文章编号:1001-3555(2013)06-0548-08

Cu-Mg-Al 类水滑石的制备及其对 二苯醚合成的催化性能研究

包玉红,贾美林*,王 奖,包永胜,萨嘎拉,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:采用水热-尿素水解法制备了系列含 Cu²⁺的类水滑石化合物 Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs,并考察了这些催化剂对苯酚 和碘苯合成二苯醚反应的催化性能.利用 X 射线粉末衍射(XRD)、差热热重(TG-DTA)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)和扫描电镜(SEM)等方法对催化剂进行了表征.结果表明,Cu²⁺含量较低时,类水滑石催化剂具有较好的结 晶度和热稳定性,随 Cu²⁺含量的增加,层板间距加大,热稳定性也随之降低.催化活性测试结果表明,适量 Cu²⁺的掺入可使催化剂的催化活性提高,其中催化剂 Cu₂Mg₁Al₁-LDHs 具有较好的催化活性,在 80 ℃条件下二苯醚收 率达到 55%.

关键词:类水滑石;二苯醚;铜离子;苯酚;碘苯 中图分类号:0643.32 文献标志码:A

水滑石类化合物(Hydrotalcite-like Compounds) 是一类近年来发展迅速的阴离子型粘土. 天然存在 的水滑石大都是镁铝水滑石,自然界含量很少,分子 式为 Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O,是由带正电荷的水 镁石层结构和层间填充带负电荷的阴离子所构成的 层柱状化合物. 由于它们的主体成分一般是由两种 金属的氢氧化物构成,因此又称其为层状双金属氢 氧化物(Layered Double Hydroxides, 简称 LDHs)^[1-2]. 其化学组成通式: [M²⁺_{1-x}M³⁺_x (OH)²⁺₂ [Aⁿ⁻]_{z/n} · mH,0], 其中 M²⁺和 M³⁺分别代表 2 价和 3 价的金 属阳离子, A^{*-}为层间阴离子, 可在一定范围内被半 径相似的阳离子同晶取代,由水滑石层板正电荷数 量变化引起层间平衡阴离子的数量改变, 使催化剂 的酸碱性发生变化,进而在催化反应中显示出优良 的性能.因此掺杂的类水滑石催化剂作为一种优良 的固体碱催化剂已引起了人们的广泛关注^[3-4].合 成水滑石类化合物的常用方法有共沉淀法和水热 法,共沉淀法是在一定温度下将混合盐溶液和混合 碱溶液共滴生成沉淀[5-6],需要控制反应温度、滴 速、pH 值等条件,由于条件控制较难,难以制得高 结晶度的 LDHs 样品.水热法是对共沉淀法的一种

二苯醚是一种重要的有机化合物,是多种农药如菊酯类杀虫剂、克螨物及香精、香皂、化妆品、玫瑰花型香料合成的中间体,被广泛应用于工业领域和医药化学中^[10].传统的二苯醚类化合物的合成方法主要包括 Ullmann 和 Goldberg^[11]法.但反应条件苛刻(如反应温度高、时间长、反应需要强碱和毒性较大的有机膦化合物作为配体等),而且存在着产率低、产物复杂等缺点.已有研究报道纳米CuO,CuI和 Cu₂O 在无配体条件下可催化合成二苯醚,但二苯醚收率较低^[12-14].Sreedhar 等^[15]报道了 Cu 负载的水滑石 Cu/Al-LDHs 催化的卤苯与酚

改进,合成过程中以含有构成 LDHs 层板金属离子 的可溶性盐为原料,在高温高压下用水处理而得到 LDHs,但是产物的晶粒尺寸及分布较难控制.采用 尿素为碱沉淀剂,因沉淀反应在低过饱和度下进 行,可得到晶相均一、晶形较好的高结晶度类水滑 石产物沉淀^[7-8].杨小丽等^[9]采用水热法和尿素水 解法联合即水热-尿素水解法制备了 Cu-Ni-Al 类水 滑石,发现此法具有操作简单,得到的水滑石样品 结晶度高的优点,因此我们利用这一方法进行了类 水滑石的合成.

收稿日期: 2013-08-04;修回日期: 2013-10-25.

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金重点项目(2010ZD03).

作者简介:包玉红(1989-),女,硕士研究生. E-mail:815047919@qq.com.

^{*} 通讯联系人, E-mail: jml@ imnu. edu. cn.

偶联制备二苯醚的反应,但是在催化剂结构及载体 对催化剂影响方面的研究欠缺.

我们采用水热-尿素水解法制备了系列 Cu²⁺掺 杂的类水滑石,并应用于苯酚和碘苯合成二苯醚的 反应中,考察了催化剂中 Cu²⁺含量、溶剂、碱、反 应温度及反应时间对苯酚和碘苯合成二苯醚反应的 影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用水热-尿素水解法合成类水滑石催化剂. 具体方法如下:取一定量的Cu(NO₃)₂・3H₂O (AR. 国药集团化学试剂有限公司),Mg(NO₃)₂・ 6H₂O(AR. 国药集团化学试剂有限公司)和 Al(NO₃)₃・9H₂O(AR. 国药集团化学试剂有限公 司),溶于200 mL 二次水中,加入一定量的尿素, 然后转入高压反应釜中,在1h内升温到180 ℃, 在180 ℃下反应3h,自然冷却至室温,过滤,洗涤 至中性,所得产物在120 ℃空气气氛下干燥12h, 得到灰蓝色固体.为考察Cu²⁺含量的影响,制备了系 列不同 $n_{Cu}/n_{Mg}/n_{Al}$ 比的样品,样品中 $n_{(Mg+Cu)}/n_{Al}$ = 3,得到的水滑石类化合物表示为Cu_xMg_{3x}Al₁-LDHs (x=0,1,1.5,2,3).

1.2 催化剂的表征

样品的 XRD 分析在德国布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪上进行. Cu 靶, Kα 辐射源(λ=0.1540 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 5°~70°.

催化剂的 Cu/Mg/Al 是由岛津 ICPQ-1000 电感 耦合等离子体发射光谱仪测得(ICP-AES).载气为 氩气,溶液提升量为 2.7 mL/min,高频 27.2 MHz, 功率 1.2 kW.

样品的红外光谱(FT-IR)分析在美国的 Nicolet 公司 NEXUS670-FT-IR 仪器上进行测试,采用 KBr 压片法制样,样品和 KBr 比例为1:10,测量波数 范围为400~4000 cm⁻¹.

H₂-TPR 分析实验在 Chem BET TPR/TPD Chemisorption Analyzer 多用吸附仪上进行,反应管 为石英管,在 150 ℃用纯 Ar 吹扫 30 min,脱附样品 表面吸附的水,冷却至室温. 然后,进行程序升温 还原反应从室温开始到 500 ℃,样品装量 50 mg, H₂+Ar 混合气(H₂/Ar=5/95)为还原气,升温速率 为 10 ℃/min,仪器衰减调为 32, TCD 检测器检测.

样品的 TG-DTA 分析在日本岛津公司 DTG-60H 综合热分析仪上完成.升温速率 5 ℃/min,从室温 升至 800 ℃,空气气氛.

比表面积测定(BET-BJH)由美国麦克公司 ASAP2020 孔结构及比表面积分析仪测得.首先将 样品在110 ℃真空脱气预处理6h,然后在77 K(液 氮)下进行静态氮吸附,用8点BET 模型计算得到 样品的比表面积,根据脱附曲线 BJH 模型拟合计算 得到孔径分布和孔体积.

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM) 是在 Hitachi(日立)新型高分辨场发射扫描 电子显微镜 SU8010 上进行,扫描电镜工作电压为 0.1~30 kV.

1.3 催化剂的性能评价.

将底物1 mmol 碘苯、1.5 mmol 苯酚和2 mL 溶 剂二甲基亚砜、1 mmol 甲醇钾、及0.05 g 催化剂加 入到 10 mL 反应容器中,磁力搅拌下 80 ℃恒温水 浴反应 24 h.反应完毕后经冷却、离心分离过滤出 催化剂,催化剂回收再利用.反应产物中液相产物 用岛津 GC-2014 型气相色谱仪分析,FID 检测器, HP-5 型毛细管柱,检测温度 310 ℃,进样温度 300 ℃,采用外标法进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 为催化剂的 XRD 衍射图.



Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs sample

由图可以看出,采用水热-尿素水解法合成的 化合物在2*θ*=11.6°、23.5°、34.8°、60.6°附近 出现类水滑石的四个特征衍射峰,对应(003)、 (006)、(009)、(110)面,表明合成的样品是类水 滑石物质^[16-18].随 $n_{Cu^{2+}}/n_{Mg^{2+}}$ 比例的变化,衍射峰 位置没有明显的变化,这可能是因为构成八面体中 的 $Cu^{2+}(r=0.65 \text{ Å})$ 和 $Mg^{2+}(r=0.69 \text{ Å})$ 的离子半 径相近.从 XRD 谱图可以看出:随着 Cu^{2+} 含量的增 加,衍射峰强度减弱,表明形成的类水滑石结晶度 下降, Cu^{2+} 取代层板上 Mg^{2+} 的难度增加;当 Mg^{2+} 全 部被 Cu^{2+} 取代层板上 Mg^{2+} 的难度增加;当 Mg^{2+} 全 部被 Cu^{2+} 替换时,水滑石类化合物(110)面特征衍 射峰很弱,而且在 2θ =36°处观察到了CuO衍射峰, 这可能是 Cu^{2+} 的姜-泰勒效应使得水滑石类化合物 的部分结构被破坏所导致的^[19-21].表1列出了由谢 乐公式计算得到的粒径数据和催化剂 ICP 数据.可 以看出,类水滑石 Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs 由于引入 Cu²⁺,粒径减小,样品中实际组分与理论值相近.

表1 Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs 的晶粒尺寸和 ICP 数据

Catalyst	Cu/Mg/Al Atomic ratio*	Particle size/nm
$\mathrm{Mg}_{3}\mathrm{Al}_{1}\mathrm{-LDHs}$	$3.09(Mg^{2+})$: $1.0(Al^{3+})$	12.2
$Cu_1Mg_2Al_1$ -LDHs	1.04 : 1.95 : 1.0	11.8
Cu _{1.5} Mg _{1.5} Al ₁ -LDH	s 1.47 : 1.43 : 1.0	11.3
$Cu_2Mg_1Al_1$ -LDHs	2.12:0.91:1.0	9.9
Cu_3Al_1 -LDHs	$2.87(\mathrm{Cu}^{2^+}) \div 1.0(\mathrm{Al}^{3^+})$	9.5

* ICP determines

2.2 FT-IR 结果分析

图 2 为催化剂的 FT-IR 图. 如图 2 所示,所有的 化合物在 $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处出现一较宽的吸收峰, 这主要是由层和层间水分子的伸缩振动引起的. 与 自由状态的 $-OH(3600 \text{ cm}^{-1})$ 相比,此峰向低波数位 移,这是因为层间水分子可能与层间阴离子 CO₃²或 层板羟基之间发生氢键作用; 2 950 cm⁻¹ 处的谱峰为 CO_3^2 -H₂O之间以桥接模式作用所致, 而 Mg₃Al₁-LDHs 的此峰较含 Cu²⁺的类水滑石较显著, 表明前者 CO3²-H,O桥接作用强于后者,这种作用很可能有利 于CO32-在Mg3A11-LDHs 层间以有序的对称排列方 式稳定存在. 1 370 cm⁻¹ 附近的峰是 CO₃²⁻中的 C—O 不对称伸缩振动引起的吸收峰;600~700 cm⁻¹ 的吸 收峰归属于 C-O 的面内弯曲振动特征峰, 424 cm⁻¹ 左右出现的吸收峰是水滑石类化合物的骨架振动特 征吸收峰. IR 谱图进一步验证了合成的产物具有水 滑石类化合物的特征^[22-24].





2.3 H₂- TPR 结果分析

图 3 是催化剂的 H₂-TPR 谱图.如图所示,随着 Cu²⁺的引入,催化剂在 300~400 ℃温度区间内出现 了还原峰.根据文献报道^[25]一般可将此温度区间的 还原峰归属为 CuO 到 Cu 的还原.对于 Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs 系列催化剂,随 Cu²⁺含量的增加,H₂ 还原峰向 低温移动,耗氢量增加,即随着铜含量的增加催化剂 的还原能力提高,这与文献[24]报道的结果相一致. 而 Cu₃Al₁-LDHs 的还原峰向高温偏移,这可能与 Cu₃Al₁-LDHs 中有部分 CuO 存在有关.



图 3 Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs 的 H₂-TPR 谱图

Fig. 3 H_2 -TPR profiles of $Cu_x Mg_{3-x}Al_1$ -LDHs sample.

2.4 TG-DTA 结果分析

为了进一步证实水滑石的结构并了解水滑石的 热分解过程,做了差热热重(TG-DTA)分析,结果 如图4所示.



图 4 Cu_xMg_{3.x}Al₁-LDHs 的 TG-DTA 曲线 Fig. 4 TG and DTA curves of Cu_xMg_{3.x}Al₁-LDHs sample

可以看出, Mg₃Al₁-LDHs 和 Cu₂Mg₁Al₁-LDHs 催 化剂均有2个非常明显的失重台阶和2个独立的吸 热峰, Mg, Al₁-LDHs 催化剂最大吸热峰在 169.3~ 212.2 ℃和 374.9~403.7 ℃; Cu₂Mg₁Al₁-LDHs 催 化剂最大吸热峰在 109.3~206.1 ℃和 345.5~ 412.8 ℃ 表明催化剂的热分解过程分两个过程进 行. 低温吸热峰对应的是水滑石表面吸附水和晶体 层间结晶水的移除过程,这一阶段 Mg,Al₁-LDHs 水 滑石失重约 19%, Cu₂Mg₁Al₁-LDHs 类水滑石失重 约30%;高温吸热峰对应的是层间 CO₃²以 CO₂的 形式释放,此阶段 Mg₃Al₁-LDHs 水滑石失重约 12%, Cu₂Mg₁Al₁-LDHs 类水滑石失重约 25%. 从 分析结果可以看出, Cu₂Mg₁Al₁-LDHs 类水滑石样 品分解温度稍低,类水滑石热稳定性较差.随层板 上 Cu²⁺的增加, Cu²⁺本身具有姜-泰勒畸变会很大程 度的影响层板的稳定性,从而导致含铜水滑石的稳 定性降低.

2.5 BET 及 BJH 结果分析

催化剂的比表面积及 N₂ 吸附-脱附分析结果示 于图 5. 由图可知,采用水热-尿素水解法制备的 Cu_xMg_{3x}Al₁-LDHs 均出现 IV 型吸附等温线,呈现出 H3 型迟滞环,表明样品均具有介孔结构.水热法 制备的 Mg₃Al₁-LDHs 催化剂吸附曲线在较高的相对 压力下也不表现出极限吸附量,吸附量随着压力的 增加而递增,说明样品具有狭缝状孔结构,并且孔 径分布较宽(5~25 nm),孔径较大.引入 Cu²⁺后, 随 Cu²⁺含量的增加,孔径变大;由催化剂的比表面 积数据发现,Mg₃Al₁-LDHs 水滑石的比表面积为 72 m²/g,而 Cu₂Mg₁Al₁-LDHs 的比表面积为 77 m²/g, 孔径从 22.0 nm 增加至 27.2 nm,这可能是由于 Cu²⁺的引入,使得金属离子之间的平均距离逐渐减 小、层间距增大导致比表面积增加^[17].



图 5 Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs 的吸附-脱附等温线(插图为 BJH 孔径分布)

551



2.6 SEM 结果分析

催化剂的扫描电镜图片如图 6,其中图(a)和 (b)分别是 Mg_3Al_1 -LDHs 和 $Cu_2Mg_1Al_1$ -LDHs 的 SEM 图片.由图(a)、(b)可知,得到的水滑石由 无数的小层板组成,因而呈现层片状形态^[1].但有 所不同的是,当掺杂 Cu^{2+} 时(图 b),和 Mg_3Al_1 -LDHs 水滑石(图 a)相比,表面规整度有所变差,层 片状表面形态也有所改变, Mg_3Al_1 -LDHs 整体更加



均匀, 层片较薄且孔的大小较均匀. 而掺杂 Cu²⁺时 层状结构仍保持但层片稍微变大且有结构坍塌的倾 向, 与 XRD、BJH 结果相吻合.

2.7 活性结果

2.7.1 Cu²⁺含量对反应的影响 为了研究 Cu²⁺含量对催化剂性能的影响,制备了系列 Cu²⁺含量不同的 Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs 催化剂并对其进行活性实验,实验结果如表 2 所示.



图 6 Cu_xMg_{3-x}Al₁-LDHs 的扫描电镜图 Fig. 6 TEM image of the Mg₃Al₁-LDHs(a) and Cu₂Mg₁Al₁-LDHs(b) sample (a) Mg₃Al₁-LDHs; (b) Cu₂Mg₁Al₁-LDHs

表2催化剂及铜镁比对合成二苯醚反应的影响

Table 2 Influence of Cu/Mg ratio in catalyst on synthesis of diaryl ether reaction



Entry	Catalyst	Conversion ^a /%	Selectivity/%	Yield/%
1	Mg_3Al_1 -LDHs	-	-	-
2	$Cu_1 Mg_2 Al_1 \text{-}LDHs$	32	100	32
3 *	$\mathrm{Cu}_{1.5}\mathrm{Mg}_{1.5}\mathrm{Al}_1 ext{-}\mathrm{LDHs}$	40	100	40
4	$\rm Cu_2Mg_1Al_1\text{-}LDHs$	55	100	55
5	Cu ₃ Al ₁ -LDHs	49	100	49
6*	Cu/Al-LDHs	29	100	29
7 *	CuO	9	100	9

Reaction conditions: PhI(1.0 mmol), PhOH(1.5 mmol), Cat. (50 mg), CH₃KO(1.0 mmol), DMSO(2 mL), 80 °C, 24 h; a. the conversion of PhI

从表 2 可以看出: Mg_3Al_1 -LDHs 水滑石并不具 有催化活性,随着 Cu^{2+} 的引入,催化活性提高; $n_{Cu}/n_{Mg}=2$ 的 $Cu_2Mg_1Al_1$ -LDHs 催化剂上,产物收率 最高. 由催化剂的 H_2 -TPR 谱图也可以看到 $Cu_2Mg_1Al_1$ -LDHs 催化剂还原温度低,可还原性高, 因此具有良好的催化活性;而当镁全部被铜取代 后,催化活性下降,这可能是因为 Cu²⁺的 Jahn-Teller 效应,使得水滑石结构被破坏,因而降低了催化剂活性.为了研究水滑石结构对催化剂活性的影响,制得与催化剂 Cu_{1.5}Mg_{1.5}Al₁-LDHs 相同铜含量的负载型 Cu/Al-LDHs 催化剂并比较了其活性.在相同反应条件下,发现所有催化剂的产物选择性均

100%,但采用 Cu/Al-LDHs 催化剂进行反应,二苯 醚收率才有 29%;采用纳米 CuO 进行反应时,产物 收率只有 9%.这一结果进一步表明水滑石的结构 对催化剂活性有一定影响.

2.7.2 碱及溶剂种类对反应的影响 为进一步优 化反应条件,研究了不同碱和溶剂对产物收率的影 响,实验结果如表3所示.从表3可以看出,采用 二甲基亚砜为溶剂时有利于反应的进行.另外,碱 对反应也有影响,利用强碱甲醇钾时,二苯醚的选 择性和收率均较高,而随所采用碱的碱性减弱,二 苯醚的选择性和产率也随之降低.

2.7.3 反应时间及温度对反应的影响 进一步考察了反应时间和反应温度对产物收率的影响实验,实验结果如表4所示.通过表4可以看出,产物的收率随反应时间增加而增加,这是因为随着反应时间的延长,反应更加完全,因此产物收率增加.另外,产物收率也随反应温度的增加而增加,表明该反应为吸热反应,最佳反应温度为110℃.

Entry	Base	Solvent	Conversion ^a /%	Selectivity/%	Yield/%
1	CH ₃ OK	THF	<1	100	<1
2	CH ₃ OK	DMF	22	100	22
3	CH ₃ OK	DMSO	55	100	55
4	CH ₃ ONa	DMSO	37	100	37
5	C_2H_5ONa	DMSO	22	100	22
6	КОН	DMSO	16	89	14
7	K_2CO_3	DMSO	8	65	5
8	Na_2CO_3	DMSO	7	62	4

表 3 碱和溶剂对合成二苯醚反应的影响							
Table 3 Inf	luence of	base and	solvent o	n synthesis	of diaryl	ether	reaction

Reaction conditions: PhI(1.0 mmol), PhOH(1.5 mmol), $Cu_2Mg_1Al_1$ -LDHs (50 mg), Solvent(2 mL), base(1.0 mmol), 80 °C, 24 h; a. the conversion of PhI

表 4 不同反应时间和温度对合成二苯醚反应的影响

Table 4 Influence of reaction time and temperature on synthesis of diaryl ether reaction

Entry	Temperature∕ ℃	Time/h	Conversion ^a /%	Selectivity/%	Yield/%
1	80	6	18	100	18
2	80	12	28	100	28
3	80	18	32	100	32
4	80	24	55	100	55
5	90	24	64	100	64
6	100	24	78	100	78
7	110	24	85	100	85

Reaction conditions: PhI(1.0 mmol), PhOH(1.5 mmol), Cu₂Mg₁Al₁-LDHs(50 mg), CH₃OK(1.0 mmol), DMSO(2 mL);

a. the conversion of PhI

3 结 论

采用水热-尿素水解法制备了系列不同 Cu/Mg/

Al 比的类水滑石催化剂,发现铜含量较少时,形成 的水滑石结构规整,热稳定性高,而随 Cu²⁺含量的 增加,类水滑石样品热稳定性下降. 制备的 $Cu_x Mg_{3-x} Al_1$ -LDHs 系列类水滑石催化 剂对二苯醚的合成表现出较好的催化活性,且水滑 石的结构对催化剂的催化活性起到了促进作用. $Cu_2 Mg_1 Al_1$ -LDHs 催化剂的催化活性最好,在 80 \mathbb{C} 条件下二苯醚收率可达 55%,110 \mathbb{C} 条件下可达 85%.

参考文献:

- Zhang Guo-qiang (张国强), Li Ji-wei (李集伟), Yang Le-fu (杨乐夫), et al. Studies of the Mg-Al and cationincorporated hydrotalcites[J]. Acta Phys Chim Sin (物 理化学学报), 2006, 22(2): 146-151.
- [2] Zhang Feng(张峰), Cao Xiao-xia (曹晓霞), Ni Zheming (倪哲明), et al. Surface properties of Mg/Al hydrotalcite like compound and its modified products[J]. J Inorg Chem (无机化学学报), 2008, 25(2):271-277.
- [3] Chen Wei (陈伟), Li Dan-zhen (李旦振), He Shunhui (何顺辉), et al. Photocatalytic oxidation of benzene on nano-crystalline Mg-Al-HT/TiO₂ heterocompounds [J]. Chin J Catal (催化学报), 2010, 31(8): 1037-1043.
- [4] Liu Yan-xia (刘艳侠), Sun Kun-peng (孙鲲鹏), Xu Xian-lun (徐贤伦). Studies of cation-I ncorporated hydrotalcites as catalyst for acetone condensation to isophorone[J]. *J Mol Catal* (China) (分子催化), 2008, 22(3): 205-208.
- [5] Xie Xian-mei (谢鲜梅), Liu Jie-xiang (刘洁翔), Song Jian-ling (宋健玲), et al. Preparation and properties of copper-containing hydrotalcite-like compound[J]. Chin J Catal (催化学报), 2003, 24(8): 569-573.
- [6] Sun You-song (孙幼松), Jiao Qing-ze (矫庆泽), Zhao Yun (赵 芸), et al. Assembly and structural characterization of terephthalate-pillared hydrotalcites[J]. J Appl Chem (China), 2001, 18(10): 781-784.
- [7] Lu Ying (陆英), Cheng Xiang (程翔), Xing Bo (邢 波), et al. Influence of reaction time of urea hydrolysisbased Co-precipitation on the structure of ZnAl layered double hydroxides and the phosphate adsorption[J]. Environmental Science (环境科学), 2012, 33(8): 2868-2874.
- [8] Feng Yong-Jun (冯拥军). Synthesis, structural analysis and performance of copper-containing hydrotalcite-like materials[D](北京化工大学硕士论文). 2003.
- [9] Yang Xiao-li (杨小丽), Li Shu-xiao (李树晓), Zhao Zhen-bo (赵振波). Preparation and characterization of

CuNiAl hydrotalcites and their catalytic performances [J]. Chemical Intermed iate (化工中间体), 2010, 8: 25-29.

- [10] Naidu A B, Raghunath O R, Prasad D J C, et al. An efficient BINAM-copper (II) catalyzed ullmann-type synthesis of diaryl ethers [J]. Tetrahedron Letters, 2008, 49: 1057-1061.
- [11] Marcoux J F, Doye S, Buchwald, et al. A general copper-catalyzed synthesis of diaryl ethers [J]. Am Chem Soc, 1997, 119 : 10539-10540.
- [12] Ling Peng-xiang, Li Dao, Wang Xing-yi. Supported CuO/γ-Al₂O₃ as heterogeneous catalyst for synthesis of diaryl ether under ligand-free conditions [J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2012, 357: 112-116.
- [13] Naidu A B, Jaseer E A, Sekar Govindasamy. General, mild and intermolecular ullmann-type synthesis of diaryl and alkyl aryl ethers catalyzed by diol copper(I) complex
 [J]. J Org Chem, 2009, 74: 3675-3679.
- [14] Jee Young Kim, Ji Chan Park, Aram Kim, et al. Cu₂O Nanocube-catalyzed cross-coupling of aryl halides with phenols via ullmann coupling [J]. Eur J Inorg Chem, 2009, 4219-4223.
- [15] Sreedhar B, Arundhathi R, Amarnath M, et al. Efficient catalytic activity of copper/aluminum hydrotalcite in diaryl ether synthesis; Synthesis, 2009, 3: 483–487.
- [16] Du Yi-bo (杜以波), He Jing (何静), Li Feng (李峰), et al. The preparation and characterization of hydrotalcite and hydrotalcite-like compounds [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学学报), 1997, 24(3): 76-88.
- [17] Xie Hui (谢 晖), Jiao Qing-ze (矫庆泽), Duan Xue (段 雪). Synthesis of hydrotalcite by hydrothermal method[J]. Chin J Appl Chem, 2001, 18(1): 70-72.
- [18] Li Kai-rong (李凯荣), Gu Xiao-qing (谷晓庆), Hao De-biao (郝德彪), et al. Synthesis and characterization of Mg-Al hydrotalcite-like compounds as well as their catalytic performance for t he condensation of acetone [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2010, 24 (4): 309-314.
- [19] Ni Zhe-ming (倪哲明), Xue Ji-long (薛继龙). Synthesis of CuMgAl layered double hydroxides for efficient photocatalysis of rhodamine B[J]. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 2013, 34 (3): 503-508.
- [20] Feng Yong-jun (冯拥军), Li Dian-qing (李殿卿), Li Chun-xi (李春喜), et al. Synthesis and structural analysis of Cu-Ni-Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like materials[J].

Acta Chim Sinica (化学学报), 2003, 61(1): 78-83.

- [21] Zhang Hui (张 慧), Qi Rong (齐 荣), Duan Xue (段 雪). Studies on structures and properties of MgAl and MgFe layered double hydroxides[J]. J Inorg Chem (无 机化学学报), 2002, 18(8): 834-837.
- [22] 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[J]. J Mol Catal (China) (分子 催化), 2013, 27(1): 37-41.
- [23] Zhang Cheng-ming (张成明), Sun Kun-peng (孙鲲鹏), Xu Xian-lun (徐贤伦). Preparation of CuMn-con-

taining hydrotalcites and it is solvent-free catalytic oxidation of benzyl alcohol[J]. *J Mol Catal* (China) (分子 催化), 2010, **24**(4): 304-308.

- [24] Tang Ying (汤 颖), Liu Ye (刘 晔), Lu Yong (路 勇), et al. Methanol steam reforming over CuZnAl catalysts derived from hydrotalcite precursor [J]. Chin J Catal (催化学报), 2006, 27(11): 987-992.
- [25] He Mai (何迈), Fang Ping (方萍), Xie Guan-qun (谢冠群), et al. Characterization of CuO species in CuO/CeO₂-Al₂O₃ catalysts by in-situ XRD, raman spectroscopy and TPR[J]. Acta Phys Chim Sin (物理化学 学报), 2005, 21 (9): 997-1000.

The Production of Cu-Mg-Al Hydrotalcite Like Compounds and Their Performance for the Synthesis of Diaryl Ether

BAO Yu-hong, JIA Mei-lin^{*}, WANG jiang, BAO Yong-sheng, Sagara, BAO Zhaorigetu (Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: Cu-Mg-Al hydrotalcite like compounds with different Cu-Mg-Al molar ratios were synthesized by urea hydrolysis-hydrothermal synthetic methods. The synthesized compounds were characterized by XRD, DTA, TPR, IR and SEM. The results showed that these compounds have structure of hydrotalcite with good crystallinity and thermal stability when the content of Cu^{2+} was low. With the increasing of the content of Cu^{2+} , the interlayer-spacing was enhanced and the thermal stabilities were reduced. The results demonstrated that the catalytic activity of layered double hydroxides (LDHs) can be improved with the inducing of Cu^{2+} . $Cu_2Mg_1Al_1$ -LDHs catalyst gave high activity among the studied compounds, with 55% diaryl ether yield at the reaction of 80 °C. **Key words**; hydrotalcites; diaryl ether; Cu^{2+} ; phenol; iodobenzene