

乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物的制备、表征及其催化性能研究

郑建超, 涂倩, 张磊, 刘蒲*
(郑州大学 化学与分子工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 利用2-吡啶甲醛和乙二胺制得乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱配体, 再与钯盐作用制得乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物. 运用红外光谱、核磁共振、质谱、元素分析、ICP等分析手段对乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱配体及其钯配合物进行了表征, 提出了乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物的结构, 并对其在Heck反应中的催化性能进行了研究.

关键词: 席夫碱; 钯配合物; Heck反应

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

在形成C—C键的有机合成反应中, 钯催化的卤代芳烃与共轭烯烃的交叉偶联反应是重要方法之一, 被广泛应用于合成天然产物、医药中间体等^[1-2]. 钯盐催化剂是最早被使用并且至今仍被广泛应用的Heck反应催化剂. 由于Spencer通过加入三苯基磷使催化活性大幅度提高^[3], 在稳定钯活性中心和提高催化性能方面表现突出, 因此出现了各种各样的含磷配体. 但是由于有机磷对空气和水气敏感, 对环境污染和人体危害较大, 因此无磷配体越来越受关注. 在Heck反应中, 研究无磷催化剂、催化活性好的均相催化剂及其多相化以及在非有机介质等方面进行了大量的探索^[4-9].

2-吡啶甲醛与伯胺类化合物反应生成席夫碱, 因其含有易与金属配位的N=CH-基团, 故可通过与金属离子配位生成金属配合物, 这些配合物受到人们的广泛关注. 其中, 2-吡啶甲醛修饰小分子胺类配体的铜、镍、锰配合物在医药领域已有报道^[10-13], 而在催化方面的应用未见报道. 由于席夫碱类化合物易于合成, 通过结构优选, 可以获得具有良好配位功能的结构, 因此, 我们首先合成了乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱, 并以其作为配体, 通过与钯盐作用制备得到了乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物. 通过对其表征, 确定了该配合物的结构,

并研究了其对Heck反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碘代苯、对碘甲苯、对碘苯甲醚、对碘苯甲酸、2-吡啶甲醛等均为阿拉丁试剂公司试剂; 2-吡啶甲醛、无水甲醇使用前重蒸. 氯化钯为国药集团化学试剂有限公司试剂.

Perkin Elmer FT-IR 1750 型红外光谱仪(KBr压片); Bruker DPX-400 超导核磁共振仪; X-4 数字显微熔点测定仪; Flash EA 1112 元素分析仪; Thermo Fisher IRIS 等离子耦合原子发射光谱(ICP); Q-ToF MicroTM 质谱仪.

1.2 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱配体及其钯配合物

乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱配体及其钯配合物的制备见图示1.

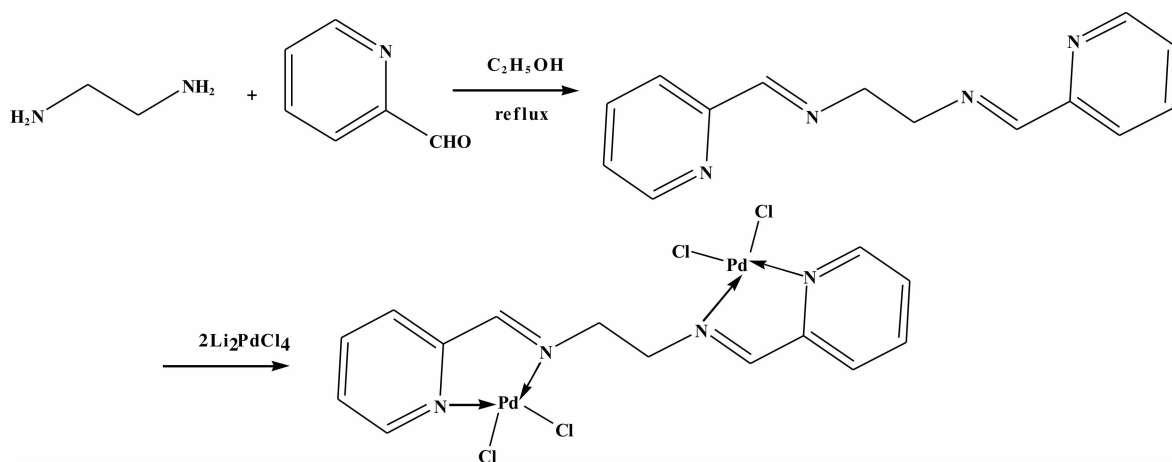
1.2.1 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱配体(EDAPy)的制备 取20 mL的无水乙醇加入到50 mL三口烧瓶中, 氮气保护下加入15.8 mmol乙二胺, 用恒压滴液漏斗逐滴加入31.7 mmol 2-吡啶甲醛, 加热回流反应体系, TLC监测至2-吡啶甲醛消失, 停止反应; 低温静置(约0℃), 析出沉淀; 过滤、洗涤、真空干燥恒重, 得到橘黄色固体2.40 g, 产率

收稿日期: 2013-11-01; 修回日期: 2013-12-11.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. J1210060)资助.

作者简介: 郑建超(1986-), 女, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: liupu@zzu.edu.cn.



图式1 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱配体及其钯配合物的制备

Scheme 1 Synthesis of ethylenediamine-2-pyridinecarbaldehyde schiff base ligand and its palladium complex

63.1%. m. p.: 63 ~ 64 °C, MS: $[M+H]^+$ 测定值为 $m/z=239.0$ (理论计算为 239.1). FT-IR (cm^{-1}): 2 983, 2 934, 1 646, 1 584, 1 564, 1 434, 1 045, 770. ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 8.62 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 8.42 (s, 2H), 7.97 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.70–7.75 (m, 2H), 7.28–7.32 (m, 2H), 4.07 (s, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 163.43, 154.32, 149.38, 136.57, 124.78, 121.37, 61.31.

1.2.2 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物(EDAPy-Pd)的制备 称取 2.26 mmol 无水氯化锂于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 100 mL 的无水甲醇溶解; 再称取 1.12 mmol 氯化钯加入到上述溶液中, 室温氮气保护下搅拌至形成红棕色澄清透亮的溶液; 再称取 1.12 mmol 无水醋酸钠加入到所制备好的 PdCl_2 溶液中, 然后称取 0.53 mmol EDAPy 溶于少量的无水甲醇中, 用恒压滴液漏斗将其滴加到上述溶液中, 立即有大量沉淀产生, 通过 TLC 监测反应进程至席夫碱完全消失, 停止反应. 过滤、洗涤、真空干燥至恒重, 得到深绿色固体粉末 EDAPy-Pd 0.2606 g, 产率 82.9%. 分解温度为 268 °C. FT-IR (cm^{-1}): 3 069, 3 025, 1 627, 1 599, 1 569, 1 445, 1 384, 1 031, 769, 520; ^1H NMR (DMSO , δ , ppm): 8.97 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.29–8.33 (m, 2H), 8.09–8.18 (m, 2H), 7.86–7.94 (m, 2H), 4.16 (s, 4H). 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物的元素分析和 ICP 结果为(%): C 28.23, N 9.37, H 2.47, Pd 35.5 (理论值: C 28.36, N 9.45, H 2.38, Pd 35.9). 根据元素分析, 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物的组成式为:

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot 2(\text{PdCl}_2)$.

1.2.3 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物的催化反应 取一定量的 EDAPy-Pd、碘代苯(或衍生物)、共轭烯烃、三乙胺和 DMF 于三口烧瓶中, 反应混合物反应适当的时间, 过滤出催化剂, 当碘代苯及其衍生物与丙烯酸、苯乙烯反应时, 滤液中加入 2% HCl 溶液调节至 $\text{pH}=1$, 产生大量白色沉淀, 过滤, 冷水洗涤, 真空干燥, 得反应产物; 当与丙烯酰胺反应时, 加入约 80 mL 的二次蒸馏水, 产生大量白色沉淀, 过滤, 洗涤, 真空干燥, 得产物; 当与丙烯酸酯反应时, 收集反应液, 对其进行气相色谱分析(面积归一化法进行计算), 确定产物产率.

2 结果与讨论

2.1 碘代苯与丙烯酸的 Heck 反应条件研究

原料配比、缚酸剂的种类及其用量、催化剂用量、反应温度、溶剂以及反应时间等因素对碘代苯与丙烯酸反应的影响见表 1.

根据表 1, 此反应的最佳反应条件为: PhI : 5 mol, $n_{\text{PhI}} : n_{\text{AA}} : n_{\text{E3N}}$ 为 1 : 1.5 : 2, 催化剂用量 1.6×10^{-3} g, 在 5 mL DMF 中, 100 °C 下反应 30 min, 产率为 92.2%.

在最佳反应条件下, 以 PdCl_2 作为催化剂(与乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物中的钯含量相同)用于碘代苯与丙烯酸的反应中, 反应 80 min, 原料中的碘代苯消失, 产率为 87.9%. 因此, 在 DMF 中, 相对于 PdCl_2 而言, 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物对碘代苯与丙烯酸的 Heck 反应具有较好的催化活性.

表 1 各反应因素对碘代苯与丙烯酸的 Heck 反应的影响

Table 1 Effect of the various reaction conditions on the yield of iodobenzene with acrylic acid

Entry	Temp. /°C	$n_{\text{PhI}} : n_{\text{AA}}$	Catalyst $\times 10^{-3} / \text{g}$	Base /mmol	Solvent /5 mL	Time /min	Yield /%
1	100	1 : 1.1	2.2	Et ₃ N(25)	DMF	20	76.2
2	100	1 : 1.2	2.2	Et ₃ N(25)	DMF	20	77.6
3	100	1 : 1.3	2.2	Et ₃ N(25)	DMF	20	78.3
4	100	1 : 1.4	2.2	Et ₃ N(25)	DMF	20	79.5
5	100	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(25)	DMF	20	80.7
6	100	1 : 1.6	2.2	Et ₃ N(25)	DMF	20	79.9
7	100	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(25)	DMF	20	80.7
8	100	1 : 1.5	2.2	Bu ₃ N(25)	DMF	20	77.6
9	100	1 : 1.5	2.2	Anline(25)	DMF	20	trace
10	100	1 : 1.5	2.2	Pyridine(25)	DMF	20	0
11	100	1 : 1.5	2.2	EDA(25)	DMF	20	0
12	100	1 : 1.5	2.2	Na ₂ CO ₃ (25)	DMF	20	0
13	100	1 : 1.5	2.2	NaOAc(25)	DMF	20	0
14	100	1 : 1.5	2.2	NaHCO ₃ (25)	DMF	20	0
15	100	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(10)	DMF	20	78.4
16	100	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(15)	DMF	20	84.4
17	100	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(20)	DMF	20	85.7
18	100	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(23)	DMF	20	84.8
20	80	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(20)	DMF	20	63.7
21	90	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(20)	DMF	20	84.3
22	100	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(20)	DMF	20	85.7
23	110	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(20)	DMF	20	85.6
31	100	1 : 1.5	0.5	Et ₃ N(20)	DMF	20	81.2
32	100	1 : 1.5	1.0	Et ₃ N(20)	DMF	20	84.1
33	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	DMF	20	86.8
34	100	1 : 1.5	2.2	Et ₃ N(20)	DMF	20	86.2
25	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	DMF	20	86.5
26	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	NMP	20	75.0
27	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	DMSO	20	31.1
28	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	Toluene	20	83.3
29	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	Dioxane	20	46.6
30	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	H ₂ O	20	26.3
36	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	DMF	10	72.2
37	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	DMF	20	86.2
38	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	DMF	30	92.2
39	100	1 : 1.5	1.6	Et ₃ N(20)	DMF	40	92.0

2.2 不同底物的 Heck 催化反应研究

乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物对不同底物的反应结果见表 2。
由表 2 可以看出, 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯

配合物催化碘代苯(或衍生物)与共轭烯烃的反应具有较高的催化活性, 且乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物催化剂具有较高的底物适应性.

表 2 乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物对不同底物的催化性能
Table 2 Catalytic performance of EDAPy-Pd on the other substances

Entry	ArI /mmol	Olefin /mmol	Base /mmol	Reaction * time/min	Yield %
1	PhI (10.0)	CH ₂ =CHCONH ₂ (15.0)	Et ₃ N (20)	28	88.2
2	PhI (10.0)	PhCH=CH ₂ (3.0)	Et ₃ N (20)	60	80.6
3	PhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOMe (3.0)	Et ₃ N (4.0)	20	88.2
4	PhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOEt (3.0)	Et ₃ N (4.0)	16	72.6
5	PhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOBu (3.0)	Et ₃ N (4.0)	20	84.2
6	4-CH ₃ PhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOH (3.0)	Et ₃ N (4.0)	50	89.2
7	4-CH ₃ PhI (2.0)	CH ₂ =CHCONH ₂ (3.0)	Et ₃ N (4.0)	72	84.2
8	4-CH ₃ PhI (2.0)	PhCH=CH ₂ (3.0)	Et ₃ N (4.0)	60	77.7
9	4-CH ₃ PhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOMe (3.0)	Et ₃ N (4.0)	20	87.8
10	4-CH ₃ PhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOEt (3.0)	Et ₃ N (4.0)	13	86.3
11	4-CH ₃ PhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOBu (3.0)	Et ₃ N (4.0)	20	90.7
12	4-CH ₃ OPhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOH (3.0)	Et ₃ N (4.0)	25	78.1
13	4-CH ₃ OPhI (2.0)	CH ₂ =CHCONH ₂ (3.0)	Et ₃ N (4.0)	29	76.2
14	4-CH ₃ OPhI (2.0)	PhCH=CH ₂ (3.0)	Et ₃ N (4.0)	30	75.1
15	4-CH ₃ OPhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOMe (3.0)	Et ₃ N (4.0)	39	92.2
16	4-CH ₃ OPhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOEt (3.0)	Et ₃ N (4.0)	14	86.3
17	4-CH ₃ OPhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOBu (3.0)	Et ₃ N (4.0)	22	93.7
18	4-COOHPhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOH (3.0)	Et ₃ N (4.0)	60	95.2
19	4-COOHPhI (2.0)	CH ₂ =CHCONH ₂ (3.0)	Et ₃ N (4.0)	60	82.4
20	4-COOHPhI (2.0)	PhCH=CH ₂ (3.0)	Et ₃ N (4.0)	60	71.6
21	4-COOHPhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOMe (3.0)	Et ₃ N (4.0)	120	84.2
22	4-COOHPhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOEt (3.0)	Et ₃ N (4.0)	120	96.1
23	4-COOHPhI (2.0)	CH ₂ =CHCOOBu (3.0)	Et ₃ N (4.0)	120	77.8

Other conditions; Cat. : 1.6×10⁻³ g; DMF; 5 mL; Temp. : 100 °C. * The reaction monitored by TLC.

3 结论与展望

乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱钯配合物的合成原料易得、价廉、合成简单、结构稳定, 且具有较高的 Heck 反应催化活性以及底物适应性. 但此催化

剂难以从反应体系中分离回收、重复使用. 但该研究工作将会为制备具有乙二胺-2-吡啶甲醛席夫碱配位单元、高催化活性且可回收重复使用的催化剂的研制提供指导作用.

参考文献:

- [1] Negishi E. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis[M]. 2002. (6): 1616.
- [2] Nicolaou K C, Bulger P G, Sarlah D. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**(29): 4442–4489.
- [3] Spencer A. A highly efficient version of the palladium-catalyzed arylation of alkenes with aryl bromides[J]. *J Organomet Chem*, 1983, **258**(1): 101–108.
- [4] Gregory S, Rui C, Selwyn M. The synthesis and catalytic activity of a first-generation poly(propylene imine) pyridylimine palladium metallodendrimer[J]. *J Organomet Chem*, 2003, **673**: 111–115.
- [5] Cui L P, Song Z W, Xie Y H, *et al.* Catalytic performance of PAMAM-salicylidene salen palladium complex for heck reaction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2010, **24**(3): 247–253.
- [6] Manirul I, Paramita M, Kazi T, *et al.* Heterogeneously catalyzed phosphine-free heck cross-coupling reaction of aryl halides with reusable palladium(II) schiff base complex[J]. *J Braz Chem Soc*, 2011, **22**(2): 319–326.
- [7] Feng X J, Yan M, Zhang X, *et al.* Preparation and application of SBA-15-supported palladium catalyst for Heck reaction in supercritical carbon dioxide[J]. *Chin Chem Lett*, 2011, **22**: 643–646.
- [8] Martin H G P, Jackson D S, Jairton D, *et al.* Carbon-carbon cross coupling reactions in ionic liquids catalysed by palladium metal nanoparticles[J]. *Molecules*, 2010, **15**: 3441–3461.
- [9] Rakesh K, Amit S, Richa B, *et al.* Palladium-catalyzed dehydrative Heck olefination of secondary aryl alcohols in ionic liquids: towards a waste-free strategy for tandem synthesis of stilbenoids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**: 2636–2639.
- [10] Pankaj K, Shubhamoy C, Pradipta P, *et al.* A novel double-stranded dinuclear copper (I) helicate having a photoluminescent CuI_2N_8 chromophore[J]. *Inorg Chem Commun*, 2000, **3**: 585–589.
- [11] Suparna B, Jaydip G, Can Z L, *et al.* Ashutosh ghosh nickel (II) complexes incorporating pyridyl, imine and amino chelate ligands: synthesis, structure, isomer preference, structural transformation and reactivity towards nickel (III) derivatives[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 2533–2541.
- [12] Iraklii I E, Gregory L, Linda J W S, *et al.* Structural variability in manganese (II) complexes of N,N'-bis(2-pyridinylmethylene) ethane (and propane) diamine ligands[J]. *Inorg Chim Acta*, 2009, **362**: 4713–4720.
- [13] Tapan K K, Guillem A, Barindra K G, *et al.* Unexpected diversity and novel features within a family of new azide-bridged Mn II complexes of pyridyl/imine ligands[J]. *J Mater Chem*, 2006, **16**: 278–285.

Preparation, Characterization and Catalytic Performance of Ethylenediamine-2-Pyridinecarbaldehyde Schiff Base Palladium Complex

ZHENG Jian-chao, TU Qian, ZHANG Lei, LIU Pu*

(The College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Ethylenediamine-2-pyridinecarbaldehyde schiff base ligand was prepared by the condensation reaction of ethylenediamine with 2-pyridinecarbaldehyde, then ethylenediamine-2-pyridinecarbaldehyde schiff base palladium complex was synthesized by the reaction of ethylenediamine-2-pyridinecarbaldehyde schiff base with Li_2PdCl_4 in methanol. The structures of ethylenediamine-2-pyridinecarbaldehyde schiff base ligand and its palladium complex were characterized by FT-IR, NMR, MS, the elemental analysis and ICP. Catalytic performance of the palladium complex was studied in Heck reaction.

Key words: schiff base; palladium complex; heck reaction