

壳聚糖基聚合物负载钯配合物的制备及对 Heck 反应催化性能*

张 磊 赵晓伟 刘新明 李 英 崔元臣**

(河南大学化学化工学院 河南大学天然产物与药物化学研究所 开封 475001)

摘 要 以壳聚糖为基本原料制得壳聚糖缩水杨醛负载钯配合物(S-CTS-Pd)和交联壳聚糖缩水杨醛负载钯配合物(CL-S-CTS-Pd)两种催化剂,利用 XPS、TG、DTA 等手段对其进行了表征.两种催化剂不需在惰性气体氛围中就能有效地催化芳基碘与丙烯酸、苯乙烯的 Heck 反应,高产率地得到反式肉桂酸、1,2-二苯乙烯,芳基碘上吸电子和供电子取代基的存在对反应没有明显影响.与 S-CTS-Pd 相比,CL-S-CTS-Pd 在较低的温度或较少的催化剂用量下,对 Heck 反应仍有较高的催化活性.负载催化剂 CL-S-CTS-Pd 重复使用性能的研究表明,在催化碘苯与丙烯酸反应重复 10 次后,肉桂酸的产率仍达 75.3%.

关键词 壳聚糖,水杨醛,交联,钯催化剂,Heck 反应

芳基卤化物在过渡金属催化剂存在下与含双键化合物生成苯乙烯基化合物的反应称为 Heck 反应^[1],这是在烯键碳原子上一步生成新的碳-碳键的实用方法,在有机合成中有着广泛的应用,一直受到人们的极大关注^[2,3].传统的 Heck 反应催化剂主要是 Pd(OAc)₂、PdX₂(PPh₃)₂ 等均相催化剂,尽管这类催化剂活性较高,但由于催化剂在使用过程中易产生钯黑,不仅使产物的纯化困难,也使催化剂的使用寿命缩短,实用性差.高分子负载金属催化剂出现后,人们普遍尝试将钯负载于高分子上制成高分子负载钯催化剂,Hallberg 等^[4]较早地报道了聚苯乙烯二苯基膦负载钯催化剂,该催化剂能很好地催化碘苯与甲基丙烯酸酯的反应.Uozumi 等^[5]制得了一系列 PS-PEG 聚合物负载的膦钯配合物,这些配合物在水做溶剂的条件下就能很好地催化 Heck 反应.Herrmann^[6]等将聚苯乙烯负载的卡宾钯配合物用于催化 Heck 反应,结果表明,该配合物不但有较高的催化活性,还具有很好的重复使用性能.蔡明中等^[7-9]则在有机硅聚合物负载钯配合物用于催化 Heck 反应方面进行了深入地研究,并且也取得了很好的效果.但由于这些催化剂所采用的载体均为合成高分子,制备过程比较繁琐,并且需要价格较贵的配体,所以实际应用也受到一定的限制.

天然大分子负载金属催化剂近年来引起了人们的关注,我们曾制得田菁胶负载钯催化剂,并用于对 Heck 反应的催化,取得了较好的效果^[10].甲

壳素是自然界中储量丰富的天然大分子,壳聚糖(chitosan,简写作 CTS)是甲壳素脱乙酰化的产物,壳聚糖金属络合物作为催化剂已应用于很多反应^[11-15],并显示了较好的催化活性,但是将其用于催化 Heck 反应尚不多见.Macquarrie^[16]等制得壳聚糖缩 2-吡啶甲醛钯配合物,该配合物催化碘苯与丙烯酸丁酯的反应,产率为 82%,但需要较长的时间(42 h),刘蒲^[17-19]等则直接以壳聚糖作为钯催化剂的载体,在氮气氛围中催化了多个 Heck 反应.我们以壳聚糖为基本原料,制得了壳聚糖缩水杨醛负载钯配合物和交联壳聚糖缩水杨醛负载钯配合物,并研究了两种配合物在空气氛围中对 Heck 反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 仪器与药品

AXISULTRA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)(英国, Kratos 公司);AUATAR-360 型傅立叶红外光谱仪(FTIR)(美国, Nicolet 公司);EXSTAR6000 型综合热分析仪(日本, Seiko 公司);EM-360L 核磁共振仪(NMR)(德国, Bruker 公司).

壳聚糖(脱乙酰度 ≥ 90%),十六烷基三甲基溴化铵(分析纯),二氯化钯(分析纯,上海化学试剂研究所),碘苯、三丁胺(化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司),4-碘甲苯(98%)、4-碘苯甲醚(98%)、4-氯碘苯(99%)均为 Lancaster 试剂,环氧氯丙烷,丙烯酸、苯乙烯、DMF、水杨醛均为分析

* 2005-08-01 收稿,2005-09-10 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: yccui@heru.edu.cn

纯,用前重蒸.

1.2 壳聚糖缩水杨醛和交联壳聚糖缩水杨醛负载钯配合物的制备

按照文献[20]和[21]制得壳聚糖缩水杨醛(S-CTS)和交联壳聚糖缩水杨醛(CL-S-CTS).

取 2.0 g 壳聚糖缩水杨醛于 250 mL 单口烧瓶中,加入 PdCl₂ 0.3 g,再加入 100 mL 丙酮,60℃,水浴加热反应 72 h,反应结束后,抽滤,烘干,得壳聚糖缩水杨醛负载钯配合物(简写作 S-CTS-Pd).利用同样的方法可制得交联壳聚糖缩水杨醛负载钯(CL-S-CTS-Pd)配合物.

1.3 乙烯基化合物与芳基碘的 Heck 芳基化反应

在 50 mL 反应瓶中加入一定量 S-CTS-Pd 或 CL-S-CTS-Pd,5.0 mmol 芳基碘、6 mmol 乙烯基化合物、6 mmol 三丁胺和 1 mL DMF(乙烯基化合物为丙烯酸时加入 11 mmol 三丁胺),混合物在一定的温度下,空气氛围中反应.丙烯酸与芳基碘反应结束后,冷却,加入 15 mL 水和 0.3 g 碳酸钠,搅拌 10 min,过滤,滤液用盐酸酸化,立即出现大量白色固体,过滤,水洗至中性即得产物.苯乙烯与芳基碘反应结束后,冷却,加入 20 mL 乙醚搅拌溶解产物,过滤,醚溶液用 3 mol/L 盐酸、盐水洗涤,无水硫酸镁干燥,醚溶液经浓缩后得到粗产物,进一步用乙醇重结晶就得到纯品.

2 结果与讨论

2.1 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 的 XPS 分析

X 射线光电子能谱可用于研究高分子配体-金属间配位键的生成以及金属在聚合物载体上的价态.表 1 为 Pd、PdCl₂、S-CTS、S-CTS-Pd、CL-S-CTS 和 CL-S-CTS-Pd 的 X 射线光电子能谱数据.S-CTS-Pd 中 Pd_{3d5/2} 的结合能数据分别为 338.4,为二价钯,而在 CL-S-CTS-Pd 中 Pd_{3d5/2} 有两组结合能数据,分别为 335.9 和 338.1,这说明 CL-S-CTS-Pd 中存在两种价态的钯,即 Pd⁰ 和 Pd²⁺,吴春^[22]等也发现一些高分子负载钯催化剂在制备过程中钯被还原为零价.S-CTS 中 N_{1s} 有两组结合能数据,这是因为 S-CTS 中存在两种不同化学环境的 N 原子,即亚胺和氨基 N 原子,氨基的 N_{1s} 的结合能数值应大于亚胺的 N_{1s} 的结合能数值.因为氨基 N 原子核外电子云密度相对较小^[23].从表中还可以看到,S-CTS 中 O_{1s} 结合能数据除了 533.0 外,还有一组为 534.6,这应该归属于酚羟基中 O_{1s} 结合能.S-

CTS-Pd 中 N_{1s} 和酚羟基中 O_{1s} 的结合能数据均比 S-CTS 中相应的数据高,这可能是他们均参与了与钯配位的原因,分析 CL-S-CTS 和 CL-S-CTS-Pd 的中 N_{1s} 和 O_{1s} 结合能数据,也可以得到类似的结论.

Table 1 XPS data of Pd, PdCl₂, CTS, CTS-Pd, S-CTS, S-CTS-Pd, CL-S-CTS and CL-S-CTS-Pd(eV*)

Samples	O _{1s}		N _{1s}		Pd _{3d5/2}	
Pd					335.4	
PdCl ₂					338.3	
S-CTS	533.0	534.6	398.9	400.0		
S-CTS-Pd	533.0	535.4	400.2	402.3	338.4	
CL-S-CTS	532.9	534.3	399.2	400.2		
CL-S-CTS-Pd	533.0	535.4	400.1	402.3	335.9	338.1

* All relative to C_{1s} = 284.8 eV

2.2 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 的热分析

图 1 和图 2 分别为 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 在空气氛围中的热重(TG)分析和差热(DTA)分析曲线,从中可以看出,S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 在室温至 230℃ 范围内有很好的热稳定性,230℃ 以后,由于聚合物载体的氧化分解,开始有明显的失重,同时有放热峰出现.

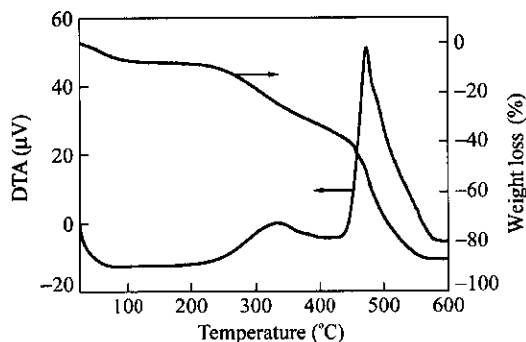


Fig. 1 TG and DTA curves of S-CTS-Pd

2.3 反应氛围及反应温度对 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 催化性能的影响

负载型钯化合物催化 Heck 反应一般是在惰性气体氛围中进行的^[7-9],刘蒲^[17]也采用惰性气体氛围研究壳聚糖钯配合物对 Heck 反应地催化性能.经过尝试发现,S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 不需在惰性气体氛围中就能很好地催化 Heck 反应,这就使其实际应用更加方便.另外,Heck 反应所需要的较高温度对其实际应用也是一个很大的限制.在催化剂用量(以钯与碘苯的物质的量百分比表示)为 0.5 mol% 的条件下,以碘苯与丙烯酸的反应为例,考察了反应温度对 S-CTS-Pd 和 CL-S-

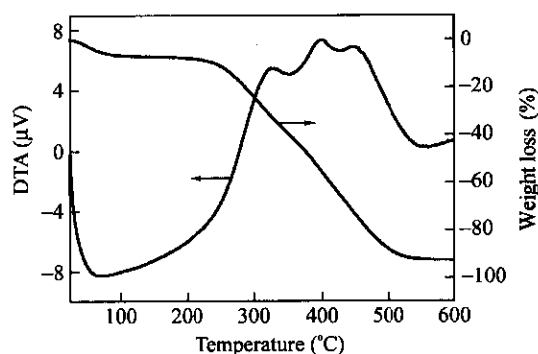


Fig. 2 TG and DTA curves of CL-S-CTS-Pd

CTS-Pd 催化性能的影响,结果列于表 2.从表中可以看出,在温度为 100℃,反应时间为 5 h 的情况下,S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 都能有效地催化碘苯与丙烯酸的反应,产率在 92% 以上.随着温度的逐渐降低,S-CTS-Pd 的催化性能逐渐降低,反应产率逐渐减少.但是,用 CL-S-CTS-Pd 做催化剂,温度由 100℃ 下降到 60℃ 的过程中,催化活性降低非常缓慢,肉桂酸的产率仍在 90% 以上.说明 CL-S-CTS-Pd 催化剂对 Heck 反应较高的催化性能.

Table 2 Effect of reaction temperature on catalytic performance of S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd

Entry	T(°C)	Time(h)	Yield(%)	
			S-CTS-Pd	CL-S-CTS-Pd
1	100	3	92.4	96.8
2	90	3	91.8	95.8
3	80	3	90.8	95.0
4	70	5	76.3	92.4
5	60	8	69.5	91.5

Reactions were carried out with S-CTS-Pd or CL-S-CTS-Pd (0.5 mol% Pd), iodobenzene (5.0 mmol), acrylic acid (6.0 mmol), tributylamine (11.0 mmol), DMF (1.0 mL) in the air; Isolated yield was based on the iodobenzene.

2.4 催化剂用量对 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 催化性能的影响

在反应温度为 80℃ 的条件下,以碘苯与丙烯酸的反应为例,考察了 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 两种催化剂用量对芳基化反应的影响,结果见表 3,从表中可以看出,S-CTS-Pd 催化性能受催化剂用量影响较大,随着催化剂用量的减少,肉桂酸的产率呈快速下降趋势.而 CL-S-CTS-Pd 在催化剂用量降低至 0.05 mol% 时,肉桂酸的产率仍达 87.1%,显示了极高的催化活性.

Table 3 Effect of amount of catalyst on catalytic performance of S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd

Entry	X(Pd) (mol%)	Time(h)	Yield(%)	
			S-CTS-Pd	CL-S-CTS-Pd
1	1.0	3	92.4	95.0
2	0.5	3	90.8	94.2
3	0.2	3	60.5	93.8
4	0.1	5	52.0	93.5
5	0.05	8	36.8	87.1

Reactions were carried out with proper amount of S-CTS-Pd or CL-S-CTS-Pd, iodobenzene (5.0 mmol), acrylic acid (6.0 mmol), tributylamine (11.0 mmol), DMF (1.0 mL) at 80℃ in the air; Isolated yield was based on the iodobenzene.

2.5 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 的重复使用性能

芳基化反应结束后,将催化剂从反应液中分离出来,用蒸馏水、乙醇、乙醚充分洗涤,干燥.对于碘苯与丙烯酸的反应,S-CTS-Pd 重复使用 4 次后,肉桂酸的产率就下降至 75.3%. CL-S-CTS-Pd 具有更好的重复使用性能,重复使用 10 次肉桂酸的产率才下降至 75.3% (图 3),与壳聚糖钯配合物^[18]的重复使用性能相比,也有了很大的提高,这可能由于交联反应使载体 CL-S-CTS 具有了更好的稳定性造成的.

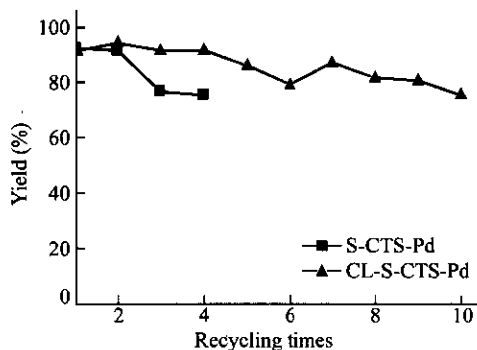
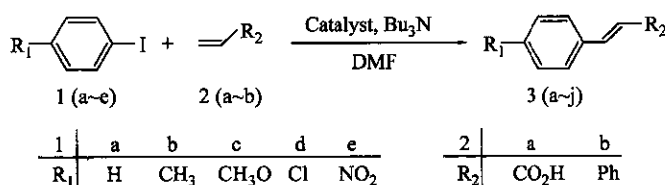


Fig. 3 Recycling curves of S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd. Reactions were carried out with S-CTS-Pd or CL-S-CTS-Pd (0.5 mol% Pd), iodobenzene (5.0 mmol), acrylic acid (6.0 mmol), tributylamine (11.0 mmol), DMF (1.0 mL) at 90℃ in the air; Isolated yield was based on the iodobenzene.

2.6 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 对共轭烯烃和取代芳基碘 Heck 反应的催化性能

在反应温度为 80℃,反应时间为 3 h,催化剂用量为 0.2 mol% Pd 的条件下,以苯乙烯或丙烯酸与各种取代碘苯的 Heck 芳基化反应(示意式 1)进一步评价了 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 的催化性能,结果列于表 4.从中可以看出在三丁胺存在



Scheme 1 Heck arylations catalyzed by S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd

Table 4 Heck arylations of aryl iodides with alkenes catalyzed by S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd

Entry	Iodoarenes	Alkenes	Products	Yield (%)	
				S-CTS-Pd	CL-S-CTS-Pd
1	1a	2a	3a	90.8	93.8
2	1b	2a	3b	91.6	94.6
3	1c	2a	3c	92.8	94.2
4	1d	2a	3d	90.6	95.8
5	1e	2a	3e	94.2	93.6
6	1a	2b	3f	90.6	96.8
7	1b	2b	3g	93.6	95.3
8	1c	2b	3h	91.2	94.8
9	1d	2b	3i	91.8	97.8
10	1e	2b	3j	92.8	94.7

Reactions were carried out with S-CTS-Pd CL-S-CTS-Pd(0.5 mol % Pd), aryl iodides(5.0 mmol), alkene(6.0 mmol), tributylamine(6.0 mmol), DMF(1.0 mL) at 80°C in the air for 3 h; When alkene was used as acrylic acid, 11.0 mmol tributylamine was added; Isolated yield was based on the iodobenzene.

下,各种取代碘苯都能和苯乙烯或丙烯酸顺利发生 Heck 芳基化反应,生成相应的取代的反式 1,2-二苯乙烯或反式肉桂酸,产率均在 90% 以上.所有芳基化产物 IR 谱及 1H -NMR 谱与产物结构相符.从表 4 中还可以看出,芳基碘上吸电子取代基和供电子取代基的存在对反应产率没有明显影响.

综上所述,以壳聚糖衍生物为载体制得了 S-CTS-Pd 和 CL-S-CTS-Pd 两种催化剂,它们不需在惰性气体氛围中就能有效地催化丙烯酸或苯乙烯与芳基碘的 Heck 反应,实际应用更加方便.其中,CL-S-CTS-Pd 具有更高的催化活性,在较少的催化剂用量和较低的温度下就能很好地催化 Heck 反应,该催化剂还具有很好的重复使用性能,重复使用次数在 10 次以上.

REFERENCES

- Heck R F. *Org Reat*, 1982, 27: 345 ~ 390
- Bhanage B M, Arai M. *Catal Rev*, 2001, 43(3): 315 ~ 344
- Litke A F, Fu G C. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4176 ~ 4211
- Andersson C M, Karabelas K, Hallberg A. *J Org Chem*, 1985, 50: 3891 ~ 3895
- Uozumi Y, Kimura T. *Synlett*, 2002, 12: 2045 ~ 2048
- Schwarz J, Böham, V P W, Gardiner M G, Grosche M, Herrmann W A, Hieringerand W, Raudaschl-Sieber G. *Chem Eur J*, 2000, 6(10): 1773 ~ 1780
- Cai M Z, Huang Y Z, Hu R H, Song C S. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 212: 151 ~ 154
- Huang Yizheng(黄义争), Cai Mingzhong(蔡明中). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (5): 731 ~ 735
- Cai Mingzhong(蔡明中), Zhao Hong(赵红), Huang Yizheng(黄义争). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4): 530 ~ 534
- Cui Yuanchen(崔元臣), Zhang Lei(张磊). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (3): 423 ~ 426
- Guibal E. *Prog Polym Sci*, 2005, 30: 71 ~ 109
- Xue L, Zhou D J, Tang L, Ji X F, Huang M Y, Jiang Y Y. *React Funct Polym*, 2004, 58: 117 ~ 121
- Zeng X B, Zhang Y F, Shen Z Q. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1997, 35: 2177 ~ 2182
- Wang H W, Sun W, Xia C G. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 206: 199 ~ 203
- Huang K, Liu H W, Dou X, Huang M Y, Jiang Y Y. *Polym Adv Technol*, 2003, 14: 364 ~ 368
- Hardy J J E, Hubert S, Macquarrie D, Wilson A J. *Green Chem*, 2004, (6): 53 ~ 56
- Liu Pu(刘蒲), Wang Lan(王岚), Li Limin(李利民), Wang Xiangyu(王向宇). *Chin J Org Chem(有机化学)*, 2004, 24(1): 59 ~ 62
- Liu Pu(刘蒲), Wang Lan(王岚), Liu Yizhen(刘一真). *J Mol Catal(分子催化)*, 2004, 18(4): 275 ~ 280
- Liu P, Wang L, Wang X Y. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(4): 475 ~ 477
- Liu Zheng(刘峥), Tian Xingle(田兴乐), Jiang Xianming(蒋先明). *Journal of Guilin Institute of Technology(桂林工学院学报)*, 1999, 19(4): 364 ~ 367

- 21 Liu Zheng(刘峥), Tian Xingle(田兴乐), Jiang Xianming(蒋先明). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1999, 15(5): 432 ~ 439
- 22 Wu Chun(吴春), Nie Qian(聂芊), Li Jian(李健), Liu Tao(刘涛). Chemistry(化学通报), 2003, (6): 423 ~ 426
- 23 Yang Gaowen(杨高文), Xia Xiaoping(夏小平), Zhao Chengxue(赵成学), Wang Dianfen(王典芬). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1995, 16(1): 55 ~ 58

SYNTHESIS OF CHITOSAN-BASED POLYMER SUPPORTED-PALLADIUM CATALYSTS AND THEIR CATALYTIC PERFORMANCES FOR HECK REACTION

ZHANG Lei, ZHAO Xiaowei, LIU Xinming, LI Ying, CUI Yuanchen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract Two kinds of chitosan derivatives, chitosan condensed with salicylaldehyde and crosslinked chitosan condensed with salicylaldehyde, supported palladium complexes (S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd) were synthesized and characterized by XPS, TG, DTA *etc.* TG analysis showed that both S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd were stable up to 230 °C. The complexes were efficient catalysts for Heck arylations of iodoarenes with acrylic acid or styrene under atmospheric condition, and the trans-cinnamic acid or trans-stilbene was obtained in high yield ($\geq 90\%$). Neither electron-donating groups nor electron-withdrawing groups on iodoarenes had much effect on the yield of products. The catalytic activities of S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd decreased slowly while the temperature decreased from 100 °C to 80 °C. With reducing reaction temperature continuously, the catalytic activity of S-CTS-Pd reduced remarkably, however, the catalytic activity of CL-S-CTS-Pd remained at a very high level. The influence of amount of catalyst on catalytic performance of S-CTS-Pd and CL-S-CTS-Pd showed that CL-S-CTS-Pd had better performance than S-CTS-Pd. The recyclability of CL-S-CTS-Pd showed that the yield of cinnamic acid was 75.3% for Heck reaction of acrylic acid with iodobenzene even though the supported catalyst was used 10 times.

Key words Chitosan, Salicylaldehyde, Crosslinked, Palladium catalyst, Heck reaction