

壳聚糖亚胺环钯化合物对碘代苯与丙烯酸反应的催化性能

刘 蒲¹, 张 鹏², 刘 晔³, 李三华¹, 王向宇¹

(1. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450052; 2. 华北水利水电学院 环境与市政工程学院, 河南 郑州 450011;

3. 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 华东师范大学 化学系, 上海 200062)

摘 要: 以苯甲醛或其衍生物对壳聚糖进行接枝改性制得了壳聚糖席夫碱配体, 再与 Li_2PdCl_4 进行环钯化合成了壳聚糖亚胺环钯化合物催化剂 **1-10**. 研究了该类催化剂对碘代苯或碘苯衍生物与丙烯酸偶联反应的催化性能, 结果表明该类催化剂具有较好的催化活性和一定的重复使用性能.

关 键 词: 壳聚糖; 席夫碱; 亚胺环钯化合物; 碘代苯; 丙烯酸

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

环金属有机化合物成功地应用于催化反应, 在研究金属催化及机理方面发挥着重要作用, 是金属有机化学的研究热点之一. 环钯化合物被人们所知已有 20 多年, 其作为 Heck 反应的催化剂, 以其高活性, 高选择性, 结构多变, 不需外加配体等特点引起人们的重视. 但仅有少数文献报道了环钯化合物催化剂的回收工作. Bergbreiter 报道了 SCS 型三齿环钯化合物可以很方便地固载于 PEG [poly (ethylene glycol)] 上使催化剂回收、重复使用性能提高^[1]. Nowotny 以 Milstein 催化剂为模型合成了两个系列的聚合物键联苯亚胺基环钯化合物, 虽然催化效果不及 Milstein 催化剂, 但固载于聚苯乙烯颗粒上的催化剂可以重复使用^[2]. Chih-An Lin 设计合成了聚苯乙烯键合 PC 型环钯化合物, 实验表明该催化剂用于催化丙烯酸甲酯和取代溴苯或碘苯可以得到 90% 以上的产率^[3]. 这些高分子负载的环钯化合物均以合成高分子为载体, 通过功能化引入活性基团, 制备过程中反应步骤多, 需要苛刻的反应条件, 且合成高分子本身难以降解.

过渡金属化合物化学键合在高分子上是设计催化剂的新思路. 这类催化剂兼备均相和多相催化剂的优点. 关于壳聚糖作为载体用于 Heck 反应的报道很少, 我们是最早开展这方面研究工作的小组之一^[4,5]. 至于壳聚糖化学键联环钯化合物催化剂则文献报道更少^[6,7].

天然高分子壳聚糖资源丰富、无毒、无害, 不溶于水和碱溶液、易于分离, 结构单元中含有 $-\text{NH}_2$, 易用醛接枝改性形成亚胺高分子. 具有结构多样的亚胺类化合物是形成环金属化合物的一类很好的配体. 因此鉴于亚胺环钯化合物优良的催化活性及壳聚糖中游离氨基的易于接枝改性形成亚胺化合物的特性, 我们制备出了系列壳聚糖亚胺环钯化合物催化剂, 并对其催化性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

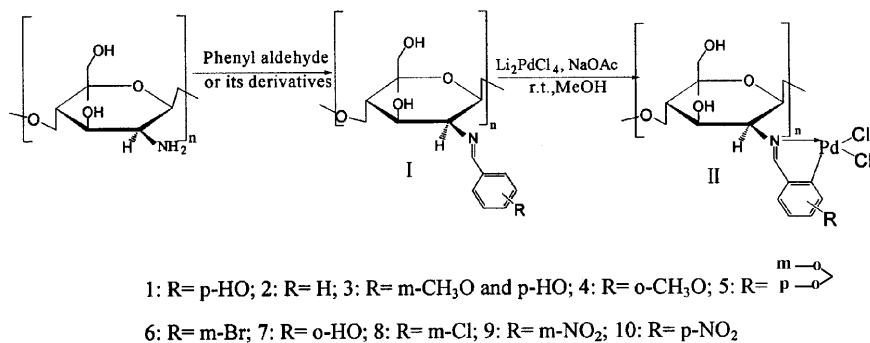
壳聚糖: 脱乙酰度 > 92%, 分子量 2.0×10^5 , 荣城鲁阳化工有限公司; 氯化钯: A. R., Pd 含量不少于 59.0%, 昆明贵研铂业股份有限公司; 丙烯酸: A. R., 天津市化学试剂研究所; 碘代苯: A. R., 北京化工厂; 取代碘苯: 北京丰特斯化工材料有限公司.

1.2 壳聚糖席夫碱及其亚胺环钯化合物的合成^[6,7]

将一定量的壳聚糖置于三口瓶中, 再依次加入一定体积比的甲醇/乙酸混合液, 过量的苯甲醛或其衍生物. 加热回流数小时, 冷却后过滤, 用甲醇充分洗涤, 直至滤液无色. 干燥后得到粉末状固体 **I (1-10)**.

准确称取壳聚糖席夫碱加入三口烧瓶中, 加入新配制的 Li_2PdCl_4 甲醇溶液, 再加入等摩尔的无水

醋酸钠, 室温搅拌直至溶液无色. 过滤并用甲醇充分洗涤, 干燥得到粉末状固体催化剂 **II** (**1-10**).



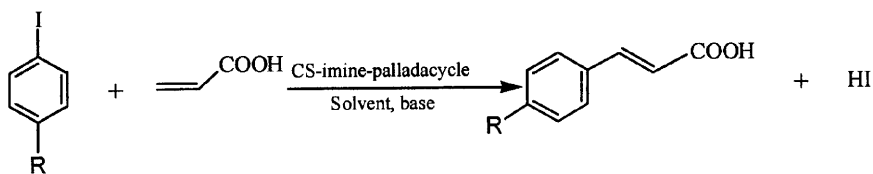
图式 1 壳聚糖席夫碱 **1-10** 及其亚胺环钯化合物的合成

Scheme 1 Synthesis of CS - schiff base **1-10** and its CS-schiff base-palladacycle

1.3 催化反应过程

在 50 mL 三口烧瓶中依次加入一定摩尔量的碘代苯或其衍生物、丙烯酸、缚酸剂、以及适量壳聚糖亚胺环钯催化剂和溶剂 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 反应混合物于一定温度下反应, 薄层色谱

(TLC) 检测反应终点. 反应完成后冷却过滤, 用溶剂洗涤回收催化剂, 滤液中加入 2% HCl 溶液调 PH = 1, 产生沉淀, 经过滤洗涤、干燥得到产物. 碘代苯及其衍生物与丙烯酸的偶联反应如图式 2 所示.



图式 2 碘代苯及其衍生物与丙烯酸的反应

Scheme 2 The c reaction of aryl iodide or its derivatives with acrylic acid

2 结果与讨论

2.1 催化剂 **1-10** 对碘代苯与丙烯酸反应的性能

肉桂酸, 又称桂皮酸, 是一种比较重要的有机合成中间体. 肉桂酸有顺、反两种异构体, 一般说肉桂酸均指反式异构体. 肉桂酸的应用广泛, 在医药工业中用作合成心可定等的中间体; 农药工业中用于制生长促进剂和长效杀菌剂, 并用于果品蔬菜的防腐; 香料工业中用于制取肉桂酸甲酯、乙酯等, 可用作食品香料、化妆品香料; 经加氢可制环己基丙酸, 进而制得菠萝香酯, 用作食用香料; 肉桂酸本身也是定香剂, 可用于生产感光树脂的主要原料乙烯肉桂酸等. 肉桂酸还是合成 L-苯丙氨酸的前驱物质, 随着国内一种新型保健甜味剂阿斯巴糖 (由 L-天门冬氨酸、L-苯丙氨酸组成) 的开发生产,

肉桂酸的市场需求量将成倍增长, 其发展前景广阔. 下面我们以壳聚糖亚胺环钯化合物 **1-10** 为催化剂, 研究了碘代苯与丙烯酸偶联生成肉桂酸的 Heck 反应, 实验结果见表 1.

从表中数据可以看出催化剂 **1-10** 对于碘代苯与丙烯酸的偶联反应具有很好的催化活性, 均能得到 80% 以上的产率, 催化剂 **4** 得到的产率高达 96.0%, 催化剂 **9** 得到的产率最低也能达到 81.1%. 环钯化合物在含催化活性物质钯相同的条件下与 PdCl₂ 的催化效果进行比较. 比较催化剂的转化频率 (TOF) 可以看出催化剂的反应活性为: Cat. **4** > Cat. **3** > Cat. **7** > Cat. **2** > PdCl₂ > Cat. **1** > Cat. **8** > Cat. **6** > Cat. **5** > Cat. **10** > Cat. **9**. 环钯化合物催化剂 **3**, **4**, **7** 的催化反应产率分别为: 91.9%、96.0%、93.0%, 高于均相催化剂 PdCl₂ 的产率

表 1 碘代苯与丙烯酸的偶联反应

Table 1 The coupling reaction of iodobenzene with acrylic acid^a

Cat.	Cat. (g)	Time (h)	Yield (%)	TON
1	0.1	2.5	87.9	465
2	0.1	2	88.8	469
3	0.1	1.5	91.9	486
4	0.1	1.5	96.0	507
5	0.1	5.75	85.8	454
6	0.1	5.2	86.9	459
7	0.1	2	93.0	492
8	0.1	4.75	87.3	462
9	0.1	7.75	81.1	429
10	0.1	7.75	83.5	441
PdCl ₂	0.0034	2.25	91.3	483

^aReaction conditions: 10.0 mmol PhI, $n(\text{PhI}) : n(\text{AA}) : n(\text{Et}_3\text{N}) = 1 : 1.5 : 1.5$, 4 mL DMF, cat **1-10**; Pd% = 2.0%, 70 °C
TON = mole of PhI / moles of Pd in catalyst added,
TOF = TON/reaction time

91.3%。这些结果表明壳聚糖亚胺环钯化合物不仅能从产物中分离，而且能够保持均相催化剂的高催化活性。

2.2 催化剂 3 对取代碘苯与丙烯酸偶联反应的性能

考察了催化剂 **3** 用于催化取代碘苯与丙烯酸的偶联反应，结果见表 2。表 2 中数据表明碘代苯分

表 2 取代碘苯与丙烯酸的偶联反应

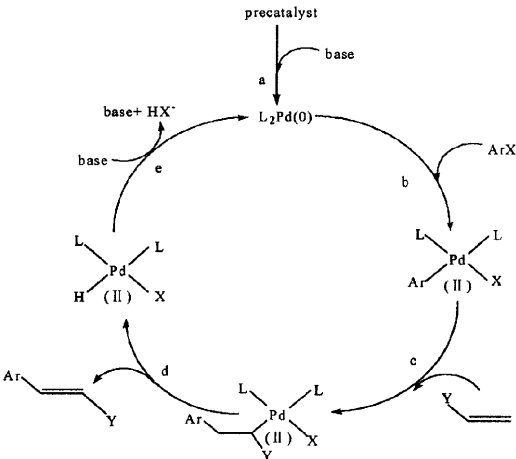
Table 2 The coupling reaction of derivatives of iodobenzene with acrylic acid^b

Entry	R	Time (h)	Yield (%)	TON	TOF (h)
1	NO ₂	6.5	95.2	201	31
2	CH ₃	8	63.4	134	17
3	OCH ₃	8	64.0	135	17
4	COOCH ₃	4	92.7	196	49
5	COOH	4	93.8	198	50

^bReaction conditions: 2.0 mmol derivatives of iodobenzene, $n(\text{PhI}) : n(\text{AA}) : n(\text{Et}_3\text{N}) = 1 : 1.5 : 1.5$, 4 mL DMF, 0.050 g cat **3**; Pd% = 2.0%, 100°C, TON = mole of PhI / moles of Pd in catalyst added,
TOF = TON/reaction time

子上连有吸电子基团时，反应易进行，如对硝基碘苯、对甲酸甲酯碘苯、对甲酸碘苯均得到 90% 以上

的产率。而含有供电子基团时，得到的产率较低，如对甲基碘代苯、对甲氧基碘苯只能得到 63.4% 和 64.0% 的产率。文献[8]提出的 Heck 反应的催化反应机理如图式 3 所示，认为该催化反应的催化循环分为预活化(a)、氧化加成(b)、配位与迁移插入(c)、β-H 消去(d)、催化剂再生(e)五个步骤。其中 Pd(0) 对 C-X 键的氧化加成是该反应的决速步骤，碘代苯上联有吸电子基团时使氧化加成更易进行，从而表现出高的反应活性。



图式 3 钯催化 Heck 反应可能机理

Scheme 3 Proposed mechanism for Heck reaction catalyzed by palladium catalyst

2.3 催化剂重复使用性能

壳聚糖亚胺环钯化合物在反应完后通过简单的过滤、洗涤可以回收再使用。以化合物 **3** 为催化剂考察了催化剂在碘代苯与丙烯酸反应中的重复使用性能。实验操作方法是在反应完后经过滤回收催化剂，并用溶剂充分洗涤，直接用于下一次反应。重复实验结果列于表 3。随着催化剂使用次数的增加，

表 3 催化剂 3 重复使用性实验

Table 3 Reusability of catalyst **3** in the reaction of iodobenzene and acrylic acid^c

Recycle No.	Time (h)	Yield (%)
Fresh	1.5	91.9
1	2.5	89.6
2	4	87.5
3	4.5	87.5
4	7	80.6

^cReaction conditions: 10.0 mmol PhI, $n(\text{PhI}) : n(\text{AA}) : n(\text{Et}_3\text{N}) = 1 : 1.5 : 1.5$, 4.0 mL DMF, 70°C, 0.10 g cat., Pd% = 2.0%

催化剂活性逐渐下降，但通过延长反应时间仍可使

反应维持高的产率, 但第 5 次使用时产率有较明显的下降. 最后回收催化剂为褐色, 说明催化剂已经发生了变化, 对最后回收催化剂的 XPS 表征表明以 Pd(0) 存在; 另外回收催化剂的量有部分损失, 这可能是由于分离过程中的机械损失造成的. 这两方

面是造成催化剂失活的主要原因.

2.4 产物熔点测定

对所得产物肉桂酸及其衍生物进行熔点测定, 并与文献值比较, 基本一致, 结果见表 4.

表 4 肉桂酸及取代肉桂酸的熔点

Table 4 The melting point of cinnamic acid and its derivatives

Product	M. P. (°C)	Lit. M. P. (°C)
C ₆ H ₅ CH = CHCOOH	132 ~ 134	133 ^[9]
(E)-4-NO ₂ C ₆ H ₄ CH = CHCOOH	285 ~ 287	288 ^[10]
(E)-4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH = CHCOOH	200 ~ 201	198 ~ 199 ^[10]
(E)-4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH = CHCOOH	170 ~ 172	172 ~ 173 ^[11]
(E)-4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ CH = CHCOOH	240 ~ 242	241 ~ 242 ^[11]
(E)-4-HOOC C ₆ H ₄ CH = CHCOOH	> 300	> 300

3 结 论

3.1 研究了壳聚糖亚胺环钯化合物催化剂 **1-10** 对碘代苯与丙烯酸偶联反应的催化性能. 比较催化剂的转化率(TOF)可以看出催化剂的反应活性为: cat. **4** > cat. **3** > cat. **7** > cat. **2** > PdCl₂ > cat. **1** > cat. **8** > cat. **6** > cat. **5** > cat. **10** > cat. **9**. 环钯化合物催化剂 **3, 4, 7** 的催化反应产率分别为: 91.9%、96.0%、93.0%, 高于均相催化剂 PdCl₂ 的产率 91.3%, 其余壳聚糖环钯化合物也能保持较高的催化活性, 均能得到 80% 以上的产率.

3.2 以环钯化合物 **3** 为催化剂考察了碘苯衍生物与丙烯酸的偶联反应, 实验结果表明对于含有吸电子基的碘苯具有很高的活性, 如对硝基碘代苯, 产率能达到 95.2%.

3.3 考察了环钯化合物 **3** 催化碘代苯与丙烯酸偶联反应的重复使用性能, 结果表明催化剂通过简单的过滤、溶剂洗涤进行回收, 可使用 4 次, 仍保持较高的产率.

参考文献:

[1] Bergbreiter D E, Osburn P L, Liu Y S. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **121**: 9 531 ~ 9 538
[2] Nowotny M, Hanefeld U, Koningsveld H, Maschmeyer T. *Chem. Commun.* [J], 2000, 1 877 ~ 1 878

[3] Lin C A, Luo F T. *Tetrahedron Lett.* [J], 2003, **44** (41): 7 565 ~ 7 568
[4] Hardy J, Hubert S, Macquarrie D J, Wilson A J. *Green Chem.* [J], 2004, **6**(1): 53 ~ 56
[5] Liu Pu(刘 蒲), Wang Lan(王 岚), Liu Yi-zhen(刘一真). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(4): 275 ~ 280
[6] Liu Pu(刘 蒲), Li San-hua(李三华), Wang Xiang-yu(王向宇), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析) [J], 2006, **26**(4): 666 ~ 669
[7] Xia Xu, Pu Liu, San-hua Li, et al. *React. Kinet. Catal. Lett.* [J], 2006, **88**(2): 217 ~ 223
[8] Jutand A, Mosleh A. *Organometallics* [J], 1995, **14** (4): 1 810 ~ 1 817
[9] 王 箴. 化工辞典[M], 北京: 化学工业出版社, 1992, 271
[10] Wittstruck T A, Trachtenberg E N. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1967, **89**: 3 803 ~ 3 809
[11] Cai M Z, Song C S, Huang X. *Synthesis* [J], 1997, (5): 521 ~ 523

Catalytic Performance of Chitosan-imine-palladacycle Complexes in the Reaction of Iodobenzene with Acrylic Acid

LIU Pu^{1*}, ZHANG Peng², LIU Ye³, LI San-hua¹, WANG Xiang-yu¹

(1. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. Institute of Environmental & Municipal Engineering, North China University of Water Conservancy and Electric Power, Zhengzhou 450011, China;

3. Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Chitosan was modified with Phenyl aldehyde or its derivatives to obtain chitosan-schiff bases, then they were reacted with Li_2PdCl_4 in methanol to synthesize chitosan-imine-palladacycle complexes **1-10**. The performance of catalysts was studied by the reaction of iodobenzene or its derivatives with acrylic acid. The results show that the catalysts have high activity and could be reused some times keeping high yield.

Key words: Chitosan; Schiff base; Imine-palladacycle; Iodobenzene; Acrylic acid