

壳聚糖席夫碱钯配合物催化碘代苯与 苯乙烯交叉偶联反应的研究

刘 蒲¹⁾, 张 鹏, 王向宇
(郑州大学 化学系 河南 郑州 450052)

摘 要: 水杨醛与壳聚糖反应制得壳聚糖席夫碱配体, 此配体与钯盐反应得到壳聚糖席夫碱钯催化剂. 研究了该催化剂对碘代苯(PhI)与苯乙烯偶联生成反式-二苯乙烯的催化性能. 考察了不同反应因素(原料比、缚酸剂种类及其用量、反应温度、溶剂、催化剂用量、反应时间)对该反应的影响, 由此确定了该催化反应的最佳反应条件. 该催化剂经过滤分离、溶剂洗涤, 循环使用 6 次仍有较高的催化活性, 该催化剂对取代碘苯与苯乙烯的反应也有较高的催化活性.

关 键 词: 壳聚糖; 席夫碱; 钯催化剂; 交叉偶联反应

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

有机合成中, 共轭烯烃芳基化的 Heck 反应是形成 C-C 键的重要反应之一, 具有广泛的应用. 钯盐均相催化 Heck 反应因其高活性、反应简单, 已有许多关于这方面的研究^[1-3]. 但由于钯盐均相催化剂不易分离回收, 钯流失严重, 对环境不利, 生成的钯黑会污染反应产物, 其应用受到限制. 为了克服均相催化 Heck 反应的缺点, 开发负载型钯催化剂成为 Heck 反应研究的重要领域之一, Heck 反应的非均相催化得到迅速发展. 其中, 聚合物负载金属催化剂由于具有较高的催化活性和立体选择性、较好的稳定性和重复使用性能而成为人们研究的热点. Bergbreiter^[4-5]以带有功能性基团的聚丙烯酰胺、Uozumi^[6]用 PS-PEG 聚合物为载体都得到一系列负载钯催化剂, 蔡明中^[7-8]制得了一系列有机硅聚合物负载钯催化剂, 这些催化剂对 Heck 反应均有较好的催化性能, 但其制备过程比较繁琐.

具有功能性基团的天然高分子是金属催化剂的良好载体, 江英彦^[9]使用羊毛负载钯形成羊毛-钯络合物用于催化氢化反应, 崔元臣用田菁胶^[10]和淀粉^[11]负载钯催化 Heck 反应, 均有较好的催化性能. 甲壳素是自然界中仅次于纤维素的第二大类生物材料, 壳聚糖(CS)是甲壳素的脱乙酰基化产物, 化学名称为(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖, 富含氨基和羟基, 易通过化学反应进行接枝改性, 又

由于其易生物降解, 不溶于有机溶剂及本身所具有的手性, 使壳聚糖成为一个多相化反应的绿色载体材料^[12-13], 所以被作为不同催化剂的载体应用于多种反应中^[14-19]. 本研究选用水杨醛改性壳聚糖形成席夫碱, 利用席夫碱及水杨醛羟基的配位性, 将此聚合物与钯盐配位得到壳聚糖席夫碱钯催化剂. 研究了该催化剂对碘代苯与苯乙烯偶联生成反式-二苯乙烯反应的催化性能. 考察了不同因素对该反应的影响, 得出最佳反应条件. 在该反应条件下催化剂循环使用多次仍保持较高活性.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Perkin Elmer FT-IR 1750 型红外光谱仪(KBr 压片); Bruker DPX-400 型超导核磁共振谱仪(TMS 为内标); PHI 5300 型光电子能谱仪(激发源: Mg K α , 分析室真空度小于 10^{-7} Pa, 结合能校正用 C_{1s}: 248.8 eV); HITACHI-8000 型原子吸收光谱仪; XT4A 显微熔点测试仪, 温度计未经校正.

壳聚糖脱乙酰度 92%, 分子量 2.0×10^5 (荣成鲁阳化工有限公司); PdCl₂ 中 Pd 含量不少于 59% (天津市德兰精细化工厂); 水杨醛为化学纯(上海双喜香料助剂厂); 其余试剂均为分析纯, 使用前未经进一步处理.

收稿日期: 2005-09-12 修回日期: 2005-11-08

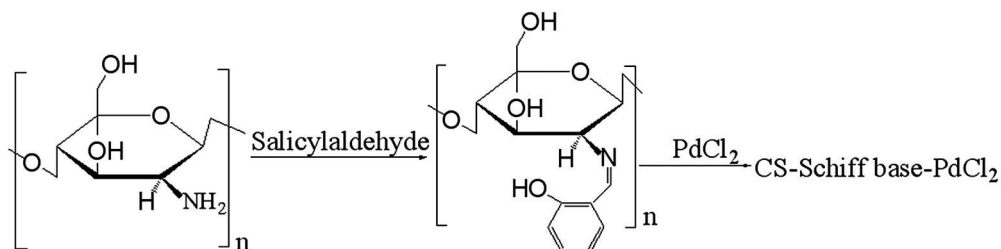
作者简介: 刘蒲, 女, 生于 1965 年, 教授, 博士.

1) 通讯联系人, Tel: 0371-67761927 E-mail: liupu@zzu.edu.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 催化剂制备

1.2.1 壳聚糖席夫碱的合成 将 5.7 g 的壳聚糖置于三口烧瓶中, 依次加入 150 mL 甲醇、15 mL 乙酸以及 9.6 mL 水杨醛. 加热回流 10 h, 冷却过滤, 用甲醇洗至滤液无色, 干燥得到亮黄色粉末状固体 8.1 g. 根据增重量计算, 形成席夫碱 ($C=N$)

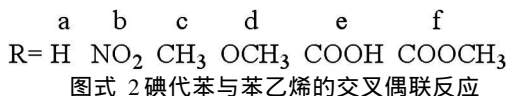
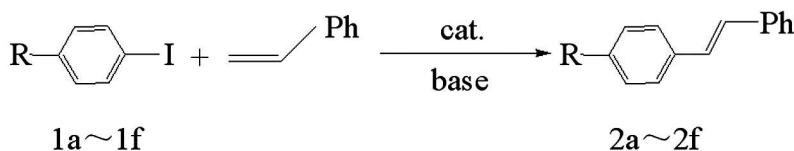


图式 1 壳聚糖席夫碱钯催化剂的制备

Scheme 1 Preparation of chitosan Schiff base palladium catalyst

1.3 催化反应

在 50 mL 三口瓶中依次加入适量的壳聚糖席夫碱钯催化剂、碘代苯、苯乙烯、缚酸剂及 6 mL 溶剂, 反应混合物在氮气中于一定温度下反应适当时间, 反应结束后滤出催化剂, 溶剂洗涤后直接进行



图式 2 碘代苯与苯乙烯的交叉偶联反应

Scheme 2 The cross coupling reaction between aryl iodide and styrene

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 红外光谱 (IR) 分析 壳聚糖、壳聚糖席夫碱及其钯催化剂的红外图谱如图 1 所示. 3441 cm^{-1} 是壳聚糖 ($N-H$ 和 $O-H$ 吸收峰; 壳聚糖席夫碱中此吸收峰向高波数移至 3450 cm^{-1} , 并出现了 ($C=N$ 特征吸收峰 1631 cm^{-1} [14]、酚基 ($C=O$ 吸收峰 1277 cm^{-1} 以及苯环的骨架伸缩振动特征峰 (1580 、 1499 、 1461 cm^{-1}), 这些说明壳聚糖与水杨醛形成了壳聚糖水杨醛席夫碱; 与壳聚糖席夫碱相比, 在壳聚糖席夫碱钯配合物中, 3450 cm^{-1} 的吸收峰向低波数移动到 3446 cm^{-1} , 壳聚糖席夫碱与钯配位后 ($C=N$ 及酚基 ($C=O$ 特征吸收峰位移不明显. 一方面是因为在壳聚糖席夫碱中亚胺基、酚基参与了分子内氢键的形成, 而在配合物中则参与了与钯的配位, 这两种作

23.0 mmol

1.2.2 壳聚糖席夫碱钯催化剂的制备 取 3.6 g 上述制得的壳聚糖席夫碱在 130 mL 的 0.00517 mmol/mL 的 $PdCl_2$ 乙醇溶液中回流 10 h, 冷却过滤, 用乙醇充分洗涤, 干燥得到 3.4 g 黄绿色粉末. 经原子吸收测定 Pd 含量为 2.0% (%).

下次反应. 滤液中加入 2% 的稀盐酸溶液调节 $pH = 1$, 析出大量白色沉淀, 过滤、水洗、干燥, 再用 95% 的乙醇重结晶, 即得产物 (2a). M. P.: $122-124^\circ\text{C}$ (文献 [20] M. P.: 124°C), 产物经红外光谱和核磁共振谱进一步确认为反式-二苯乙烯.

用对对亚胺键和 $C-O$ 键的影响效应近似 [21]; 另一方面钯的负载量过低, 有大量未配位的壳聚糖席夫碱单元存在 [17], 从而使吸收峰位移不明显.

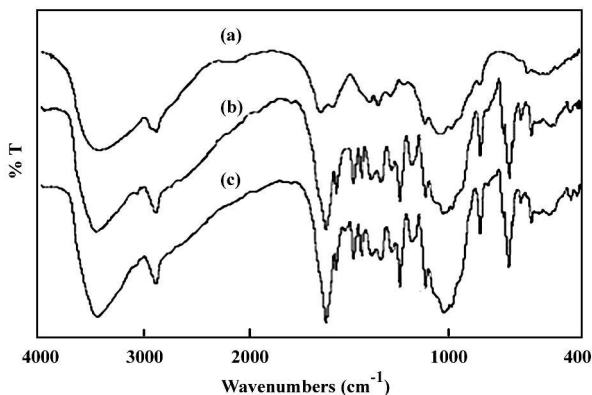


图 1 壳聚糖 (a)、壳聚糖席夫碱 (b) 以及壳聚糖席夫碱钯催化剂 (c) 的 IR 图谱

Figure 1 IR spectra of chitosan (a), CS Schiff base (b), and CS Schiff base $PdCl_2$ (c)

2.1.2 X光电子能谱 (XPS)分析 壳聚糖、壳聚糖席夫碱及其钯配合物的光电子能谱数据见表 1。壳聚糖席夫碱中的 C_{1s}、N_{1s}结合能分别低于壳聚糖中的 C_{1s}、N_{1s}结合能 0.2~0.3 eV, O_{1s}结合能没有改变,说明 C、N 之间形成了化学键。壳聚糖席夫碱钯配合物中 Pd_{3d5/2}的结合能低于 PdCl₂中钯的结合

能 1.0 eV, 钯配合物中的 O_{1s}、N_{1s}结合能相对于席夫碱也分别降低 0.1 eV 和 0.2 eV, C_{1s}的结合能没有变化,说明 PdCl₂与壳聚糖席夫碱中的 O、N 进行了配位^[14]。由于配合物的形成,使 Cl的结合能也发生了较大的改变。

表 1 壳聚糖、席夫碱及其钯配合物的 XPS数据 (eV)
Table 1 XPS data (eV) of chitosan CS Schiff base and CS Schiffbase PdCl₂

Sample	XPS data (eV)				
	O _{1s}	C _{1s}	N _{1s}	Cl _{2p}	Pd _{3d5/2}
Chitosan	532.4	284.7	398.9	—	—
CS Schiff base	532.4	284.5	398.6	—	—
CS Schiff base PdCl ₂	532.3	284.5	398.4	197.7	337.3
PdCl ₂	—	—	—	199.2	338.3

2.2 反应因素对反应的影响

根据文献[22],影响反应的因素有原料比、缚酸剂种类及其用量、反应温度、溶剂、催化剂及其用量和反应时间等。本实验以制得的壳聚糖席夫碱钯催化剂,考察了原料比、缚酸剂种类及其用量、反应温度、溶剂、催化剂用量和反应时间对该反应的影响(结果见表 2)。

2.2.1 原料配比 (n_{PhI}: n_{styrene})对反应的影响 根据平衡移动原理,为了其中一种反应物得到较高转化率,可以使另一种反应物适当过量。相对于碘代苯,苯乙烯较廉价,因此从经济角度考虑本实验以碘代苯为基准,苯乙烯过量。由 Entry 1-6 可以看出,随苯乙烯用量增大,产率提高,当原料比为 1:1.3 时产率达到 91.7%;再增大苯乙烯用量,产率变化不大,所以最佳原料比为 1:1.3。

2.2.2 缚酸剂种类对反应的影响 Heck 反应为可逆反应,反应中生成卤代酸,缚酸剂的加入对于及时消除反应产生的酸,破坏反应平衡,使反应正向进行获得高产率至关重要。本实验研究了几种不同的缚酸剂对反应的影响。从表 2 中 Entry 3、7-11 可知,缚酸剂的种类对 Heck 反应有很大影响。在三乙胺 (Et₃N)和三丁胺 (Bu₃N)存在下,碘代苯和苯乙烯的偶联反应可高产率地生成反式-二苯乙烯;当用苯胺时产率较低且得到的产品颜色灰暗;当用吡啶和碳酸钠时,无产物生成。因此三乙胺为该反应的最有效缚酸剂。

2.2.3 酸剂用量对反应的影响 从表 2 中 Entry 3、12-16 可看出,随着三乙胺用量的增加,反应的

产率逐渐增加,当三乙胺用量为 18 mmol 时,反应产率达到最高 91.7%;再增加三乙胺的用量,则反应产率不再增加。因此较佳的三乙胺用量为 18 mmol。

2.2.4 反应温度对反应的影响 Entry 3、17-22 数据表明:随着反应温度的升高,产物的产率逐渐增加,当到达 110℃时,获得了最佳的反应产率 92.8%;再升高反应温度,产率不再增加,反而略有下降,且温度过高时产品颜色较深。因此合适的反应温度应为 110℃。

2.2.5 溶剂对反应的影响 从表 2 (Entry 20、23-25)可知,N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)是最佳溶剂。其中 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、甲苯、对二甲苯作为溶剂时,产率也较高,但其产物略带红色。

2.2.6 催化剂用量对反应的影响 在给定的反应条件下(表 2 Entry 20、26-29),即使催化剂用量仅为 0.05 g 时,反应仍可顺利进行,生成反式-二苯乙烯的产率高达 93.9%;继续增大催化剂用量,反应产率少有变化,因此合适的催化剂用量为 0.05 g。

2.2.7 反应时间对反应的影响 随反应时间的延长(见 Entry 26、30-33),反应产率逐步增加,当反应 8 h 时得到最高产率 93.9%;再延长反应时间,产率亦不再增加。因此合适的反应时间为 8 h。

综合以上研究结果,最佳的反应条件为:以三乙胺为缚酸剂,PhI 10 mmol,PhI 苯乙烯:Et₃N 摩尔比为 1:1.3,1.8 催化剂用量为 0.05 g 在 6 mL DMF 中,110℃反应 8 h,产率可达 93.9%。

表 2 壳聚糖席夫碱钯催化碘代苯与苯乙烯的交叉偶联反应^a

Table 2 The cross coupling of iodobenzene and styrene catalyzed by CS Schiff base PdCl₂

Entry	Molar ratio / n _{PhI} : n _{styrene}	Base	Amount of base /mmol	Temp / °C	Solvent	Amount of cat /g	Reaction time / h	Yield / %
1	1 : 1	Et ₃ N	18	120	DMF	0.1	8	88.4
2	1 : 1.2	Et ₃ N	18	120	DMF	0.1	8	90.1
3	1 : 1.3	Et ₃ N	18	120	DMF	0.1	8	91.7
4	1 : 1.5	Et ₃ N	18	120	DMF	0.1	8	91.4
5	1 : 1.8	Et ₃ N	18	120	DMF	0.1	8	91.8
6	1 : 2	Et ₃ N	18	120	DMF	0.1	8	91.0
7	1 : 1.3	Bu ₃ N	18	120	DMF	0.1	8	86.6
8	1 : 1.3	Aniline	18	120	DMF	0.1	8	64.9
9	1 : 1.3	Pyridine	18	120	DMF	0.1	8	0
10	1 : 1.3	NaOAc	18	120	DMF	0.1	8	86.5
11	1 : 1.3	Na ₂ CO ₃	18	120	DMF	0.1	8	0
12	1 : 1.3	Et ₃ N	10	120	DMF	0.1	8	73.1
13	1 : 1.3	Et ₃ N	13	120	DMF	0.1	8	77.1
14	1 : 1.3	Et ₃ N	15	120	DMF	0.1	8	89.4
15	1 : 1.3	Et ₃ N	20	120	DMF	0.1	8	91.5
16	1 : 1.3	Et ₃ N	25	120	DMF	0.1	8	92.0
17	1 : 1.3	Et ₃ N	18	80	DMF	0.1	8	49.9
18	1 : 1.3	Et ₃ N	18	90	DMF	0.1	8	80.5
19	1 : 1.3	Et ₃ N	18	100	DMF	0.1	8	87.3
20	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.1	8	92.8
21	1 : 1.3	Et ₃ N	18	130	DMF	0.1	8	90.9
22	1 : 1.3	Et ₃ N	18	140	DMF	0.1	8	90.3
23	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	NMP	0.1	8	86.2
24	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	Toluene	0.1	8	87.8
25	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	p-Xylene	0.1	8	89.2
26	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.05	8	93.9
27	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.075	8	92.0
28	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.125	8	92.0
29	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.15	8	91.0
30	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.05	4	87.3
31	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.05	6	90.9
32	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.05	10	92.7
33	1 : 1.3	Et ₃ N	18	110	DMF	0.05	12	93.0

^aPhI: 10 mmol; yield of isolated product based on iodobenzene; the volume of solvent: 6 mL.

2 3 催化剂的循环使用性能研究

由于壳聚糖席夫碱钯催化剂不溶于有机溶剂, 反应结束后, 经简单过滤就可以将催化剂分离回收. 在最佳反应条件下, 催化剂循环使用 6 次, 产率分别为 93.9%、92.9%、91.4%、90.3%、93.1%、92.2%. 催化剂循环使用 6 次, 产率保持不变, 表明该催化剂具有良好的结构稳定性. 这可能是由于在壳聚糖中引入的亚胺基团和羟基, 增强

了高分子载体与钯的配位能力, 使活性组分钯不易脱落所致.

2 4 催化剂对取代碘苯与苯乙烯偶联反应的催化活性

该催化剂对取代碘苯与苯乙烯的偶联反应也有较高的催化活性, 结果见表 3. 其中含吸电子基的 4-HOOC-C₆H₄-I 与苯乙烯反应的产率达 98.0%; 含推电子基的 4-CH₃-C₆H₄-I 的活性较差, 与苯乙烯反应, 产率仅为 67.8%.

表 3 壳聚糖席夫碱钯对取代碘苯与苯乙烯反应的催化活性^b

Table 3 The reaction of iodobenzene derivatives with styrene catalyzed by CS Schiff base PdCl₂

Aryl iodide	Product	M. P. (°C)	Lit. M. P. (°C)	Yield (%)
4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -I	(E)-4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₅	154-155	157 ^[23]	83.8
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -I	(E)-4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₅	117-119	120 ^[23]	67.8
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -I	(E)-4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₅	134-135	136 ^[24]	91.2
4-HOOC ₆ H ₄ -I	(E)-4-HOOC ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₅	243-244	242-243 ^[25]	98.1
4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ -I	(E)-4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₅	155-157	159-160 ^[26]	92.9

^b Aryl iodide: 2 mmol; cat.: 0.05 g; n_{aryl iodide}: n_{styrene}: 1:1.3; Et₃N: 3.6 mmol; DMF: 3 mL; Temp.: 110°C; Reaction time: 8 h. Yield of isolated product based on aryl iodide.

2 5 产物的 IR 和¹H NMR 表征

表 4 产物的 IR 和¹H NMR 数据
Table 4 IR and ¹H NMR data of products

Product	IR (KBr), ν /cm ⁻¹	¹ H NMR δ (CDCl ₃ , J/Hz) /ppm
2a	3076, 3057, 3019 (C—H); 1596, 1576, 1495, 1451 (benzene ring C=C); 962 (CH=CH); 847, 764, 692 (C—H)	7.13 (s, 2H, —CH=CH—), 7.22~7.55 (m, 10H, ArH)
2b	3076, 3024 (C—H); 1594, 1508, 1448 (benzene ring C=C); 1346 (N—O); 971 (CH=CH); 838, 767, 694 (C—H)	7.13~7.65 (m, 9H, ArH, —CH=CH—), 8.21~8.24 (m, 2H, ArH)
2c	3049, 3022 (C—H); 1593, 1510, 1491, 1447 (benzene ring C=C); 969 (CH=CH); 808, 748, 689 (C—H)	2.36 (s, 3H, CH ₃), 7.03~7.51 (m, 11H, ArH, —CH=CH—)
2d	3061, 3021 (C—H); 1602, 1571, 1512, 1446 (benzene ring C=C); 1250 (C—O—C); 967 (CH=CH); 812, 750, 689 (C—H)	3.83 (s, 3H, CH ₃), 6.88~7.50 (m, 11H, ArH, —CH=CH—)
2e	3056, 3025 (C—H); 1681 (C=O); 1605, 1564, 1492, 1447 (benzene ring C=C); 956 (CH=CH); 841, 772, 693 (C—H)	7.12~7.62 (m, 9H, ArH, —CH=CH—), 8.09 (d, 2H, J=8.0 Hz, ArH), no H of COOH was determined
2f	3023 (C—H); 1720 (C=O); 1604, 1561, 1508, 1437 (benzene ring C=C); 1181 (C—O); 964 (CH=CH); 835, 755, 700 (C—H)	3.92 (s, 3H, CH ₃), 7.09~7.57 (m, 9H, ArH, —CH=CH—), 8.02 (d, 2H, J=8.0 Hz, ArH)

3 结论

通过对原料比、缚酸剂种类及其用量、反应温度、溶剂、催化剂用量和反应时间的考察, 得出碘代苯与苯乙烯反应的最佳条件为: PhI 10 mmol 以三乙胺为缚酸剂, PhI 苯乙烯: Et₃N 摩尔比为 1: 1.3, 1.8 催化剂用量为 0.05 g DMF 为溶剂, 氮气中 110℃ 反应 8h 在最佳反应条件下产率高达 93%, 并且催化剂循环使用 6 次, 活性基本不变. 该催化剂对取代碘苯与苯乙烯的反应也有较高的催化活性. 因此以天然高分子材料 - 壳聚糖为载体制备的席夫碱钨催化剂, 不但具有相对的高活性及高选择性, 而且能回收、重复使用, 是一种具有潜在应用前景的绿色催化剂.

参考文献:

- [1] Jeffery T. *Tetrahedron Lett* [J], 1999 **40** (9): 1 673 ~ 1 676
- [2] Herman W A, Brossmer G, Ofek K. *etal Ang Chem. Int Ed* [J], 1995 **34** (17): 1 844 ~ 1 848
- [3] Miyazaki F, Yanaguchi K, Shibasaki M. *Tetrahedron Lett* [J], 1999 **40** (41): 7 379 ~ 7 383
- [4] Benbreyter D E, Osburn P L, Wilson A, Sink E M. *J. Am. Chem. Soc* [J], 2000 **122** 9 058 ~ 9 064
- [5] Benbreyter D E, Osburn P L, Frels J D. *J. Am. Chem. Soc* [J], 2001 **123** 1 105 ~ 1 106
- [6] Uozumi Y, Kinuma T. *Synlett* [J], 2002 **12** 2 045 ~ 2 048
- [7] Cai Ming zhong (蔡明中), Xu Qu (徐曲), Song Cai sheng (宋才生). *Acta Polymerica Sin.* (高分子学报) [J], 1999 (5): 540 ~ 544
- [8] Cai Ming zhong (蔡明中), Zhao Hong (赵红), Huang Yi zheng (黄义争). *Acta Polymerica Sin.* (高分子学报) [J], 2002 (4): 530 ~ 534
- [9] Song Xiao ping (宋啸平), Huang Mei yu (黄美玉), Jiang Ying yan (江英彦). *J. Mol Catal* (分子催化) [J], 1994 **8** (1): 8 ~ 13
- [10] Cui Yuan chen (崔元臣), Zhang Lei (张磊). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报) [J], 2005 (3): 423 ~ 426
- [11] Zhang Lei (张磊), Cui Yuan chen (崔元臣). *Chin. J. Appl Chem.* (应用化学) [J], 2005 **22** (4): 440 ~ 444
- [12] Yin M Y, Yuan G L, Wu Y Q. *etal J. Mol Catal* [J], 1999 **147** 93 ~ 98
- [13] Zeng Xiao biao (曾宪标), Zhang Yi feng (张一烽), Zhang Fu rao (张富尧), *etal Polymer Mater Sci Eng* (高分子材料科学与工程) [J], 1999 **15** (4): 30 ~ 33
- [14] Sun Wei (孙伟), Xia Chun gu (夏春谷), Wang Ai qin (王爱勤). *Acta Chim. Sin.* (化学学报) [J], 2002 **60** (1): 162 ~ 165
- [15] Tong J H, Li Z X, Xia C G. *J. Mol Catal A: Chem.* [J], 2005 **231** 197 ~ 203
- [16] Zhang J X, Xia C G. *J. Mol Catal A: Chem.* [J], 2003 **206** 59 ~ 65
- [17] Hardy J J E, Hubert S, Macquarrie D J, Wilson A J. *Green Chem.* [J], 2004 **6** 53 ~ 56
- [18] Guibal E, Vincent T. *J. Environ Manage* [J], 2004 **71** 15 ~ 23
- [19] Liu Pu (刘蒲), Wang Lan (王岚), Li Lim in (李利民), Wang Xiang yu (王向宇). *J. Org Chem.* (有机化学) [J], 2004 **24** (1): 59 ~ 62
- [20] Cai M Z, Song C S, Huang X. *Synthesis* [J], 1997 (5): 521 ~ 523
- [21] Wei Dan yi (魏丹毅), Li Dong cheng (李冬成), Yao Ke min (姚克敏). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) [J], 1998 **14** (2): 209 ~ 213
- [22] Laurent D, Klaus K. *J. Am. Chem. Soc* [J], 2001 **123** 5 990 ~ 5 999
- [23] Bergmann F, Schapira D. *J. Org. Chem.* [J], 1947 **12** 57 ~ 66
- [24] George A R, Spickett R G W. *J. Chem. Soc* [J], 1949 2 724 ~ 2 726
- [25] Zhang Zhuang yu (张壮予), Hu Hong wen (胡宏纹), Gao Ji yu (高济宇). *J. Mol Catal* (分子催化) [J], 1987 **1** (2): 65 ~ 72
- [26] Dieck H A, Heck R F. *J. Am. Chem. Soc* [J], 1974 **96** 1 133 ~ 1 136

Study On the Cross coupling Reaction about Iodobenzene and Styrene Catalyzed by Chitosan Schiff base Palladium Catalyst

LIU Pu¹⁾, ZHANG Peng WANG Xiang-yu

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract Chitosan Schiff base Palladium catalyst was synthesized from chitosan and salicylaldehyde via grafting to form chitosan Schiff base, followed by coordination with palladium salt. We studied the performance of this catalyst for the cross coupling reaction of iodobenzene and styrene. Effect of different reaction conditions (molar ratio of iodobenzene and styrene, kind and amount of base, reaction temperature, solvent, amount of catalyst, reaction time) on yields was investigated. The best condition of the reaction was obtained. By filtrating from the reaction mixture and washing with the solvent, the catalyst could be reused for 6 times without the loss of activity. It can also catalyze the coupling reaction of iodobenzene derivatives with styrene in high yields.

Keywords Chitosan; Schiff base; Palladium catalyst; the Cross coupling reaction

更 正

由于工作失误,本刊 2006 年第 20 卷第 1 期第 70 页中,将第二作者郭启文(英文:GUO Qiwen)误写为郭君文(GUO Junwen),特向郭启文先生致歉,并将此处错误与中英文目录及图题目录中的同一错误一并更正。

《分子催化》编辑部