

文章编号: 1001-3555(2016)04-0317-07

SAPO-34 分子筛载铜催化剂催化 Ullmann 偶联反应

李恒宇, 白杰*, 王俊忠, 李春萍

(内蒙古工业大学 化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 以三乙胺为模板剂, 通过水热合成法, 改变不同硅铝比得到结晶度较好的 SAPO-34 分子筛. 通过离子交换法和高压加氢的方法制得 Cu-SAPO-34 催化剂, 并采用 XRD、SEM、TEM、H₂-TPR、XPS 等方法对其结构进行了表征. 结果表明, 制备的催化剂形貌较规整, 铜离子全部被还原为零价, 还原后的铜纳米颗粒粒径较小且均匀分布在分子筛表面. 将得到的 Cu-SAPO-34 催化剂应用于无配体情况下的沃尔曼偶联反应中, 评价了其在 Ullmann 偶联反应中的催化性能, 结果显示 Cu-SAPO-34 在 C—O 键和 C—N 键的形成上展现了较高的催化活性.

关键词: 水热; 离子交换; 高压加氢; 偶联反应

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

近年来, 复合纳米金属催化剂被广泛应用在催化多相有机反应中, 而在这些金属中, 金属铜由于其优异的性能和低廉的价格引起了人们广泛的关注^[1]. 纳米铜作为催化剂已经应用在许多有机反应中, 如醛类催化加氢制醇^[2]、Ullmann 偶联反应^[3]、sonogashira 偶联反应^[4]、草酸二甲酯加氢制乙二醇^[5]和甲烷氧化制甲醇^[6]等反应. 虽然铜纳米粒子由于高表面积和活性使其具有很好的催化效果, 但同样由于高的表面能使其易团聚和氧化, 因此就需要合适的载体, 如高分子聚合物^[7]、二氧化硅^[8]、金属氧化物^[9]、活性炭^[10]以及分子筛^[11-12]等. 铜的分散程度、晶粒尺寸以及与载体之间的协同作用强弱都会影响铜基催化剂的活性和稳定性. 所以选择合适的载体和负载方法是非常必要的.

SAPO-34 分子筛由于微孔结构具有较好的择形选择性; 同时该分子筛又具有良好的热稳定性和水热稳定性, 这使得它的应用前景非常广泛. 最近, SAPO-34 分子筛吸附铜离子得到了广泛的关注和应用, 尤其是在 NH₃ 的选择性催化还原反应上^[13-14]. 但在其他方面的应用却报道的很少. SAPO-34 分子筛的性能主要来自于其结构和表面酸性, 我们以三乙胺为模板剂, 氧化铝为铝源, 硅溶胶为硅源, 通过水热合成法合成 SAPO-34 分子筛. 并用离子交换法负载铜离子进而加氢还原制备了 Cu-SAPO-34

催化剂, 并对其催化 Ullmann 偶联反应进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

原料: 氧化铝(分析纯, 颗粒, 国药集团化学试剂有限公司); 磷酸(天津市风船化学试剂科技有限公司); 三乙胺(国药集团化学试剂有限公司); 碱性硅溶胶(广州穗泽环保科技有限公司); 二水合氯化铝(国药集团化学试剂有限公司); 去离子水.

设备: 箱式电阻炉, SX-2-2.5-12N 上海一恒科学仪器有限公司; 水热反应釜, HZ-220 °C 中国巩义市孝义合众仪器供应站; 电子天平, BS 124 S 北京赛多利斯仪器系统有限公司; 数显恒速搅拌器, S312-90 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司; 循环水真空泵, SHZ-III B 浙江临海市精工真空仪器厂; DZF 型真空干燥箱, 北京科伟永兴仪器有限公司; 德国布鲁克 AXS 有限公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪; 日本日立公司

S-3400N 型扫描电子显微镜; 美国康塔仪器有限公司 CBT-1 型 TPR.

1.2 催化剂制备

以氧化铝为铝源、质量分数为 85% 的磷酸为磷源、TEA 为模板剂、硅溶胶(SiO₂ 质量分数为 30%)

收稿日期: 2016-04-20; 修回日期: 2016-05-30.

基金项目: 国家自然科学基金(21166016, 21266016) (Supported by National Science Foundation of China 21166016 and 21266016).

作者简介: 李恒宇(1991-), 男, 硕士生. 主要从事纳米催化材料研究(Author introduction; Li Heng-yu (1991-), male, master. Mainly engaged in the study of nanometer material catalyst).

* 通讯联系人, E-mail: baijie@imut.edu.cn; Tel: +86-471-6575722.

为硅源,不同硅铝比 $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : n\text{SiO}_2 : 3\text{TEA} : 50\text{H}_2\text{O}$ 合成 SAPO-34 分子筛, n 为 0.2、0.4、0.6、0.8。先将氧化铝与水混合,随后滴加磷酸剧烈搅拌 3 h,再将硅溶胶滴加到上述溶液中搅拌 1 h,最后加入计量 TEA 搅拌 1 h。将上述溶胶转移至以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中,190 °C 晶化 48 h,冷却至室温,抽滤,120 °C 烘干过夜得到 SAPO-34 原粉。

将制得的 SAPO-34 分子筛溶于 3.25 mol/L 的 NH_4Cl 溶液中,80 °C 油浴 3 h。将得到的分子筛抽滤、蒸馏水洗涤、110 °C 干燥过夜,得到 NH_4 -SAPO-34 原粉。将 NH_4 -SAPO-34 溶于一定浓度的 CuCl_2 溶液中 80 °C 油浴 3 h。将反应后的溶液抽滤、得到的固体用蒸馏水洗涤数次、干燥过夜、550 °C 焙烧 5 h。得到的载铜后的分子筛在 120 °C、2.5 MPa 下加氢还原,还原后的催化剂记为 Cu-SAPO-34。

1.3 测试与表征

X 射线衍射测试用德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪,用以分析合成出的 SAPO-34 分子筛的物相,电压为 40 kV,电

流为 20 mA;扫描电镜测试用日本日立公司的 S-3400N 型扫描电子显微镜观察样品的形貌,电压为 15 ~ 20 kV;加氢还原测试用美国康塔公司 CBT-1 型 TPR 测试样品还原程度,电压为 220 V。

2 实验结果与讨论

2.1 硅铝比对 SAPO-34 合成的影响

图 1 是以不同硅铝比合成分子筛的 SEM 图。从图中可以看出不同 SiO_2 含量合成的 SAPO-34 分子筛均属于六方晶系,均为规整的立方体,粒径在 2 ~ 10 nm 之间,晶胞体积变化不大,但没有规律性。图 2 是不同硅铝比合成分子筛的 X 射线衍射光谱。当硅铝比为 0.2 和 0.8 时,出现了 SAPO-5 和 SAPO-11 的特征峰,说明得到的分子筛中存在杂晶;当硅铝比达到 0.4 时,合成的分子筛纯度较高,SAPO-5、SAPO-11 的杂质峰消失,但其相对结晶度较低;当硅铝比增至 0.6 时,SAPO-34 分子筛在 $2\theta=9.5^\circ$ 、 12.7° 、 16.0° 、 20.8° 、 30.5° 处的特征峰强度达到最强,结晶度达到最高,因此选择当硅铝比为 0.6 时制备的分子筛作为载体进行下一步研究。

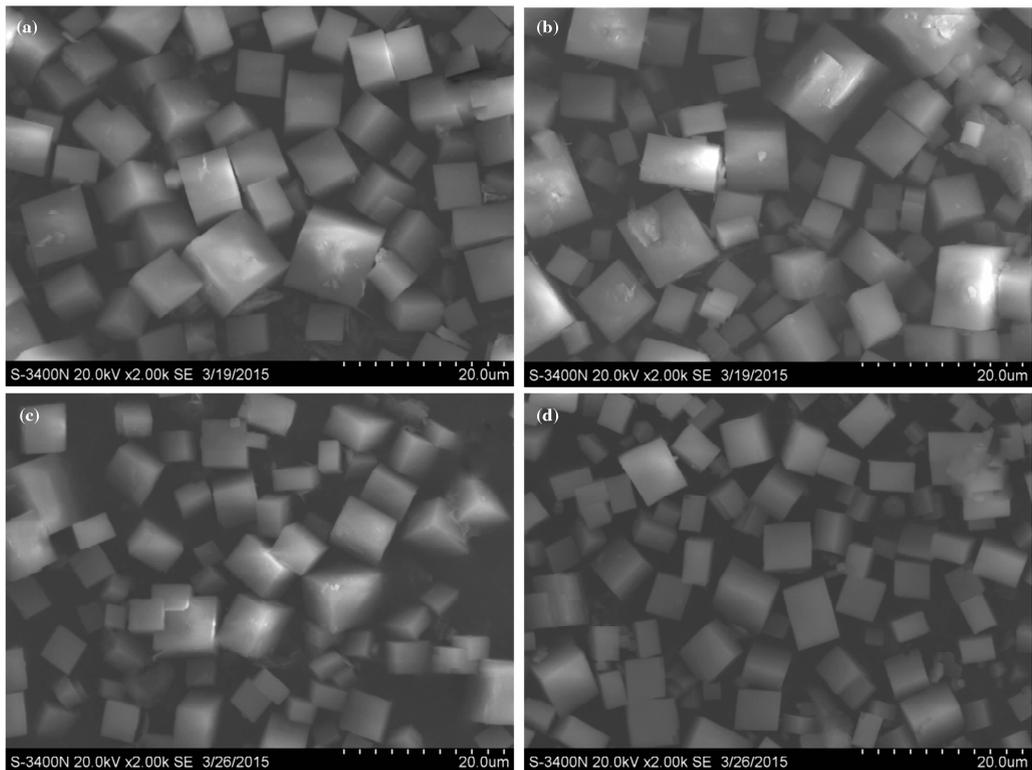


图 1 不同硅铝比的电镜扫描

Fig.1 SEM of SAPO-34 with different $n(\text{Si}/\text{Al})$

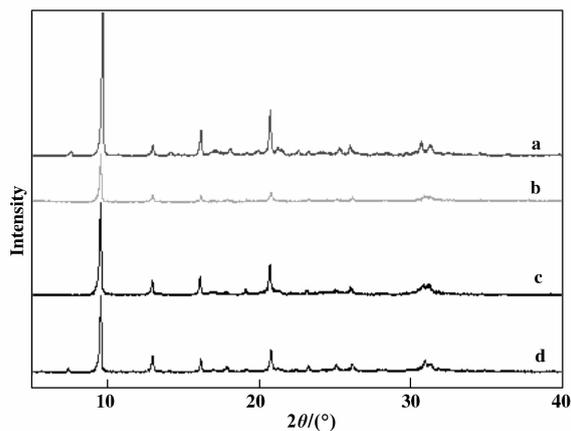


图2 不同硅铝比的 XRD

Fig. 2 XRD of SAPO-34 with different n (Si/Al)

2.2 Cu-SAPO-34 催化剂表征

图3是制备 Cu-SAPO-34 催化剂的 TEM 表征, 图 a 是低倍数下 Cu-SAPO-34 催化剂的透射图, 从图中可以看到高压加氢过程对分子筛形貌和结构并没有影响; 图 b、c 是高倍下 Cu-SAPO-34 催化剂的透射图, 从图中可以观察到铜纳米颗粒均匀的分散在分子筛表面, 粒径在 5 ~ 10 nm 之间, 并没有发生团聚的现象。

为了探究经过高温、高压加氢还原后催化剂的性能, 对催化剂进行了 TPR 和 XRD 表征. 图4是制得催化剂的 TPR 图. 其中 a 曲线是没有经过加氢还原的样品的 TPR 图, 从图中可以看出没有经过高温、高压加氢还原的样品存在一个很大的还原

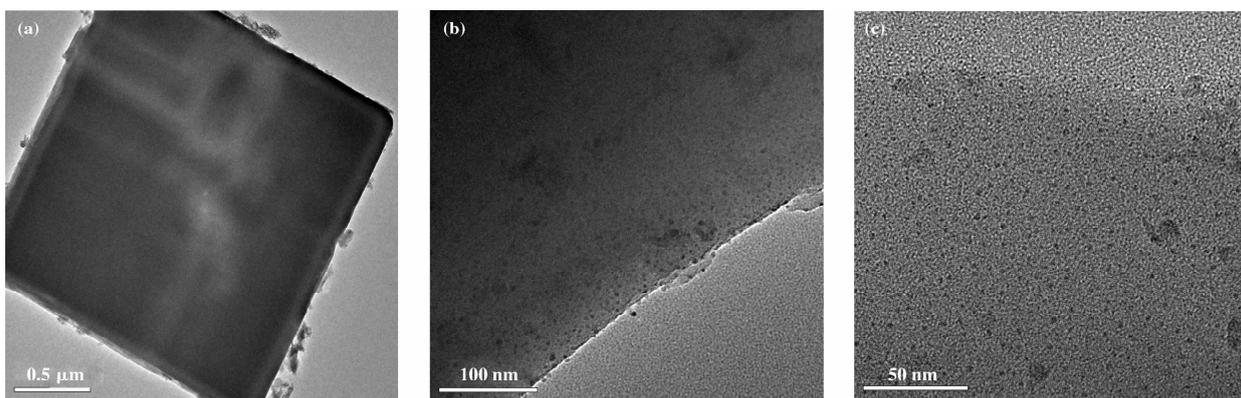


图3 Cu-SAPO-34 催化剂的 TEM

Fig. 3 TEM images of Cu-SAPO-34 catalyst

峰, 而经过 120 °C、2.5 MPa 加氢还原后的催化剂还原峰消失如图4中 b 所示, 说明 Cu-SAPO-34 催化剂上 Cu^{2+} 被还原为 Cu^0 。

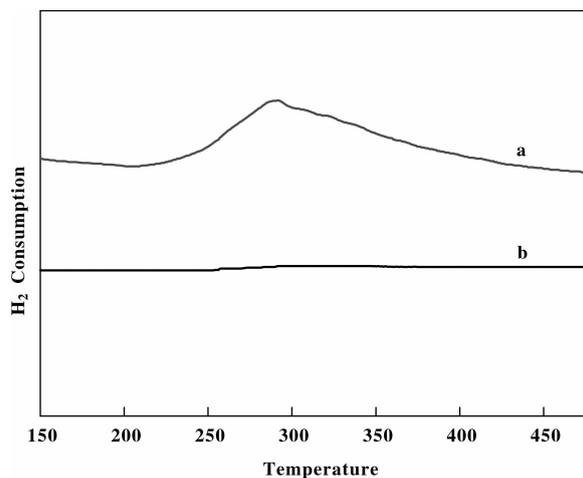


图4 Cu-SAPO-34 的催化剂还原性能

Fig. 4 TPR profiles of Cu-SAPO-34 catalysts

图5是高温、高压加氢还原后的 Cu-SAPO-34 催化剂的 XRD 图. 从图中可以看出加氢还原后的催化剂对分子筛晶型并没有影响, 在 43.29° 存在衍

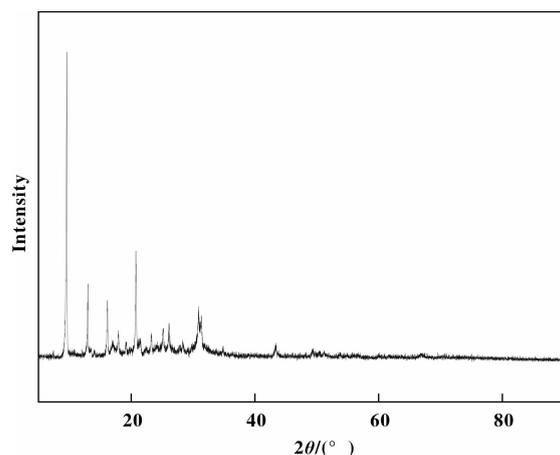


图5 Cu-SAPO-34 催化剂的 XRD

Fig. 5 XRD pattern of Cu-SAPO-34 catalyst

射峰对应 Cu 的(111)晶面,且没有观察到 CuO 或 Cu₂O 的衍射峰,说明 Cu²⁺被还原为 Cu⁰,与之前得到的 TPR 的结果一致。

图 6 是 Cu-SAPO-34 催化剂 XPS 图. 如图所示, 933.4 eV 和 953.2 eV 分别归属于 Cu 2p_{3/2} 轨道和 Cu 2p_{1/2} 轨道, 说明催化剂表面分布的铜纳米粒

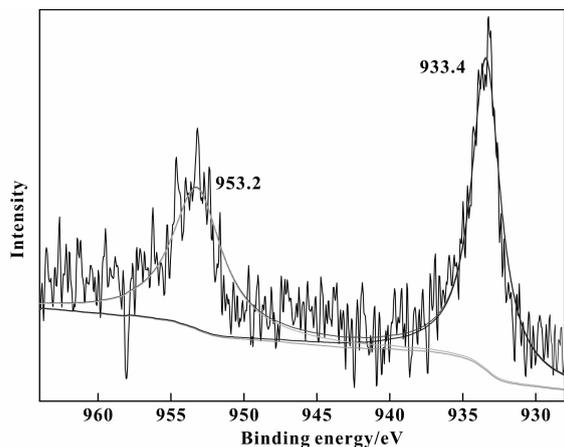


图 6 Cu-SAPO-34 催化剂的 XPS

Fig. 6 XPS of Cu-SAPO-34 catalyst

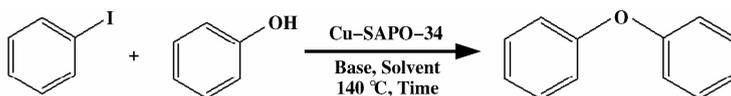
子均为 0 价。

2.3 Cu-SAPO-34 催化 Ullmann 偶联反应

以碘苯(0.05 mmol)和苯酚(0.75 mmol)作为反应物,做了一系列 C—O 偶联反应,找出反应的最优条件. 从表 1 1-4 号可以看出,不同溶剂对反应影响很大;以 DMAC 为溶剂时,碘苯的转化率为 99.5%、二苯醚的选择性达到了 98.3%;当 DMF、DMSO 为溶剂时,碘苯的转化率分别为 96.5%、和 93.1%,二苯醚的选择性仅有 97.1%、和 6.4%;当以 NMP 为溶剂时,基本没有转化率. 从表中 2 号和 5-8 号可以看出随着反应时间增加,碘苯的转化率也随之增加;由 2 号、9 号和 10 号可以看出,随着催化剂量由 0.01 g 增加到 0.05 g,碘苯的转化率也随之升高;由 11, 12 号可知,当选用 K₂CO₃ 和 CH₃COOK 为缚酸剂,碘苯的转化率均不到 70%;由 13 号可知,如果不加催化剂,则反应不会进行. 通过表 1 中的反应,我们选择 DMAC 为溶剂,催化剂用量为 0.05 g,反应时间为 24 h 来研究 Cu-SAPO-34 催化剂的催化性能。

表 1 Cu-SAPO-34 催化碘苯和苯酚的 C—O 偶联反应

Table 1 Ullmann O-arylation of iodobenzene with phenol catalyzed by Cu-SAPO-34

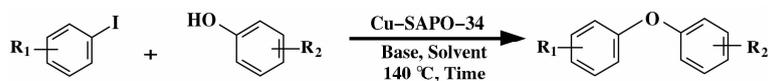


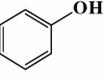
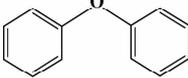
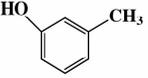
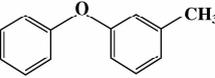
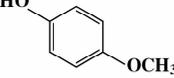
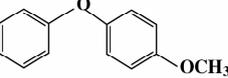
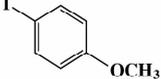
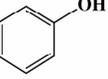
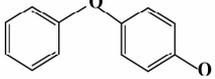
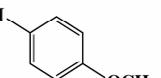
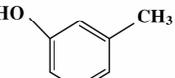
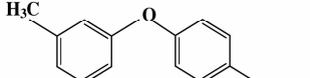
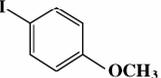
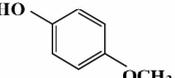
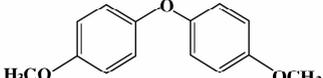
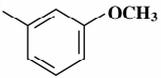
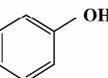
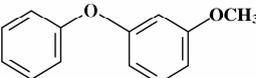
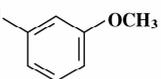
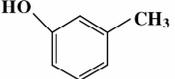
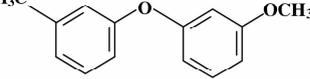
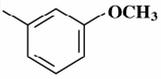
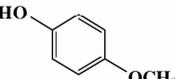
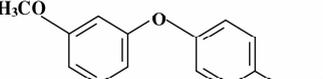
Entry	Base	Time/h	Solvent	Conversion/%	Selectivity/%
1	Cs ₂ CO ₃	24	DMF	96.5	97.1
2	Cs ₂ CO ₃	24	DMAC	99.5	98.3
3	Cs ₂ CO ₃	24	NMP	1.53	85.57
4	Cs ₂ CO ₃	24	DMSO	93.1	6.4
5	Cs ₂ CO ₃	4	DMAC	28.3	96.4
6	Cs ₂ CO ₃	8	DMAC	68.3	98.3
7	Cs ₂ CO ₃	12	DMAC	84.1	97.6
8	Cs ₂ CO ₃	18	DMAC	94.8	97.4
9 ^a	Cs ₂ CO ₃	24	DMAC	56.3	86.1
10 ^b	Cs ₂ CO ₃	24	DMAC	89.9	98.2
11	K ₂ CO ₃	24	DMAC	66.7	85.4
12	CH ₃ COOK	24	DMAC	57.6	82.1
13 ^c	Cs ₂ CO ₃	24	DMAC	00	

Conditions: Iodobenzene (0.5 mmol) was allowed to react with phenol (0.75 mmol) in the presence of 0.05 g Cu-SAPO-34 catalyst and base (1.0 mmol) in solvent(10 mL) at 140 C for a certain time (h) under an nitrogen atmosphere. GC conversion based on used. a 0.01 g Cu-SAPO-34 catalyst used. b 0.03 g Cu-SAPO-34 catalyst used. c Without Cu-SAPO-34 catalyst.

表 2 Cu-SAPO-34 催化碘苯衍生物和苯酚衍生物的 C-O 偶联反应

Table 2 Ullmann O-arylation of aryl iodides with various phenols catalyzed by Cu-SAPO-34



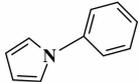
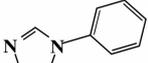
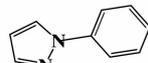
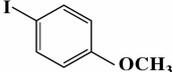
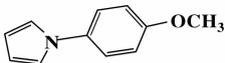
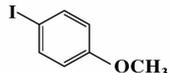
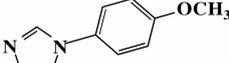
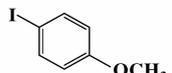
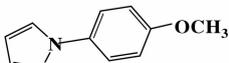
Entry	Aryl iodide	Phenol	Product	Conversion /%	Selectivity /%
1				99.5	98.3
2				98.41	96.63
3				99.99	100
4				86.18	95.97
5				97.48	63.86
6				100	93.43
7				92.28	94.58
8				87.98	67.47
9				94.94	91.16

为了研究 Cu-SAPO-34 催化剂是否适用于 Ullmann 偶联反应, 我们研究了不同的碘苯衍生物和苯酚衍生物之间的反应, 如表 2 所示. 当碘苯与不同的苯酚衍生物反应, 碘苯的转化率都很高, 且保持着较高的选择性; 当苯酚对位上存在斥电子基团时碘苯衍生物的转化率和产率依然很高((表 2), 3, 6 和 9); 但当斥电子基存在于间位时, 碘苯衍生

物转化率依然较高, 但是选择性较低((表 2), 2, 5 和 8), 这可能是由于空间位阻效应的影响. 我们同样研究了 C-N 键的偶联反应(表 3). 当碘苯和吡咯反应时, 转化率和产率都很高; 但碘苯与吡唑和咪唑反应的转化率和选择性就相对较低; 尤其当碘苯上存在斥电子基如甲氧基时, 会使转化率和产率相对更低.

表3 Cu-SAPO-34 催化碘苯衍生物和的 C-N 偶联反应

Table 3 N-Arylation of N-heterocycles with iodobenzene derivatives catalyzed by Cu-SAPO-34

Entry	Aryl iodide	N-heterocyclic	Product	Conversion /%	Selectivity /%
1				99.59	85.97
2				85.97	75.01
3				86.59	79.00
4				99.18	69.57
5				84.56	58.43
6				83.56	65.97

3 结论

首先,合成了 SAPO-34 分子筛,而后利用离子交换和高压加氢的方法制备了 Cu-SAPO-34 催化剂,催化剂的制备方法简单、方便并且对环境无污染.得到的催化剂 Cu 稳定的负载在了 SAPO-34 分子筛上,且通过高压加氢完全被还原.最后证明以 Cu-SAPO-34 为催化剂的反应体系简单、迅速、无需配体且转化率较好.

参考文献:

- [1] a. Zhang C, Zong X, Zhang L, *et al.* Copper-catalyzed aerobic oxidative cross-dehydrogenative coupling of amine and alpha-carbonyl aldehyde: a practical and efficient approach to alpha-ketoamides with wide substrate scope [J]. *Org Lett*, 2012, **14**(13): 3280-3283.
 b. Ren Hong-yan(任红艳), Liu Zheng-juan(刘郑娟), Xu Shan(许珊), *et al.* Rod-like ceria supported Pt as catalysts for methanol oxidation(棒状 CeO₂负载 Pt 催化剂的合成及其电化学性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 173-178.
 c. 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.

- [2] Yue Zhi-ping(乐治平), Huang Yan-qiu(黄艳秋), Dai-lili(代丽丽), *et al.* Sepiolite-supported Cu catalyst for vapour phase hydrogenation of fufural alcohol(海泡石负载 Cu 催化糠醛气相加氢制糠醇反应) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2005, **19**(1): 69-71.
 [3] Senra J D, Aguiar L C S, Simas A B C. Recent progress in transition-metal catalyzed C-N cross-couplings: emerging approaches towards sustainability [J]. *Curr Org Synth*, 2011, **8**(1): 53-78.
 [4] Guan Jin-tao(关金涛), Wei Ben-mei(未本美), Dai Zhi-qun(戴志群), *et al.* Progress of Cu-catalyzed sonogashira cross-coupling reaction(铜催化 sonogashira 交叉偶联反应的研究进展) [J]. *Chem World (China)*(化学世界), 2012, (8): 508-511.
 [5] Wang B, Wen C, Chui Y Y, *et al.* Remarkable crystal phase effect of Cu/TiO₂ catalysts on the selective hydrogenation of dimethyl oxalate [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**

- (37): 29040–29047.
- [6] Alayon E M, Nachttegaal M, Ranocchiaro M, *et al.* Catalytic conversion of methane to methanol over Cu-mordenite [J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(3): 404–406.
- [7] John M, Anup B, Shunsuke C, *et al.* Cu⁰ Nanoparticles Deposited on nanoporous polymers: a recyclable heterogeneous nanocatalyst for Ullmann coupling of aryl halides with amines in Water [J]. *Sci Rep*, 2015, **5**: 8294.
- [8] Gong J L, Yue H R, Zhao Y J, *et al.* Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰–Cu⁺ sites [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(34): 13922–13925.
- [9] Kou R, Shao Y Y, Mei D H, *et al.* Stabilization of electrocatalytic metal nanoparticles at metal-metal oxide-graphene triple junction points [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(8): 2541–2547.
- [10] Egashira M, Takatsuji H, Okada S, *et al.* Properties of containing Sn nanoparticles activated carbon fiber for a negative electrode in lithium batteries [J]. *J Pow Sour*, 2002, **107**(1): 56–60.
- [11] Hao Xiang-ying (郝向英), Guo Hai-fu (郭海福), Liu Shuang-xi (刘双喜), *et al.* Application of molecular sieve-supported copper catalysts in hydroxylation of phenol (负载型铜系分子筛催化剂在苯酚羟基化反应中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2009, **23**(2): 135–138.
- [12] Deng Duo-hua (邓躲华), Xia xiang (夏湘), Luo Tan-jin (罗痰金), *et al.* Different zeolite-base and of synthesis of antibacterial Cu-zeolite by solid phase ionic reaction (不同沸石基体、固相离子交换法制备铜型抗菌沸石) [J]. *Chem World (China)* (化学世界), 2008, (7): 389–391.
- [13] Raquel M F, Manuel M, Joakim R, *et al.* Synthesis, characterization and reactivity of high hydrothermally stable Cu-SAPO-34 materials prepared by “one-pot” processes [J]. *J Catal*, 2014, **314**: 73–82.
- [14] Yu T, Hao T, Fan D Q, *et al.* Recent NH₃-SCR mechanism research over Cu/SAPO-34 catalyst [J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(13): 6565–6575.

Ullmann-type Coupling Reactions Catalyzed by SAPO-34 Supported Copper Nanoparticles

LI Heng-yu, BAI Jie, WANG Jun-zhong, LI Chun-ping

(College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: SAPO-34 zeolite was synthesized by hydrothermal method with triethylamine as the template. Then the Cu-SAPO-34 catalyst was synthesized by ion exchange and high-pressure hydrogenation method. And the structure of the catalyst was characterized by XRD, SEM, TEM, H₂-TPR, XPS and other methods. The results showed that the morphology of the prepared catalysts was more regular and all of the copper ions were reduced to Cu, and the copper nanoparticles were small and evenly distributed on the surface of the molecular sieve. The catalyst was used for Ullmann-type couplings under ligand-free conditions. The catalyst exhibited high catalytic activity in C—O and C—N bond formation couplings.

Key words: hydrothermal method; ion exchange; high-pressure hydrogenation; coupling reaction