

# 壳聚糖亚胺环钯化合物的合成与表征

刘 蒲, 李三华, 王向宇, 李利民

郑州大学化学系, 河南 郑州 450052

**摘 要** 用水杨醛接枝改性后的壳聚糖亚胺与  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  甲醇溶液反应得到壳聚糖环钯化合物。壳聚糖、壳聚糖席夫碱及其钯化合物用红外光谱 (IR)、X 射线衍射光谱 (XRD)、热分析 (DTA-TG)、荧光光谱以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 等分析手段进行了表征分析。根据表征结果提出了席夫碱及壳聚糖亚胺环钯化合物的结构。

**主题词** 壳聚糖; 席夫碱; 环钯化合物; IR; XRD; DTA-TG; 荧光光谱; XPS

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)04-0666-04

## 引 言

环金属有机化合物成功地应用于有机合成、开拓生物活性物质、特殊材料以及光化学、电化学方面的研究<sup>[1,2]</sup>。此外,环金属化合物在研究金属催化反应及其机理方面发挥着重要作用<sup>[3]</sup>,是金属有机化学的研究热点之一。环钯化合物作为 Heck 反应的催化剂以其高催化活性、高选择性、结构多变、不需外加配体等特点引起人们的重视<sup>[4]</sup>。但此均相催化剂不易分离,钯流失严重,污染产物。为了减少钯的流失,又能保持环钯化合物的活性,Nowotny 把环钯化合物键合在聚苯乙烯颗粒上,此催化剂可以重复使用多次<sup>[5]</sup>。过渡金属化合物键合在高分子上是设计催化剂的新思想,这种催化剂兼备均相和均相催化剂的优点。壳聚糖是一种天然高分子,单元结构中含有  $\text{NH}_2$ ,用醛接枝改性后形成亚胺化合物。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<sup>[6]</sup>,但未见关于壳聚糖亚胺形成环钯化合物的报道。

本文用水杨醛接枝壳聚糖得到席夫碱,席夫碱与  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  甲醇溶液作用得到高分子钯化合物。并采用 IR 光谱、X 射线衍射光谱,热分析,荧光光谱以及 X 射线光电子能谱等分析手段对壳聚糖、席夫碱及其高分子钯化合物进行表征,提出了壳聚糖亚胺钯化合物可能的环钯结构。

## 1 实验部分

### 1.1 环钯化合物的合成

壳聚糖席夫碱的合成:将 5.7 g 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,干燥得到黄色粉末状固体 8.1 g。

壳聚糖环钯化合物的制备:氩气保护下,将 1.5 g 壳聚糖席夫碱加入三口烧瓶中,加入 25 mL 新配制的  $0.0113 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  甲醇溶液,再加入等摩尔的无水醋酸钠,室温搅拌 10 h。反应后用甲醇充分洗涤,干燥得到金黄色粉末状固体 1.51 g。

### 1.2 壳聚糖、席夫碱及其环钯化合物的表征

试样红外由 Perkin Elmer FTIR 1750 型红外光谱仪 (KBr 压片)测定。样品的晶型结构由日本理学 D/Max-3BX 型 X 射线衍射仪测定,采用  $\text{Cu K}\alpha$ 。样品的热重由日本理学 Rigaku 热重-差热分析仪测得。样品的激发光谱和发射光谱采用日本日立 Hitachi 公司 F-4500 型荧光光度仪测试。采用 PHI 5300 型光电子能谱仪测试样品的光电子能谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外吸收光谱分析

壳聚糖、壳聚糖席夫碱及其形成的钯化合物的红外光谱如图 1 所示。壳聚糖与水杨醛反应后,位于  $3430 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$  和  $\nu_{\text{N-H}}$ ) 处的宽峰向低波数移动到  $3453 \text{ cm}^{-1}$ 。  $\nu_{\text{C-N}}$  ( $1422$  和  $1323 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{as C-OH}}$  ( $1085 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{ring}}$  ( $1031 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup> 移动到  $\nu_{\text{C-N}}$  ( $1415$  和  $1316 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{as C-OH}}$  ( $1066 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{ring}}$  ( $1028 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>。同时出现了  $\nu_{\text{C=N}}$  特征吸收峰 ( $1631 \text{ cm}^{-1}$ )、酚基  $\nu_{\text{C-O}}$  吸收峰 ( $1277 \text{ cm}^{-1}$ )、芳烃 C-H 伸缩振动 ( $3061 \text{ cm}^{-1}$ )、苯环的骨架伸缩振动特征峰 ( $1580$  和  $1498$

$\text{cm}^{-1}$ )、芳烃 C—H 伸缩振动( $3\,061\text{ cm}^{-1}$ )以及苯环取代  $\nu_{\text{C-H}}$ ( $753\text{ cm}^{-1}$ )。这些都说明壳聚糖与水杨醛反应形成了席夫碱。在壳聚糖钯化合物的红外图谱中,席夫碱中的  $3\,453\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰向低波数移动到  $3\,446\text{ cm}^{-1}$ ,并且此峰变得尖锐。这说明  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  与席夫碱作用,破坏了 N 与羟基间的氢键<sup>[8]</sup>。芳烃 C—H 伸缩振动也向高波数移动到  $3\,063\text{ cm}^{-1}$ , Pd 与苯环上的 C 发生键联。壳聚糖席夫碱中的  $\text{C}\equiv\text{N}$  吸收峰在形成钯化合物前后位移不明显,这是因为壳聚糖席夫碱中亚胺基参与了分子内氢键的形成,在钯化合物中则参与了与钯的配位,这两种作用对亚胺键影响效应近似<sup>[9, 10]</sup>。席夫碱中  $\nu_{\text{C-N}}$ ( $1\,415$  和  $1\,316\text{ cm}^{-1}$ ) 向低波数移动到  $1\,413$  和  $1\,314\text{ cm}^{-1}$ ,说明亚胺中 N 与 Pd 发生配位。苯环骨架伸缩振动的弱峰( $1\,539\text{ cm}^{-1}$ )明显增强,另外壳聚糖钯化合物的红外光谱图在低频区有一系列的谱带,这些峰归属于 Pd—N, Pd—C 键<sup>[11]</sup>。

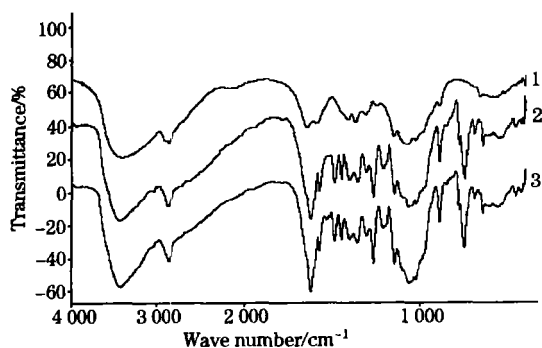


Fig 1 IR spectra of chitosan (1), schiffbase of CS(2) and palladium complex supported on CS(3)

## 2.2 X射线衍射分析

从壳聚糖(1),壳聚糖席夫碱(2)和壳聚糖钯化合物(3)的XRD图(见图2)可以看出,壳聚糖是一种结晶性高分子。在  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  附近出现对应晶型的结晶峰。用水杨醛接枝后形成的席夫碱,由于壳聚糖中引入基团,壳聚糖分子晶形结构被削弱,  $10^\circ$  附近的X射线衍射峰消失<sup>[12]</sup>,但仍保持  $20^\circ$  附近的结晶峰,同时在  $5^\circ$  附近出现新的晶型衍射峰。壳聚糖席夫碱与  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  反应后,  $20^\circ$  附近以及  $5^\circ$  附近的衍射吸收峰均明显减弱,没有出现新的峰。这是因为  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  与壳聚糖席夫碱作用后导致分子内的氢键断裂,使席夫碱的结晶度降低。

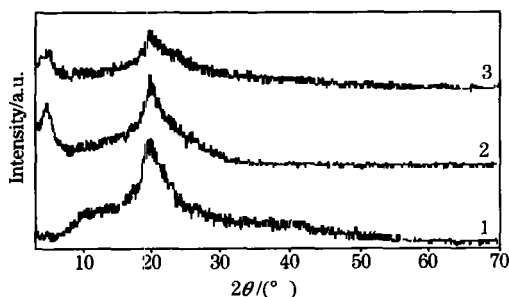


Fig 2 XRD patterns of chitosan (1), schiffbase(2) and palladium complex(3)

## 2.3 热重 差热分析

热分析在空气气氛中进行,升温速度  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。壳聚糖有三个失重峰(见图3),对应三个DTA峰。46~128  $^\circ\text{C}$  失水 9.4%,对应76  $^\circ\text{C}$  出现一吸热峰。216~324  $^\circ\text{C}$  失重是壳聚糖的部分分解,失重 39.5%,随着失重的进行,差热曲线在 298  $^\circ\text{C}$  出现一个放热峰。壳聚糖第三个失重峰在 316~562  $^\circ\text{C}$  主链断裂,完全分解,失重 45.5%,在 554  $^\circ\text{C}$  有一放热峰。席夫碱也存在三个失重峰(见图4)。45~124  $^\circ\text{C}$  失水 5.0%,对应70  $^\circ\text{C}$  的小吸热峰。202~326  $^\circ\text{C}$  席夫碱部分分解失重 33.3%,对应于DTA曲线312  $^\circ\text{C}$  的放热峰。在 326~600  $^\circ\text{C}$  主链断裂,失重 58.7%,在 528  $^\circ\text{C}$  出现一个较大的放热峰。比较分析壳聚糖、席夫碱DTA-TG曲线,水杨醛接枝改性后的壳聚糖容易分解,失重更大,表明壳聚糖与水杨醛发生作用形成新化合物<sup>[13]</sup>。壳聚糖钯化合物的DTA-TG曲线(见图5)与席夫碱相比,DTA-TG曲线有明显的改变。钯化

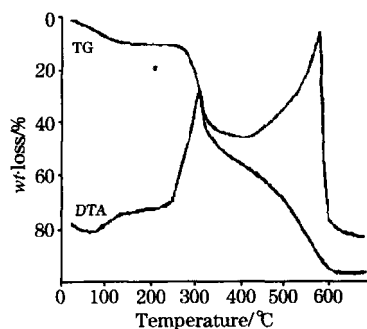


Fig 3 DTA-TG curve of chitosan

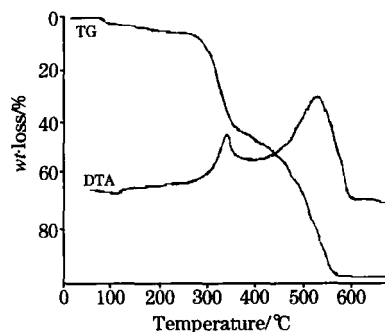


Fig 4 DTA-TG curve of Schiff base

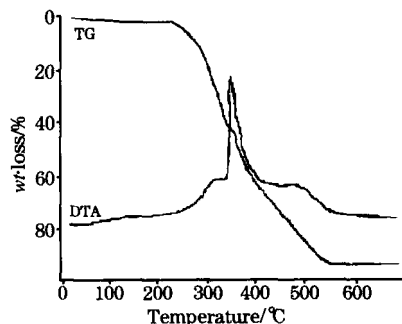


Fig 5 DTA-TG curve of palladium complex

合物没有出现明显的失水峰, 223~360 ℃失重为44.5%, 对应的 DTA 曲线 318 ℃出现一个小放热峰, 358 ℃出现一个大的放热尖峰。360~552 ℃主链断裂失重 50.1%, 对应于 DTA 曲线 494 ℃的小放热峰。600 ℃以后, 席夫碱残余 wt% 为3%, 钯化合物为 5.4%。以上热分解行为不同表明席夫碱和  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  发生了相互作用, 形成的壳聚糖钯化合物更稳定。

## 2.4 荧光光谱分析

在某些波长光照射下, 壳聚糖, 壳聚糖席夫碱及其形成的钯化合物会发射出荧光。扫描范围 200~450 nm, 入射及出射狭缝都为 5.0 nm, 扫描速度为  $240 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。激发波长  $\lambda_{\text{ex}}$  和荧光波长  $\lambda_{\text{em}}$  见表 1。从表中可以看出激发波长基本一致, 可以用发射光谱来区分。壳聚糖的发射最高峰所在波长为 390 nm, 形成席夫碱后, 发射最高峰发生紫移到 384 nm, 这是水杨醛接枝壳聚糖后形成席夫碱, 电子云密度发生变化所致。由于  $\text{PdCl}_2$  与席夫碱形成钯化合物, 平面度增加,  $\pi$  电子的共轭度增强, 因而最大发射波长有所红移<sup>[14, 15]</sup>。

**Table 1** Excitation and emission data of chitosan, Schiff base and palladium complex

|                                 | Chitosan | Schiff base | Palladacycle |
|---------------------------------|----------|-------------|--------------|
| $\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$ | 242.0    | 241.6       | 242.6        |
| $\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ | 390.0    | 384.8       | 386.4        |

## 2.5 X 射线光电子能谱分析(XPS)

壳聚糖, 壳聚糖席夫碱及其钯化合物的光电子能谱数据见表 2。表中数据表明, 壳聚糖席夫碱中的  $\text{C}(1s)$ ,  $\text{N}(1s)$  结合能分别低于壳聚糖中的  $\text{C}(1s)$ ,  $\text{N}(1s)$  结合能 0.2, 0.3 eV,  $\text{O}(1s)$  结合能没有改变, 说明 C, N 之间形成了化学键。壳聚糖钯化合物中  $\text{Pd}(3d_{5/2})$  的结合能高于金属钯, 而低于  $\text{PdCl}_2$  中钯的结合能, 说明钯不是以  $\text{PdCl}_2$  的形态分散于高分子壳聚糖

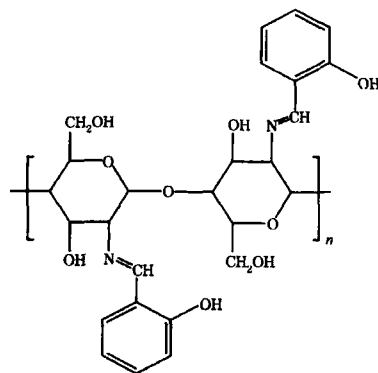
**Table 2** XPS data(eV) of chitosan, Schiff base and palladium complex

| Sample          | $\text{O}_{1s}$ | $\text{C}_{1s}$ | $\text{N}_{1s}$ | $\text{Cl}_{2p}$ | $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------------|
| Chitosan        | 532.3           | 284.6           | 398.8           | —                | —                      |
| Schiff base     | 532.3           | 284.4           | 398.5           | —                | —                      |
| Palladacycle    | 532.0           | 284.2           | 398.1           | 197.8            | 337.5                  |
| $\text{PdCl}_2$ | —               | —               | —               | 199.2            | 338.3                  |

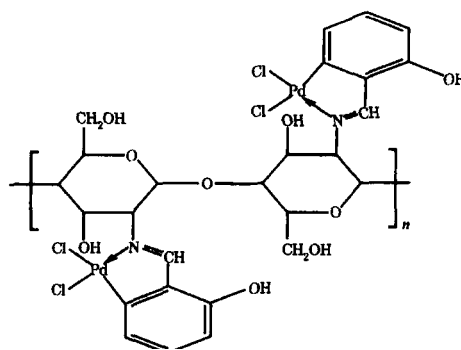
糖席夫碱上, 而是通过某种途径接受电子。这些电子理论上应当来自 C 和 N。因为 C, N 和钯分别为软碱和软酸<sup>[16]</sup>, 结合牢固。而壳聚糖钯化合物中  $\text{C}(1s)$ ,  $\text{N}(1s)$  结合能非但未升高, 反而低于壳聚糖席夫碱中  $\text{C}(1s)$ ,  $\text{N}(1s)$  结合能 0.2, 0.4 eV, 这可用  $\text{M} \rightarrow \text{N}$  的  $\pi$  键合抵消了 N 的  $\sigma$  电子对向钯转移来解释<sup>[17]</sup>。由于钯化合物的形成, 使 O, Cl 的结合能也发生了改变。

## 3 结 论

根据红外光谱、X 射线衍射光谱、热分析, 荧光光谱以及 X 光光电子能谱的表征结果可以推测水杨醛与壳聚糖形成的席夫碱结构如图 6, 席夫碱与  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  反应得到的壳聚糖亚胺环钯化合物结构如图 7, 而其催化反应研究正在进行中。



**Fig 6** Configuration of Schiff base



**Fig 7** Configuration of palladacycle

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Bose A, Saha C H. J. Mol. Catal., 1989, 49(2): 271.
- [ 2 ] King K A, Watts R J. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109(5): 1589.
- [ 3 ] Cope A C, Friedrich E C. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90(4): 909.
- [ 4 ] Ohff M, Ohff A, Milstein D. Chem. Commun., 1999, (4): 357.
- [ 5 ] Nowotny M, Hanefeld U, Koningsveld H, et al. Chem. Commun., 2000, (19): 1877.
- [ 6 ] Onoue H, Moritani I. J. Organomet. Chem., 1972, 43(2): 431.
- [ 7 ] WANG Ai qin, ZHAO Pei qing, GAO Xiao jun, YU Xian da(王爱勤, 赵培庆, 高小军, 俞贤达). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 817.
- [ 8 ] Hughes J. Biotechnology Techniques, 1990, 4(1): 55.
- [ 9 ] SUN Wei, XIA Chun gu, WANG Ai qin(孙伟, 夏春谷, 王爱勤). Acta Chim. Sin. (化学学报), 2002, 60(1): 162.
- [ 10 ] WEI Dan yi, LI Dong cheng, YAO Ke min(魏丹毅, 李冬成, 姚克敏). Chin. J. of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 1998, 14(2): 209.
- [ 11 ] Natalia V K, Alecander Y S, Olga P T, et al. Journal of Molecular Catalysts A: Chemical., 2004, 209(1-2): 97.
- [ 12 ] HUANG Xiao jia, WANG Ai qin, YUAN Guang pu(黄小佳, 王爱勤, 袁光谱). Chin. J. of Applied Chemistry(应用化学), 2000, 17(1): 66.
- [ 13 ] Fahd A, Tirkostani A. Polymer Degradation and Stability, 1998, 60(1): 67.
- [ 14 ] MA Hui xuan, HU Dao dao, FANG Yu(马会宣, 胡道道, 房喻). Chin. J. of Applied Chemistry(应用化学), 2001, 18(4): 290.
- [ 15 ] LANG Hui yun, ZHANG Xiu jun, SHEN Ye hua, et al(朗惠云, 张秀军, 申烨华, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(11): 1937.
- [ 16 ] CAI Ming zhong, ZHAO Hong, HUANG Yi zheng(蔡明中, 赵红, 黄义争). Chin. J. Organic Chemistry(有机化学), 2003, 23(6): 555.
- [ 17 ] Blackburn J B. Inorg Chem., 1970, 9(10): 2374.

## Synthesis and Characterization of Chitosan Imine Palladacycle

LIU Pu, LI San hua, WANG Xiang yu, LI Li min

Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

**Abstract** Chitosan was grafted with salicylaldehyde to obtain Schiff base. The Schiff base reacted with  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  in methanol to synthesize chitosan imine palladacycle. The structure of chitosan, schiffbase and chitosan imine palladacycle was characterized by IR, XRD, DTA-TG, fluorescence and XPS. According to the results of analysis, the structure of Schiff base and chitosan imine palladacycle can be inferred.

**Keywords** Chitosan; Schiffbase; Palladacycle; IR spectrum; XRD; DTA-TG; Fluorescence spectrum; XPS

(Received Dec. 28, 2004; accepted Jun. 15, 2005)