of nitroarenes[J]. ACS Catal, 2015, 5(8): 4783-4789.
- [18] Li Z L, Liu J H, Xia, C G, et al. Nitrogen-functiona-

lized ordered mesoporous carbons as multifunctional supports of ultrasmall Pd nanoparticles for hydrogenation of phenol[J]. ACS Catal, 2013, 3(11): 2440–2448.

- [19] Li Z, Li J, Liu J, et al. Palladium nanoparticles supported on nitrogen-functionalized active carbon: A stable and highly efficient catalyst for the selective hydrogenation of nitroarenes[J]. Chem Cat Chem, 2014, 6(5): 1333-1339.
- [20] Su H, Zhang K X, Zhang B, et al. Activating cobalt nanoparticles via the mott-schottky effect in nitrogen-rich carbon shells for base-free aerobic oxidation of alcohols to esters[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(2): 811–818.
- [21] Li X H, Kurasch S, Kaiser U, et al. Synthesis of monolayer-patched graphene from glucose [J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(38): 9689–9692.
- [22] Yang C, Fu L, Zhu R, et al. Influence of cobalt species on the catalytic performance of Co-N-C/SiO₂ for ethylbenzene oxidation[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18 (6): 4635-4642.
- [23] Jiang W J, Gu L, Li L, et al. Understanding the high activity of Fe-N-C electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe₃C nanoparticles boost the activity of Fe-N(x)
 [J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(10): 3570-3578.

Nitrogen-doped Carbon Nanotube Encapsulated Cobalt Catalytic N-alkylation of Benzyl alcohol with Aniline

LI Jin-lei^{1,2}, MENG Yan³, WANG Jia¹, LI Fu-wei^{1,*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of

Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Institute of nuclear science and technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Nitrogen doped carbon nanotube encapsulated cobalt (Co@ NCNT) catalysts were prepared by direct pyrolysis the complex of melamine, cobalt nitrate and glucose. Co@ NCNT possesses high surface area, homogeneous nitrogen dispersion and encapsulation structure. Co@ NCNT shows efficient catalytic performance in the reaction of N-alkylation of aniline with benzyl alcohol, and the catalyst could reuse four times without obviously decrease in catalytic performance. Control experiments demonstrate that the cobalt and nitrogen played an important role in the catalytic performance, and poisoning tests illustrate that Cobalt was the active sites for hydrogenation of the intermediate N-benzylideneaniline.

Key words: nitrogen-doped carbon nanotube; metallic cobalt; N-alkylation; poisoning tests; active sites