文章编号: 1001-3555(2015)04-0315-08

以类水滑石 CuZnAl 为前驱体制备的催化剂对 C—N 交叉偶联反应的性能研究

张颜萍, 贾美林*, 包永胜, 王　奖, 照日格图
(内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古自治区绿色催化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要: 以类水滑石 CuZnAl 为前驱体, 经 600 ℃焙烧制备了一系列不同 Cu/Zn/Al 摩尔比的催化剂. 对催化剂进行了 XRD、BET、AAS 及 XPS 等表征, 并测定了该催化剂催化碘苯与咪唑 C—N 交叉偶联合成 1-苯基咪唑的催化性能. 结果表明, 当 Cu/Zn/Al 摩尔比为 2∶1∶1 时, 其活性组分 Cu 分散均匀且催化性能达到最佳. 在 130 ℃空气气氛中, KOH 存在的条件下, 反应 24 h, 1-苯基咪唑的产率可达到 85.8%, 实现了 C—N 偶联反应在多相催化体系中进行. 催化剂可回收不产生环境污染, 经 5 次重复使用其催化性能下降不明显.

关键字: 类水滑石; 催化剂; C—N 交叉偶联; 1-苯基咪唑
中图分类号: O643.32　　**文献标志码:** A

有机含氮杂环芳烃化合物是一类非常重要的化合物, 广泛存在于具有生理活性的天然和非天然产物、抗菌、抗病毒的药物及诸多材料中[1-2]. 因此, 芳香 C—N 键形成反应的研究一直受到广大研究者的广泛重视. 过渡金属催化的 Ullmann 偶联反应是有机化学中形成 C—N 键的重要手段. 金属 Pd、Cu 在此类均相反应体系中表现出良好的催化活性, 但这类催化剂具有以下不足之处, 如: 催化剂价格昂贵或不易制备, 需要使用有机配体, 这些配体虽然能增加铜盐的溶解性减少铜盐的聚集[3], 但大多数的配体不稳定, 且有较强的毒性, 催化剂难以回收再利用. 传统的 Ullmann 偶联反应还需要使用过量的铜粉, 反应温度通常高达 200 ℃, 需要在 N_2 气氛中进行, 反应条件剧烈, 导致反应的后续处理困难, 反应产物复杂, 反应的产率也不高, 应用受到了很大的限制[4-5]. 因此, 发展条件温和, 环境友好, 生产应用操作容易和更为经济的偶联反应成为人们寻求的目标. 针对上述问题, 研究开发高效、廉价且低毒的催化体系便成为这一领域更加迫切的需要, 经过多年的发展, 铜盐及其氧化物作为一类高效、廉价且低毒的催化剂已初步显示出了其在这类反应中的催化潜力, 如: 2011 年, Seyed 等[6]报道了 CuO 催化的碘苯与胺类物质的 C—N 交叉偶联的反应; 2013 年, Ramin 等[7]报道了 CuI/Metformin 组成的均相催化体系中催化 C—N 偶联反应.

水滑石类化合物是一类由带正电荷的层板和层间填充带负电荷的阴离子组成的层状化合物, 又称为层状双金属氢氧化物(1ayered double hydroxide), 简称 LDH[8]. 类水滑石的化学通式为 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}]\cdot mH_2O$, 式中 M^{II} 是 2 价金属阳离子, M^{III} 是 3 价金属阳离子, A^{n-} 是层间阴离子, x 是 3 价金属阳离子的摩尔数与总的金属阳离子摩尔总数之比, m 是层间水分子数[9]. 水滑石类化合物由于其独特的层状结构使得它具有一些特殊的物理化学性质, 如热稳定性、组分的可调控性、酸碱双功能性以及结构记忆效应等[10], 水滑石类化合物特殊的物理化学性质而被广泛应用于催化、农业、医药生物、环保及工业等诸多领域[11-12], 如: 2013 年, 包玉红等[13]报道了掺杂铜的类水滑石催化剂催化 C—O 偶联反应成功合成了二苯醚. 以类水滑石化合物为前驱体焙烧制备的复合金属氧化物具有阴阳离子易调变、比表面积大、组成分布均匀、热稳定性高以及较强的碱性等优点[14-15]. 我们以类水滑石 CuZnAl 为前驱体制备了复合氧化物催化剂, 应

收稿日期: 2015-05-27; **修回日期:** 2015-07-10.
基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助(2014CB460609). 内蒙古自治区高等学校科学研究重点项目(NJZZ14032).
作者简介: 张颜萍(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: 15771352109@189.cn.
* 通讯联系人, E-mail: jml@imnu.edu.cn.

用于碘苯与咪唑合成1-苯基咪唑的C—N交叉偶联反应中，产物1-苯基咪唑达到了较优的收率.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀-并加法制备类水滑石催化剂. 具体方法为：按Cu∶Zn∶Al摩尔比为2∶1∶1称取一定量的$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$、$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$和$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，配制成200 mL金属盐溶液，另配制100 mL浓度为4 mol/L的NaOH溶液，将盐溶液和NaOH溶液分别倒入滴液漏斗中以便控制滴速，并且置于已装有100 mL浓度为0.5 mol/L的Na_2CO_3溶液的烧杯中，磁力搅拌控制滴速并且保持pH值在9.0～10.0之间. 滴定完毕后继续搅拌0.5 h，得到灰蓝色沉淀，将其室温陈化再置于烘箱中于70 ℃晶化24 h，用去离子水洗涤至中性，干燥，研磨得到灰蓝色固体$Cu_2Zn_1Al_1$-LDH. 将其在600 ℃于空气气氛中焙烧3 h，即制得$Cu_2Zn_1Al_1$-LDO.

用此方法还制备了Cu、Zn、Al摩尔比分别为3∶0∶1、1.5∶1.5∶1和1∶2∶1的系列$Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO.

1.2 催化剂的表征

X-射线衍射(XRD)分析测试在日本生产的Regaku UItima IV衍射仪上进行的. Cu K_α(λ = 0.154 06 nm)为射线源，管电流40 mA，管电压40 kV，扫描范围为2θ为5°～80°.

比表面积测定是在美国Micromeritics公司ASAP 2020型孔结构比表面积测定仪上测定的. 样品经150 ℃真空预处理2 h，再在-196 ℃静态氮吸附分析，样品的比表面积是由5点BET模型计算得到.

原子吸收光谱(AAS)分析测定在北京普析通用仪器有限责任公司生产的TAS-990原子吸收分光光度计上进行，波长范围为200～900 nm，检出限1 mg/L. 将催化剂样品溶解于少量王水中，配制成一定浓度的溶液再进行测定.

X-射线光电子能谱(XPS)是采用美国热电公司Thermo Fisher Scientific生产的ESCALAB 250Xi型表面分析系统，X射线源是Al靶(hv = 1 486.6 eV)，能量分辨率为0.45 eV，表面污染碳C 1s结合能为284.8 eV.

1.3 催化剂催化性能的评价

将碘苯0.2 mmol、咪唑1.0 mmol、50 mg铜催化剂、0.7 mmol KOH和2 mL DMSO加入到试管中，磁力搅拌下在130 ℃的恒温油浴中反应24 h. 反应结束后冷却至室温，过滤掉催化剂，滤液经岛津公司生产的GC-2014型气相色谱仪分析测定，采用HP-5型毛细管柱和FID检测器，得到的产物与标样作对比. 碘苯的转化率、1-苯基咪唑的选择性及产率由以下的计算公式得到：

$$\text{Conversion of PhI}(\%) = \frac{\text{Total consumption of PhI}}{\text{Initial amount of PhI}} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity of 1-phenylimidazole}(\%) = \frac{\text{Prodcution of 1-phenlimidazole}}{\text{Total consumption of PhI}} \times 100\%$$

$$\text{Yield of 1-phenylimidazole}(\%) = \text{Selectivity of 1-phenylimidazole} \times \text{Conversion of PhI}$$

1.4 催化剂的回收使用

反应结束后，通过离心沉降将反应后的催化剂与反应液分离，回收的催化剂分别经溶剂、碱溶液及去离子水洗涤数次，再用无水乙醇洗涤一次，干燥后研磨备用.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 XRD的表征结果　图1是样品的XRD图. 由图(a)可以看出，类水滑石化合物在11.49°、23.38°、34.47°、60.19°处出现了类水滑石的特征衍射峰，对应晶面(003)、(006)、(009)及(110)面，说明合成的样品是典型的类水滑石物质. $Cu_xZn_{3-x}Al_1$经600 ℃焙烧后，水滑石结构已经被破坏，从图(b)可看出，在2θ = 35.53°、38.83°、48.95°处出现了CuO强的特征衍射峰，在31.67°、34.28°、36.16°处出现了ZnO的特征衍射峰. 随着复合氧化物$Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO中Cu含量的增加，CuO衍射峰逐渐增强，当Cu完全取代Zn时，即Cu_3Al_1-LDO样品，其特征衍射峰强度与CuO一致. 此外，样品$Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO中均未出现Al_2O_3的特征衍射峰，可能是Al_2O_3以无定型的形态存在.

2.1.2 AAS表征结果　为了测定反应前后催化剂中活性组分Cu^{2+}的含量，对催化剂进行了原子吸收光谱的测定，结果如表1. 由表中结果可知，催化剂中铜的实际含量与理论值相差不大，回收的催化剂中铜含量略有下降，说明催化剂在使用过程中有活性组分的流失，是造成催化剂催化性能下降的原因之一.

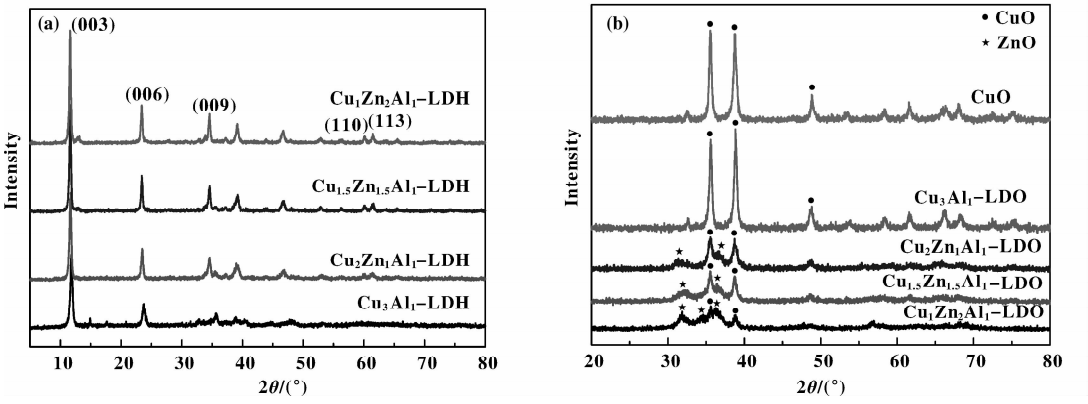


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples

(a) $Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDH；(b) $Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO

表 1 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 中铜实际含量的测定

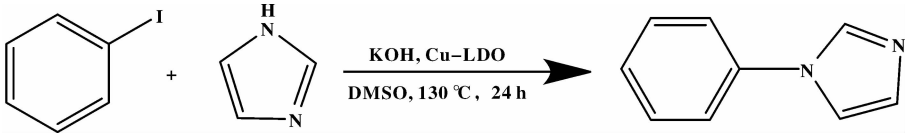
Table 1 Theoretic and actual content of copper in $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO

No	Catalysts	Cu^{2+} content/(mg · L^{-1})	
		Theoretic content	Actual content
1	Fresh $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO	7.74	8.00
2	Used $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO	6.19	8.00

2.1.3 比表面积的表征结果　含铜量不同的复合氧化物 $Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO 比表面积的表征结果如表 2 所示. 由表可知，以类水滑石为前驱体焙烧制得的氧化物催化剂中随着Cu/Zn比例的增加

表 2 铜锌配比对合成 1-苯基咪唑的影响

Table 2 The influence of Cu/Zn ratio for synthesis of 1-phenlimidazole



No	Catalysts	BET/(m^2 · g^{-1})	Con. [a]/%	Sel. [b]	Sel. [c]/%	Y./%
1	Zn_3Al_1-LDO(600.3 h)	8.4	0	0	0	0
2	$Cu_1Zn_2Al_1$-LDO(600.3 h)	19.7	96.5	1.3	68.3	65.9
3	$Cu_{1.5}Zn_{1.5}Al_1$-LDO(600.3 h)	35.5	96.5	1.1	77.5	74.8
4	$Cu_2Zn_1Al_1$-LDO(600.3 h)	44.1	96.6	0.9	88.8	85.8
5	Cu_3Al_1-LDO(600.3 h)	8.5	96.6	1.7	77.7	75.1

Reaction conditions: PhI (0.2 mmol), Imidazole (1.0 mmol), DMSO (2 mL), KOH (0.7 mmol), Catalysts (50 mg), 130 ℃, 24 h.

a. Conversion of PhI; b. Selectivity of methyl phenyl sulfoxide; c. Selectivity of 1-phenlimidazole

$Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO 的比表面积逐渐增大，Cu/Zn/Al 比为 2∶1∶1 时催化剂的比表面积最大，可能是由于 Cu^{2+}大量引入，Cu^{2+}的姜泰勒效应使得水滑石层板间距增大导致比表面积增大，继续增加 Cu 含量，会导致水滑石结构破坏，从而引起比表面下降.

2.1.4 XPS 表征结果　催化剂表面活性物种的价

态对于化学反应是很重要的. 为说明复合氧化物催化剂 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 的催性活性组分的价态, 应用 XPS 分析技术对催化偶联反应前后的催化剂 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 进行了表征, 表征结果见图2. 由图可知, 反应前后催化剂中铜的价态是一致的, Cu 物种在电子结合能为 930 ~965 eV的范围内有4个

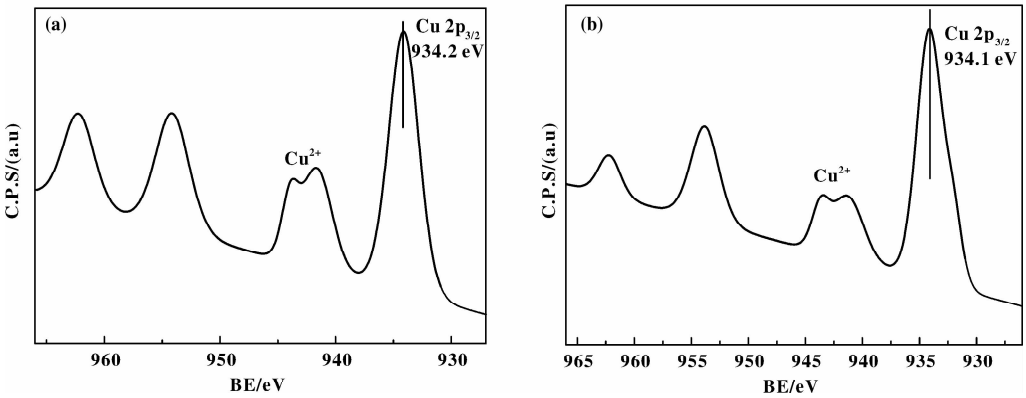


图 2 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 的 Cu 2p 的 XPS 谱图

Fig. 2 Cu 2p XPS spectra of $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO catalyst

(a) fresh catalyst; (b) used catalyst

峰, Cu $2p_{3/2}$ 的峰约在 934.1 eV 左右能证明催化剂中 Cu^{2+}的存在, 电子结合能为 940 ~945 eV 有伴峰的出现, 进一步证实了催化剂中铜物种以 Cu^{2+}的形式存在[18-19], 这与 XRD 的表征结果是一致的. 此外, 研究显示 Cu^{2+}物种的电子结合能会有所差异, 出峰位置与金属离子所处的环境、样品中所包含的化学组成、晶型结构及替换其他阳离子的含量均有关[19-20].

2.2 催化性能测试结果

2.2.1 Cu 含量对偶联反应的影响　由 XPS 表征结果可知, 催化剂中的铜以 Cu^{2+}的价态存在, 进一步考察了 Cu 含量对 $Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO 催化剂催化碘苯与咪唑合成 1-苯基咪唑反应性能的影响. 由表 2 的实验结果可知, Zn_3Al_1-LDO 催化剂不具有催化活性, 随着 Cu 的引入, 有 1-苯基咪唑的生成, 说明 Cu 是主要的活性组分, $Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO 中随着 Cu 含量的增加, 1-苯基咪唑的产率逐渐增大; 当 n_{Cu}/n_{Zn} 为 2 时, 即 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 复合氧化物催化剂上产率最高, 达到 85.8%. 另外由 GC-MS 分析结果可知, 还有甲基苯基亚砜等副产物的生成. 此外, 由比表面积测定可知, 良好的催化性能可能与催化剂的比表面积大也有关; 当 Cu^{2+}完全取代 Zn^{2+}时, 即催化剂 Cu_3Al_1-LDO, 由于 Cu 的姜泰勒效应, 导致水滑石结构破坏, 活性组分聚集, 由 XRD 表征结果可知, Cu_3Al_1-LDO 中 CuO 变成大晶粒, 其催化性能下降.

2.2.2 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 催化剂的用量对偶联反应的影响　考察了催化剂用量对合成 1-苯基咪唑的影响, 实验结果如表 3 所示. 由表 3 可以看出, 随着催化剂量的加大, 碘苯的转化率和 1-苯基咪唑的收率均增大. 催化剂的量大于 50 mg, 产率增加不明显, 最终选定 50 mg 为最佳的量.

表 3 催化剂用量对合成 1-苯基咪唑的影响

Table 3 The influence of catalyst dose for synthesis of 1-phenlimidazole

No	Catalyst/mg	Con. [a]/%	Sel. [b]	Sel. [c]/%	Y./%
1	20	96.1	2.1	67.6	65.0
2	35	96.5	1.8	77.8	75.1
3	50	96.6	0.9	88.8	85.8
4	65	100	0.8	87.0	87.0

Reaction conditions: PhI (0.2 mmol), Imidazole (1.0 mmol), DMSO (2 mL), base (0.7 mmol), Catalysts: $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO, 130 ℃, 24 h.

a. Conversion of PhI; b. Selectivity of methyl phenyl sulfoxide; c. Selectivity of 1-phenlimidazole

2.2.3 碱的种类对偶联反应的影响　为进一步优化反应条件，研究了不同种类的碱对合成 1-苯基咪唑的影响，实验结果如表 4 所示. 从表 4 可见，采用无机强碱 KOH 时，1-苯基咪唑的选择性和收率都较高，副产物甲基苯基亚砜的选择性较低；有机碱作为反应用碱时，1-苯基咪唑选择性较低，且有甲基苯基亚砜、联苯等多种副产物的生成.

表 4 碱的种类对合成 1-苯基咪唑的影响

Table 4 The influence of several bases for synthesis of 1-phenlimidazole

No	Base	Con. [a]/%	Sel. [b]	Sel. [c]/%	Sel. [d]	Y./%
1	KOH	96.6	0.9	88.8	0	85.8
2	K_2CO_3	78.1	5.9	45.5	0.4	35.5
3	CH_3OK	95.5	8.0	43.6	1.5	41.6
4	C_2H_5ONa	88.9	5.4	25.4	0.5	22.6
5	CH_3ONa	92.0	9.9	19.9	1.2	18.3

Reaction conditions: PhI (0.2 mmol), Imidazole (1.0 mmol), DMSO (2 mL), base (0.7 mmol), $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO (50 mg), 130 ℃, 24 h.

a. Conversion of PhI; b. Selectivity of methyl phenyl sulfoxide; c. Selectivity of 1-phenlimidazole; d. Selectivity of diphenyl

2.2.4 碱的用量对偶联反应的影响　根据以上实验结果，进一步考察了 KOH 用量对反应的影响，实验结果如表 5 所示. 由表 5 可知，随着 KOH 量的增加，碘苯的转化率及 1-苯基咪唑的产率逐渐增大，当碱量为 0.7 mmol 时，1-苯基咪唑产率达到最高 85.8%.

表 5 KOH 的量对合成 1-苯基咪唑的影响

Table 5 The influence of KOH dose for synthesis of 1-phenlimidazole

No	Base /mmol	Con. [a] /%	Sel. [b]	Sel. [c] /%	Y. /%
1	0.1	65.0	2.1	11.8	7.7
2	0.3	77.4	1.6	40.7	31.5
3	0.5	94.2	1.0	78.7	74.1
4	0.7	96.6	0.9	88.8	85.8
5	0.9	100	1.3	76.4	76.4

Reaction conditions: PhI (0.2 mmol), Imidazole (1.0 mmol), DMSO (2 mL), base: KOH, $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO (50 mg), 130 ℃, 24 h.

a. Conversion of PhI; b. Selectivity of methyl phenyl sulfoxide; c. Selectivity of 1-phenlimidazole

2.2.5 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 催化剂稳定性的研究　通过以上反应条件的优化，得出了复合氧化物 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 对合成 1-苯基咪唑的较优反应条件. 在优化的反应条件下，研究了 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 催化剂催化性能的稳定性，实验结果如图 3 所示. 从图 3 可知，$Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 催化剂重复使用 5 次其催化性能变化不大，表明了该催化剂的稳定性良好，可能原因是以类水滑石为前驱体制备的复合氧化物催化剂的活性组分不易流失，使得催化剂具有良好的稳定性.

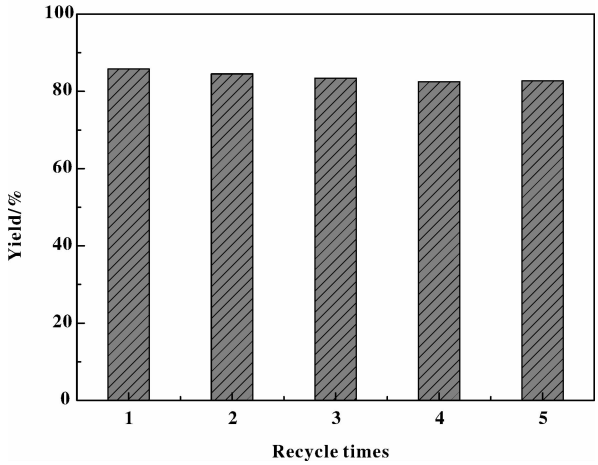


图 3 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 催化剂稳定性对合成 1-苯基咪唑的影响

Fig. 3 Recycles research of $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO catalyst

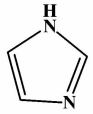
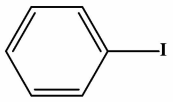
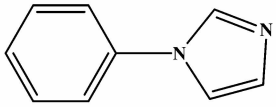
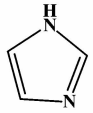
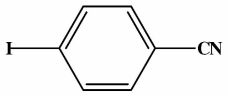
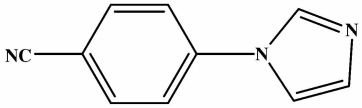
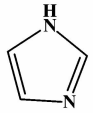
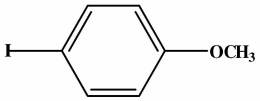
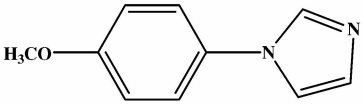
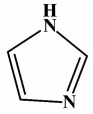
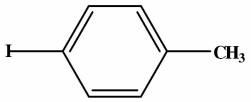
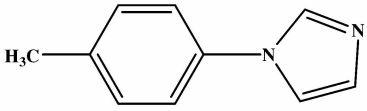
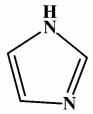
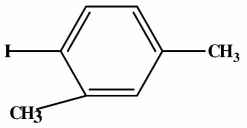
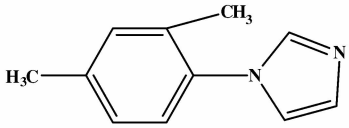
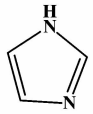
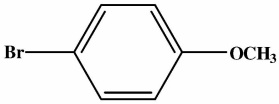
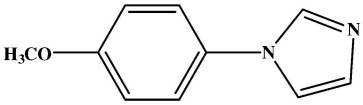
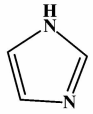
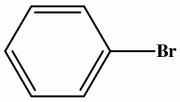
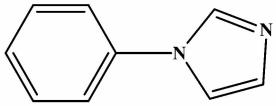
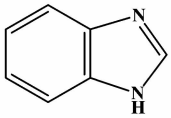
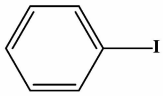
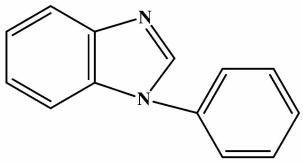
Reaction conditions: PhI (0.2 mmol), Imidazole (1.0 mmol), DMSO (2 mL), base (0.7 mmol), Catalysts: $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO, 130 ℃, 24 h

2.2.6 底物扩展实验

为进一步研究催化剂对底物的实用性，根据以上实验得出的最优条件，将催化剂 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 用于催化不同取代基的卤代芳烃及咪唑类化合物的偶联反应，实验结果如表6所示. 由表可知，卤代苯衍生物带有供电子基对偶联反应有促进作用，产率均较高(如表6中3,4号)；5号反应的产率较低，2，4-二甲基碘苯的邻位上带有甲基，有空间位阻效应，不利于 C—N 偶联反应的进行，此外，碘苯衍生物更易进行反应(如表6中1,7 or 3,6).

表6 催化剂 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 的底物扩展实验

Table 6 Scope of catalytic C—N coupling reaction

No	Reactant 1	Reactant 2	Products	Yield[c]/%
1				85.8
2				40.0
3				84.0
4				94.9
5				28.8
6				59.0
7				33.6
8				35.2

Reaction conditions: PhI or its derivant (0.2 mmol), Imidazole or its derivant (1.0 mmol), DMSO (2 mL), base (0.7 mmol), Catalysts: 50 mg, 130 ℃, 24 h. e. Isolated yield.

3 结论

用共沉淀-并加法制备了一系列 Cu/Zn/Al 摩尔比不同的类水滑石，经 600 ℃焙烧后形成复合氧化物 $Cu_xZn_{3-x}Al_1$-LDO. 实验结果表明，Zn_3Al_1-LDO 不具有催化活性，$Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 的催化性能最好，1-苯基咪唑的产率达到了 85.8%；由表征结果可知，$Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 催化剂具有大的比表面积，活性组分 Cu 分散均匀，催化剂中 Cu 以 Cu^{2+} 的形式存在；对此催化剂进行了底物扩展实验及稳定性的研究，结果表明，$Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 对底物有较广泛的实用性且具有良好的稳定性，催化剂可回收不污染环境，经多次重复利用其催化性能下降不明显；将固体复合氧化物 $Cu_2Zn_1Al_1$-LDO 应用于碘苯与咪唑合成 1-苯基咪唑的反应中，实现了 C—N 偶联反应在多相催化体系中进行.

参考文献：

[1] a. Satish G, Harsha Vardhan Reddy K, Ramesh K, *et al.* An elegant protocol for the synthesis of N-substituted pyrroles through C—N cross coupling/aromatization process using $CuFe_2O_4$ nanoparticles as catalyst under ligand-free conditions [J]. *Tetra Lett*, 2014, **55** (16): 2596-2599.

b. Sun shu-jun (孙淑君), Bao yong-sheng (包永胜), Zhao rigetu (照日格图). Homocoupling of terminal alkynes with copper catalysts (铜催化的端基炔偶联反应的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27** (6): 585-593.

c. Zhang Hong-ying (张红英), Yan Xue-ming (颜雪明). Synthesis of the functional MCM-41 supported bidentate nitrogen palladium complex and its catalytic properties in the Suzuki coupling (功能化 MCM-41 负载双齿氮钯催化剂的制备及其在 Suzuki 偶联中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27** (5): 400-405.

[2] Rani P, Srivastava R. Cu(I) metal organic framework catalyzed C-C and C—N coupling reactions [J]. *Tetra Lett*, 2014, **55** (38): 5256-5260.

[3] Huang Li-ye, Yu Rui-na, Zhu Xin-hai, *et al.* A recyclable Cu-catalyzed C-N coupling reaction in water and its application to synthesis of imidazo [1, 2-α] quinoxaline [J]. *Tetra*, 2013, **69** (42): 8974-8977.

[4] Nasrollahzadeh M, Rostami V A, Ehsania A, *et al.* Fabrication, characterization and application of nanopolymer-supported copper (II) complex as an effective and reusable catalyst forthe C-N bond cross-coupling reaction of sulfonamides with arylboronic acids in water under aerobic conditions [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **387**: 123-129.

[5] Lv Xin, Bao Wei-liang. A β-keto ester as a novel, efficient, and versatile ligand for copper(I)-catalyzed C-N, C-O, and C-S coupling reactions [J]. *J Org Chem*, 2007, **72** (10): 3863-3867.

[6] Phillips D P, Zhu Xue-feng, Lau T L, *et al.* Copper-catalyzed C-N coupling of amides and nitrogen-containing heterocycles in the presence of cesium fluoride [J]. *Tetra Lett*, 2009, **50** (52): 7293-7296.

[7] Vaghei R G, Hemmati S, Veisi H. An in situ generated CuI/metformin complex as a novel and efficient catalyst for C-N and C-O cross-coupling reactions [J]. *Tetra Lett*, 2013, **54** (52): 7095-7099.

[8] a. Song Jian-ye (宋箭叶). Preparation and properties of hydrotalcite-like compounds and their composite oxides [D] (山东大学硕士学位论文). 2013.

b. Sun Wen (孙 雯), Wang Xiao-li (王晓丽), Zhao Zhen-hua (赵振华), *et al.* Selective oxidation of toluene to benzyl alcohol catalyzed by F- modified CuNiAl hydrotalcite compounds (F 改性 CuNiAl 水滑石选择性催化氧化甲苯生成苯甲醇) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27** (1): 37-42.

c. Zhao Yuan-yuan (赵媛媛), Duan Zhen-wei (段振伟), qi Sheng-jie (祁胜杰), *et al.* Synthesis of Ni/Al_2O_3 as Hydro-desulfurization (HDS) catalyst from Ni-Al hydrotalcite-like compounds (Ni-Al 类水滑石的制备及其 Ni/Al_2O_3 加氢脱硫研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28** (5): 418-426.

d. Sun Fan (孙 璠), Li Ze-long (李泽龙), Liu Pu (刘蒲), *et al.* Preparation of Pd nanoparticles supported on Mg-Al mixed metal oxide catalysts for one-pot synthesis imine from alcohol and primary amine (镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂的制备及其在醇胺一步合成亚胺反应中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28** (5): 410-417.

[9] Genty E, Cousin R, Capelle S, *et al.* Influence of gold on hydrotalcite-like compound catalysts for toluene and CO total oxidation [J]. *Catal*, 2013, **3** (4): 966-977.

[10] Yu Fen (喻 芬). The synthesis and application of hydrotalcite [D] (湖北工业大学硕士学位论文). 2013.

[11] Wimonsong P, Llorca J, Nitisoravut R. Catalytic activity and characterization of Fe/Zn/Mg/Al hydrotalcites in biohydrogen production [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2013,

38(25): 10284-10292.

[12] Yu Xiao-peng, Chu Wei, Wang Ning, *et al.* Hydrogen production by ethanol steam reforming on NiCuMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors[J]. *Catal Lett*, 2011, **141**(8): 1228-1236.

[13] Bao Yu-hong(包玉红), Jia Mei-lin(贾美林), Wang Jiang(王 奖), *et al.* The production of CuMgAl hydrotalcite like compounds and their performance for the synthesis of diaryl ether[J]. *J Mol Catal* (China)(分子催化), 2013, **27**(6): 548-555.

[14] Gao Peng, Li Feng, Xiao Fu-kui, *et al.* Effect of hydrotalcite-containing precursors on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts for CO_2 hydrogenation: Introduction of Cu^{2+} at different formation stages of precursors[J]. *Catal Today*, 2012, **194**(1): 9-15.

[15] Aristizábal A, Kolafa M, Contreras S. Catalytic activity and characterization of Pt/calcined CuZnAl hydrotalcites in nitrate reduction reaction in water[J]. *Catal Today*, 2011, **175**(1): 370-379.

[16] Shen Mei-qing, Wen Huai-you, Hao Teng, *et al.* Deactivation mechanism of SO_2 on Cu/SAPO-34 NH_3-SCR catalysts: structure and active Cu^{2+}[J]. *Catal Sci & Technol*, 2015, **5**(3): 1741-1749.

[17] Zhao Yu-bao, Tao Ke-yi, Wan Hui-lin. Effect of zirconia phase on the reduction behaviour of highly dispersed zirconia-supported copper oxide [J]. *Catal Commun*, 2004, **5**(5): 249-252.

[18] Crivello M, Pérez C, Fernández J, *et al.* Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2007, **317**(1): 11-19.

[19] Li Feng, Zhang Li-hong, Evans D G, *et al.* Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides[J]. *Coll Surf A: Phys Eng Asp*, 2004, **244**(1/3): 169-177.

[20] Wang Hui, Xiang Xu, Li Feng, *et al.* Investigation of the structure and surface characteristics of Cu-Ni-*M*(III) mixed oxides (*M* = Al, Cr and In) prepared from layered double hydroxide precursors[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, **255**(15): 6945-6952.

The Research of C—N Coupling over Catalysts Obtained from CuZnAl Hydrotalcite Precursors

ZHANG Yan-ping, JIA Mei-lin*, BAO Yong-sheng, WANG Jiang, BAO Zhaorigetu

(*Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis*, *College of Chemistry and Environmental Science*, *Inner Mongolia Normal University*, *Hohhot* 010022, *China*)

Abstract: A series of catalysts with various Cu/Zn/Al molar ratios were prepared by decomposition of CuZnAl hydrotalcite precursors at 600 ℃ for 3 h. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption (BET), Atomic absorption spectrometry (AAS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effect of the ratio of Cu/Zn/Al on the performance for C—N coupling reaction of imidazole with aryliodide was investigated. The results revealed that CuZnAl molar ratio of 2∶1∶1 had the best activity, and discovered that the product of 1-phenylimidazole was obtained in good to excellent yield by using KOH as base at 130 ℃ under air atmosphere. The catalyst can be recycled and used for five times without a decrease in catalystic performance.

Key words: hydrotalcites; catalysts; C—N coupling; 1-phenylimidazole