

基于氮,磷配体多孔有机聚合物材料的设计合成及其催化应用

李存耀¹, 严 丽¹, 汪文龙¹, 王玉清¹, 姜 淼¹, 丁云杰^{1,2*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 洁净能源国家实验室(筹), 大连 116023; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 多孔有机聚合物(porous organic polymers, POPs)是近年来涌现出的由纯粹的有机分子砌块,通过共价键连接而成的一类具有高比表面积、丰富的孔结构、低骨架密度和良好热稳定性的新型材料。而 N,P 配体在均相过渡金属络合物催化的氢甲酰化反应、偶联反应、加氢反应、硅氢加成反应、CO₂ 环加成等反应中具有重要的应用,通过合理的设计和修饰 N,P 配体的电子效应和立体结构,可有效地调控目标产物的收率和选择性。得益于有机合成策略的多样性,POPs 材料也具有合成路径及构建方式多样,可较为方便地在聚合物骨架中定点引入特定功能位点的特点,这为基于 N,P 配体均相过渡金属催化剂的多相化提供了全新的思路与契机。本文将对国内国外相关课题组及本课题组在基于 N,P 配体 POPs 材料的设计合成及其催化应用方面所做的工作进行简要的总结归纳,并对该方向进行相应的工业应用前景展望。

关键词: 非均相催化; 多孔有机聚合配体 POLs; N,P 配体络合物催化剂; 多孔有机聚合物 POPs 材料; 协同催化

引言

多孔有机聚合物(porous organic polymers, POPs)是近年来涌现出的由纯粹的有机分子砌块,通过共价键连接而成的一类具有高比表面积、丰富的孔结构、低骨架密度和良好热稳定性的新型材料^[1~5]。区别于传统的多孔材料,POPs 材料的有机分子砌块可被灵活地修饰,定点引入特定的功能位点,而分子砌块交联策略的多样性也使得 POPs 材料具有丰富的合成路径及构建方式。目前,按照合成策略的不同可大体将 POPs 材料分成以下四类:(1) 通过密集的交联来阻止高分子链的紧密堆积而形成的超交联聚合物 HCPs(Hyper-Crosslinked Polymers);(2) 通过构建大共轭体系来保持刚性网络结构的共轭微孔聚合物 CMPs(Conjugated Microporous Polymers);(3) 通过刚性或者扭曲的分子结构迫使高分子链不能有效占据自由空体积的固有微孔聚合物 PIMs(Polymers of Intrinsic Microporosity);(4) 通过刚性分子砌块可逆缩合而形成的共价有机框架 COFs(Covalent Organic Frameworks)。其中,COFs 材料是利用刚性的有机分子砌块,通过热力学上可逆的缩聚反应构建起来的规整晶型材料,其余三种 POPs 材料均是无定型的。

N,P 配体在均相过渡金属催化的氢甲酰化反应、偶联反应、加氢反应、硅氢加成反应和 CO₂ 加成等反应中具有重要的应用,通过合理的设计和修饰 N,P 配体的电子效应和立体结构,可有效地调控目标产物的收率和选择性。N,P 配体与过渡金属组成的络合物催化剂普遍具有反应条件温和、活性和选择性高、副反应少等优点。但是均相催化剂分离回收困难,催化剂流失严重,容易造成最终产品中均相催化剂污染的问题,这些缺陷大大限制了均相催化剂在工业生产中的大规模应用。相比较而言,多相催化剂与反应物料及产品的分离就容易的多,并且具有长程稳定性,因而多相催化剂也一直是工业催化剂的主流。如何制备出兼具有多相催化和均相催化双重优势的高效催化剂一直是化学工作者们努力追求的目标。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.004

收稿:2018-02-01;修回:2018-03-29;

基金项目:中国科学院战略重点研究计划(XDB17000000),国家重点研发项目(2017YFB0602500),国家自然科学基金(21273227,21403258)资助;

作者简介:李存耀(1990—),男,博士,副研究员,主要从事多相催化剂的设计合成及催化应用方面的研究;

* 通讯联系人:E-mail:dyj@dicp.ac.cn.

如前所述, POPs 材料具有合成路径及构建方式多样, 可较为方便地在聚合物骨架中定点引入特定功能位点的特点, 这为基于 N, P 配体均相过渡金属催化剂的多相化提供了全新的思路与契机。本文将对国内国外相关课题组及本课题组在基于 N, P 配体 POPs 材料的设计合成及其催化应用方面做的工作进行简要的总结归纳, 并对该方向进行相应的工业应用前景展望。

1 基于 N 配体 POPs 材料的设计合成及其催化应用

最常见的 N 配体有 Porphyrin 基、Salen 基、Pyridine 基及其它类型的常见 N 配体。

1.1 Porphyrin 基 POPs 材料的制备及催化应用

Porphyrin 常以与金属离子络合的形式存在于自然界中, 如叶绿素和血红素等, 是生命领域非常重要的络合物。鉴于卟啉络合物的独特结构, 卟啉络合物在催化领域也有着重要的应用。

2011 年, Nguyen 课题组^[6]成功地合成了羧基官能团化的卟啉配体, 利用四(4-氨基苯基)甲烷作为交联剂, 羧基和氨基形成酰胺键从而将卟啉配体交联至聚合物骨架中, 利用后修饰的策略, 进而合成了 Fe 卟啉和 Mn 卟啉的多相催化剂。该催化剂在烯烃环氧化及烷烃羟基化反应中展示出了较好的催化活性。2015 年^[7], 中国科学院广州能源研究所陈金铸课题组创新性地利用吡咯和对苯二甲醛原位交联形成卟啉配体, 在卟啉配体形成的同时, 聚合物材料也被构建了出来, 通过后配位的方式进而制备了 Zn 和 Co-卟啉的聚合物催化剂。以季铵盐、季磷盐等为助催化剂条件下, 该催化剂可以高效地催化 CO₂ 与环氧化合物的加成反应。2015 年, 中国科学院长春应用化学研究所的王献红课题组^[8]成功地合成了 Br 官能团化的卟啉配体, 利用均三苯乙炔为交联剂, 基于 Sonogashira 偶联反应构建 CMPs 材料的机理, 成功地合成了卟啉基的 CMPs 聚合物材料。与 Al 配位后形成的 Al-卟啉 CMPs 材料比表面积为 839 m²·g⁻¹, 孔径可达 2.14 cm³·g⁻¹。273 K, 1 bar 条件下 CO₂ 的吸附量达到了 4.3% (wt)。以季铵盐等为助催化剂, Al-卟啉 CMPs 聚合物催化剂可催化 CO₂ 与环氧化合物的环加成反应, TOF 值达到了 364 h⁻¹。2016 年^[9], 浙江大学肖丰收课题组合成了乙烯基官能团化的卟啉配体, 溶剂热聚合法制备了卟啉配体的聚合物, 该聚合物比表面积可达 1200 m²·g⁻¹, 卟啉配体可与 Co、Zn 和 Mg 金属离子配位进而制备出金属-卟啉聚合物催化剂。以四丁基溴化铵为共催化剂, 该聚合物催化剂可在温和条件下催化 CO₂ 与环氧化合物的环加成反应, 最突出的特点是催化剂稳定性较好, 循环使用 18 次未见催化活性的明显下降。2016 年, 吉林大学刘晓明课题组^[10]基于付克交联构建 HCPs 聚合物材料的思路, 成功的构建了 Fe-卟啉的聚合物催化材料。该材料的比表面积为 735 m²·g⁻¹, 孔体积达到了 0.678 cm³·g⁻¹。得益于较高的比表面积及催化剂本体中较高的 Fe-卟啉催化位点的浓度, 该非均相催化剂在不活泼的醛与 1, 3-丁二烯加成反应中展示出了较好的催化活性, 在较温和的 80℃ 反应条件下, 目标产品的得率可以达到 98%。催化剂同时展示出了较好的循环使用性能。2017 年, 中山大学纪红兵教授课题组^[11]利用可逆的希夫碱缩聚反应, 将氨基官能团化的 Zn-卟啉与醛基官能团化的离子液体双功能位点同时交联至聚合物骨架中。聚合物的柔性骨架及较高的 N 浓度使得催化剂展示出了较好的 CO₂ 亲和力。该催化材料可以在较为温和的 80℃、3.0 MPa 条件下催化较低浓度的 CO₂ (N₂ 中含 15% 的 CO₂) 与环氧化合物的加成反应。催化剂循环使用 6 次未见活性明显下降。2017 年, Son 等^[12]成功地合成了乙炔基官能团化的卟啉配体, 利用对二碘苯为交联剂, 基于 Sonogashira 偶联反应构建 CMPs 材料的机理, 在硅胶模板剂上合成了卟啉基的聚合物材料, 将模板剂去除得到中空的卟啉基 CMPs 聚合物材料。该聚合物材料与 Cr 配位形成的 Cr-卟啉聚合物催化剂同样具有中空结构, 非常有利于底物和产物的扩散。以季铵盐等为助催化剂, 该中空的 Cr-卟啉聚合物催化剂可在温和条件下催化 CO₂ 与环氧化合物的加成反应。

2017 年, 中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组^[13]成功地设计制备了乙烯基官能团化的 Mg-卟啉和乙烯基官能团化的季磷盐离子液体, 200℃ 条件下溶剂热聚合 72 h, 可得同时含有 Mg-卟啉亲电功能位点及季磷盐离子液体亲核功能位点的双功能聚合物催化剂(见图 1)。该催化剂的比表面积为

$558\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容可达 $0.55\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。该催化剂聚合物骨架具有很好的柔性, Mg-卟啉及季磷盐双功能位点均匀分散于该聚合物催化剂骨架中。该双功能聚合物催化剂是高效的 CO_2 与环氧化合物加成反应的催化剂, 展示出了良好的协同催化作用, 在 140°C , 3MPa 反应条件下, 环氧丙烷的 TOF 值可达 15600h^{-1} , 这是目前文献中报道过的最高活性。催化剂循环使用 5 次未见活性明显下降。

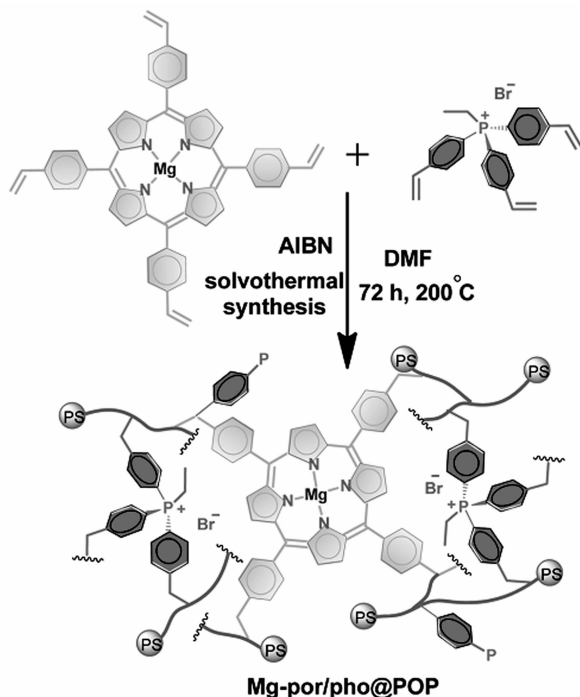


图 1 基于 Mg-卟啉及季磷盐离子液体双功能催化剂的制备^[13]

Figure 1 Synthesis of Mg-porphyrin and phosphonium salt-integrated bifunctional catalyst^[13]

此外, 还有基于 PIMs 材料设计合成理念制备固载化卟啉络合物催化剂及催化应用的工作见诸于文献报道^[14]。

1.2 Salen 基 POPs 材料的制备及催化应用

Salen 配体是 Hugo Schiff 合成的螯合席夫碱, 也是利用较为广泛的含 N 配体之一。

2013 年, 中国科学院大连化学物理研究所邓伟侨课题组^[15]在 Salen 配体上引入了 Br 原子, 利用对均三苯乙炔为交联剂, 基于 Sonogashira 偶联反应构建 CMPs 材料的机理, 成功地合成了 Salen-Co 和 Salen-Al 的 CMPs 基聚合物催化材料。两种材料的比表面积分别为 $965\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $798\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 两种材料均展示出了较高的 CO_2 吸附量。Salen-Co 和 Salen-Al 聚合物催化剂可在 25°C , 0.1MPa 的 CO_2 压力下催化 CO_2 与环氧化合物的加成反应, 加入四丁基溴化铵 (TBAB) 后, 催化活性得到了进一步增强, 最高的 TON 可以达到 167。非常有意思的是, 该催化剂的催化性能比相应的均相催化剂还要高。催化剂循环使用 22 次后活性出现了下降, 通过补加 Co 金属, 催化剂的活性可以得到完全的恢复。在后续的工作中^[16], 该课题组基于相同策略制备的 Salen-Zn 的 CMPs 聚合物催化材料与四丁基溴化铵 (TBAB) 组成的二元催化体系在环氧丙烷和 CO_2 加成反应中取得了 11600h^{-1} 的 TOF 值。阿卜杜拉国王科技大学的 Eddaoudi 课题组^[17]也成功地制备了 Salen-Co、Salen-Al 和 Salen-Cr 的 CMPs 材料, 这些聚合物催化材料也都在 CO_2 与环氧化合物加成反应中取得了较好的催化性能。浙江大学肖丰收课题组^[18]成功地在 Salen 配体上引入了乙烯基官能团, 通过溶剂热聚合得到了 Salen 基的 POPs 材料, 该聚合物材料的比表面积和孔容分别为 $540\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.74\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 Co 配位后形成 Salen-Co 的 POPs 材料催化剂, 在 CO_2 与环氧化合物的加成反应中展示出了比均相的 Salen-Co 更高的催化性能。同时, 该聚合物材料骨

架展现出了很好的水热稳定性,良好的骨架稳定性是 POPs 材料催化剂具有较好稳定性的基础。2017 年,中山大学纪红兵教授课题组^[19]通过溶剂热聚合法,将 Salen-Al、Zn 络合物功能位点及咪唑盐离子液体功能位点同时固载至乙烯基聚合物构造的 POPs 材料骨架中。制备出的含有双功能位点的催化剂具有较高的比表面积和多级孔道结构,同时具有选择性吸附 CO₂ 的性质。在不添加任何助催化剂条件下,该聚合物催化剂在 CO₂ 转化制备高附加值化合物(CO₂ 与环氧化合物环加成反应,N-甲酰化)反应中均表现出了较好的协同催化性能。

1.3 Pyridine 基 POPs 材料的制备及催化应用

2011 年,利物浦大学的 Cooper 研究组^[20]首次成功地利用均三苯乙炔与 Br 官能团化的联吡啶配体之间的 Sonogashira 偶联反应制备了具有大共轭结构的 CMPs 联吡啶材料。该 CMPs 材料可以与 Re、Rh 和 Ir 等金属进行配位,金属担载量可较为方便地调节。其中联吡啶基的 CMPs 材料与 Ir 配位后制备的催化剂在还原氨化反应中表现优异。北卡罗来纳大学的林文斌^[21,22]课题组也基于 CMPs 材料的构建思路,成功地制备了骨架中含有 Ir 和 Ru 与联吡啶配位络合物的聚合物催化剂,制备的催化剂具有优异的光催化性能。2016 年,中国科学院大连化学物理研究所杨启华课题组^[23]成功地合成了醛基官能团化的联吡啶配体,以三聚氰胺为交联剂制备了骨架中包含有较高 N 浓度的联吡啶基 POPs 聚合物。联吡啶与 Zn 配位后,最终制备出催化剂在不添加任何均相助剂条件下可高效催化 CO₂ 与环氧化合物的加成反应。该课题组在后续的工作中^[24],制备了醛基官能团化的吡啶配体,与三聚氰胺交联制备了吡啶基的 POPs 聚合物,与 Zn 配位后最终得到的催化剂也在 CO₂ 与环氧化合物加成反应中表现优异。2016 年,南佛罗里达大学马胜前课题组^[25]基于醛胺可逆缩聚反应制备 COFs 材料的机理,成功地制备了联吡啶基的 COF-TpBpy 材料。该 COFs 材料是晶型的,孔道中丰富的 N 配位位点可以与 Cu 离子有效配位。开阔的孔道可以容纳线性的季磷盐聚合物,最终 Cu 催化位点和季磷盐催化位点同时被集成在聚合物中。该双功能催化剂在 CO₂ 与环氧化合物环加成反应中表现出了较好的协同催化性能。2016 年,亚琛工业大学的 Palkovits 研究组^[26]基于氰基缩聚构建聚合物材料的思路,成功地制备了吡啶基的 POPs 材料。POPs 材料中高浓度的 N 可以与 Rh 进行配位,制备出的催化剂可催化 1-辛烯的氢甲酰化反应。2017 年,浙江大学肖丰收课题组^[27]制备出了乙烯基官能团化的联吡啶配体,利用溶剂热聚合法制备了乙烯基交联而成的联吡啶聚合物,该聚合物具有 1123m²·g⁻¹ 的比表面积和 2.1cm³·g⁻¹ 的孔容。聚合物骨架中的联吡啶配体可以与 Cu 金属进行有效配位,制备出的催化剂与均相的四丁基溴化铵(TBAB)组成的二元催化体系在 CO₂ 与环氧化合物加成反应中表现出了较好的催化性能。

2017 年,中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组与厦门大学詹庄平课题组合作^[28],利用均三苯乙炔与 Br 功能化的联吡啶配体之间的 Sonogashira 偶联反应成功地设计并合成了联吡啶的 CMPs 材料,聚合物材料的比表面积和孔体积分别为 415m²·g⁻¹ 和 0.71cm³·g⁻¹。基于联吡啶基 CMPs 材料的巧妙设计,金属 Pd 可与该 CMPs 聚合物材料上的炔键和吡啶上的 N 同时配位。活性较低的电性非偏向烯烃的 Heck 氧化制备直链的偶联产物一直是一个非常有挑战性的课题。利用我们合成的 Pd/CMP 聚合物催化剂,直链偶联产物的正异比可达 100:1 以上。非常有意思的是,聚合物催化剂的正异比选择性比均相的联吡啶配体类似物的正异比选择性高出了 30 倍以上,这主要是得益于聚合物骨架的合适的柔性及独特的孔道结构。该工作为精细化工反应中区域选择性的调控提供了全新的思路^[29]。

制得一提的是^[30],基于相同策略设计制备的联噻吩 CMPs 材料,Pd 也是同时与炔键和噻吩中的 S 配位的,最终构建出催化剂在烯烃的氧化 Heck 偶联反应中同样展示出了较好的直链偶联产物选择性。

1.4 其它类型含 N 配体 POPs 材料的制备及催化应用

常见 N 配体除了 Porphyrin、Salen 和 Pyridine 外,还有一些三苯基胺、邻二氮杂菲等含 N 配体基 POPs 材料的设计制备及催化应用见诸于文献报道。

2011 年,兰州大学王为教授课题组^[31]以均三苯甲醛和对苯二胺为交联单体,利用醛胺可逆缩聚合成 COFs 材料的设计理念成功地合成了 COF-LZU1 聚合物材料。该材料是二维的,具有规整的 1.8nm 孔

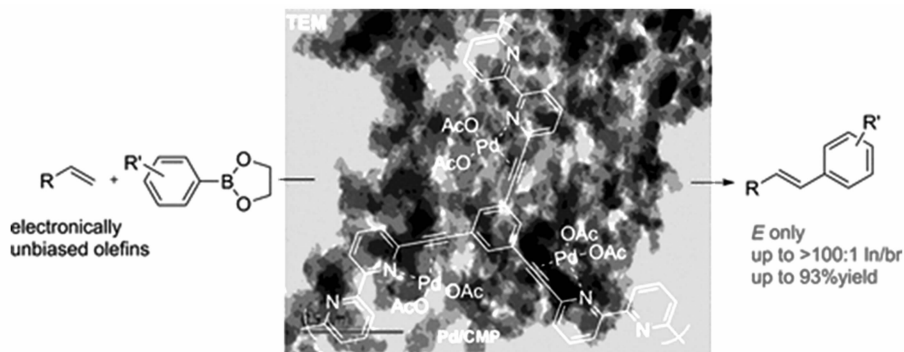


图 2 基于联吡啶配体 CMPs 材料制备及在高选择性 Heck 氧化反应中的应用^[28]

Figure 2 Synthesis of pyridine ligand based conjugated microporous polymers (CMPs) and their applications in selective oxidative heck reactions^[28]

道结构,比表面积和总孔容分别为 $410\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.54\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。COF-LZU1 材料骨架中的亚胺键上有大量裸露的 N 原子,可以与贵金属 Pd 配位,进而制备出了 Pd/COF-LZU1 聚合物催化材料。该 POPs 催化剂在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中取得了较好的催化活性,目标产物的得率普遍在 96% 左右。催化剂稳定性也较好,循环使用 5 次,未见目标产物得率的下降。

2015 年,中国科学院化学研究所刘志敏课题组^[32]报道了含 N 的 Azo-MOPs 材料的合成,该材料的突出特点是在非常温和的 25°C 条件下制备,聚合物得率可达 95% 以上。Azo-MOPs 与 Ru 配位后得到的催化剂展示出了较好的 CO_2 亲和性,可在较低的反应压力 0.5MPa 条件下催化以 CO_2 为碳源的胺的甲酰化反应。

2016 年,浙江大学肖丰收课题组^[33]合成了乙烯基官能团化的邻二氮杂菲,溶剂热聚合法制备了邻二氮杂菲的聚合物 POP-Phen。POP-Phen 比表面积为 $574\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,含有多级孔道结构。POP-Phen 与 Pd 配位后可催化 Suzuki, Sonogashira 和 Heck 偶联反应,取得了较好的催化效果,大部分目标产品的得率都在 90% 以上。

2017 年,印度的 Modak 课题组^[34]以三苯代甲基苯胺为交联单体,基于付克烷基化构建 HCPs 材料的策略,合成了聚合物骨架中包含氨基的呈现纳米管形貌的 PP-3 聚合物材料。作者以 PP-3 为载体,制备了 PP-3 负载 Pt 和 Pd 纳米粒子的催化剂,非常有意思的是,在 α , β 不饱和醛的加氢反应中,两种催化剂展示出了截然不同的催化效果, Pt@PP-3 催化剂主要进行的是醛上 $\text{C}=\text{O}$ 键的加氢,而 Pd@PP-3 催化剂主要选择性地对 $\text{C}=\text{C}$ 双键进行加氢。

2 基于 P 配体 POPs 材料的设计合成及其催化应用

按照 P 配体中可贡献的 P 配位位点数目的不同,可将 P 配体分为单 P 配体、二 P 配体和多 P 配体,目前见诸于文献报道的主要是单 P 配体和二 P 配体 POPs 材料的制备及应用。

2.1 单 P 配体 POPs 材料的制备及催化应用

2012 年,华中科技大学谭必恩课题组^[35]基于付克交联构建 HCPs 聚合物的策略,成功地构建了三苯基膦配体与苯环的交联聚合物 KAPs(Ph-PPh₃)。KAPs(Ph-PPh₃)聚合物的比表面积高达 $1036\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,与 Pd 配位后制备的 KAPs(Ph-PPh₃)-Pd 催化剂,比表面积依然高达 $1025\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。该催化剂在活性较低的氯代芳烃与苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 偶联反应中展示出了较好的活性,目标偶联产物的得率普遍在 73%~99%。

中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组^[36]基于 HCPs 材料的构建原理,制备了三苯基膦与苯的 KAPs 聚合物,进而制备了 Rh/KAPs 催化剂。Rh/KAPs 聚合物催化剂适用于高碳烯烃的氢甲酰

化反应,与传统的 Rh/SiO₂ 催化剂相比,高碳烯烃氢甲酰化目标产品醛的收率更高,而烯烃的异构、加氢成烷烃副反应选择性更低。

中国科学院大连化学物理研究所的黄延强课题组^[37]通过 HCPs 材料的构建策略,制备了 Ag/KAPs-P 聚合物催化剂,该催化剂上 Ag 呈现 4.1 nm 的较为规整的分散状态。在较低的温度(60℃)和反应压力(1 atm)下,该催化剂可将端基炔烃和 CO₂ 转化较高收率(85%~98%)地转化为羧酸。新加坡的 Zhang 课题组^[38]也基于 HCPs 聚合物构建思路制备了骨架中同时包含有三苯基膦和季磷盐离子液体的共聚物,三苯基膦配体与 Lewis 酸 ZnBr₂ 配位后,制备出的双功能催化剂在 CO₂ 与环氧化合物环加成反应中表现出了较好的协同催化效应。此外,还有基于 HCPs 聚合物构建策略制备 Pd@KAPs(Ph-PPh₃) 催化剂应用于胺的酰基化的工作见诸于文献报道^[39]。

2014 年,中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组与浙江大学肖丰收课题组^[40]合作,成功地在三苯基膦配体上引入了三个乙烯基,制备了乙烯基官能团化的 3vPPh₃ 配体,进而溶剂热聚合制备了由 3vPPh₃ 自聚形成的聚合物,我们将这一类的配体聚合物命名为 POLs(Porous organic ligands)。区别于其它的聚合物材料,POL-PPh₃ 聚合物本体中包含有较高的 P 浓度(2.94 mmol·g⁻¹),比表面积和总孔容较大(分别为 1086 m²·g⁻¹ 和 1.70 cm³·g⁻¹),热稳定性较好(热重测试曲线显示聚合物在 440℃ 以上才出现分解现象)。另外,POLs 聚合物是通过溶剂热聚合得到了,聚合物收率为 100%,并且得到的聚合物特别纯净,不含有金属等杂质。基于上述 POL-PPh₃ 聚合物具有的优良性质,最终制备的 Rh/POL-PPh₃ 催化剂在高碳烯烃的氢甲酰化反应中表现出了很高的活性(高碳烯烃转化率 99% 以上)和选择性(产品醛的选择性为 89% 以上)。催化剂循环使用 5 次未见活性的明显下降。

在前期良好工作的基础上,中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组^[41]深入挖掘探究了 Rh/POL-PPh₃ 催化剂的构效关系。在固定床乙烯氢甲酰化反应中,以 Rh/POL-PPh₃ 为催化剂,乙烯的 TOF 高达 10534 h⁻¹,并且固定床 1000 h 连续稳定性测试中未发现催化剂的失活现象。这种超高的活性可归因于催化剂上单原子的 Rh 活性位点(见图 3),在 HAADF-STEM,无论是新鲜的还是 1000 h 使用后的 Rh/POL-PPh₃ 催化剂,活性中心 Rh 均呈现单原子分散的现象,这赋予了催化剂超高的活性并展示出了催化剂具有较高的稳定性。

我们通过 EXAFS 研究了 Rh/POL-PPh₃ 催化剂上 Rh 的配位状态,结果显示,新鲜催化剂和 1000 h 使用的催化剂,Rh 与聚合物载体上 3 个 P 进行配位(见图 4)。多重的 Rh-P 配位键赋予了这种催化剂超高的稳定性,因而在 1000 h 的固定床稳定性测试中,催化剂未展示出丝毫的失活现象。

后续研究中^[42],我们还探究了不同催化剂制备工艺对催化剂性能的影响。三苯基膦配体与 Rh 先配位好后,原位聚合形成 Rh-POL-PPh₃ 催化剂,三苯基膦自聚后再负载 Rh 金属则制备出 Rh/POL-PPh₃ 催化剂(见图 5)。以丙烯氢甲酰化为探针反应,Rh/POL-PPh₃ 催化剂比 Rh-POL-PPh₃ 活性要高一些(同样都是 0.125%(wt)Rh 负载量的催化剂,前者丙烯转化率为 23.2%,后者为 3.0%),而产品丁醛的正比则是 Rh-POL-PPh₃ 催化剂比 Rh/POL-PPh₃ 要高一些(同样都是 0.125%(wt)Rh 负载量的催化剂,前者丙烯转化率为 7.4,后者为 6.1)。

POL-PPh₃ 聚合物不仅适用于氢甲酰化反应,在后续的研究工作中^[43],我们发现,该类聚合物负载 Pd 制备的催化剂在以活性较低的氯代芳烃与苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 偶联反应中展示出了较好的活性。以如图 6 所示,四种聚合物制备了不同的 Pd 负载型催化剂,相同的反应条件下,Pd/PS-L1 目标产品得率 5%,Pd/PS-L2 目标产品得率 61%,而以 Pd/POL-PPh₃ 为催化剂,目标产品得率为 97%。Pd/POL-PPh₃ 催化剂具有良好的底物适用性,循环使用 10 次未见活性明显下降。

我们同时将聚合物负载型的 Rh/POL-PPh₃ 催化剂应用到了甲醇羰基化领域^[44],非常有意思的是,固定床稳定性测试显示,在甲醇羰基化反应中,Rh-POL-PPh₃ 催化剂展示出了比传统的 Rh/AC 更好的稳定性,有着较好的工业应用前景(见图 7)。

在我们的研究中^[45]同时还发现,Ru/POL-PPh₃ 催化剂可以选择性地控制肉桂醛加氢生成肉桂醇,

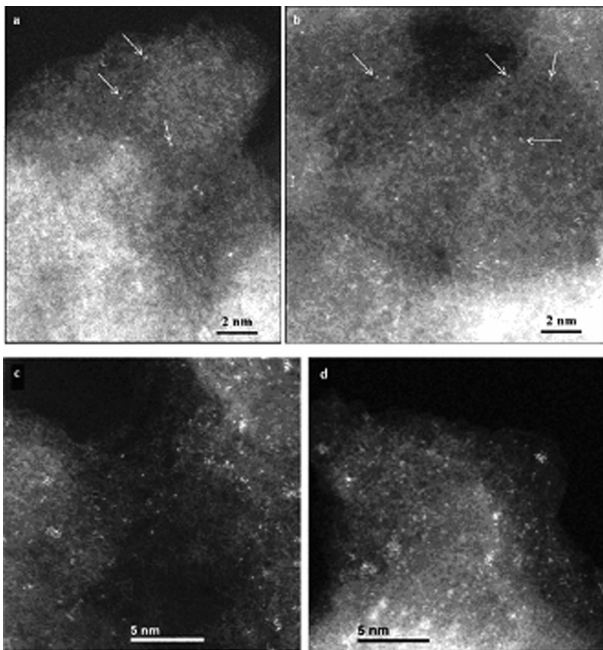


图 3 (a)新鲜 0.125% (wt)Rh 担载量 Rh/POL-PPh₃, (b)1008 h 使用后的 0.125% (wt)Rh 担载量 Rh/POL-PPh₃, (c-d)504 h 使用后的 2.0% (wt)Rh 担载量 Rh/POL-PPh₃ 催化剂的 HAADF-STEM 电镜图^[41]

Figure 3 HAADF-STEM images of Rh/POL-PPh₃ catalysts: (a) 0.125% (wt)Rh/POL-PPh₃ sample before reaction; (b) the same catalyst after 1008 h of time-on-stream for ethylene hydroformylation; (c-d) 2.0% (wt)Rh/POL-PPh₃ catalyst after 504 h for ethylene hydroformylation^[41]

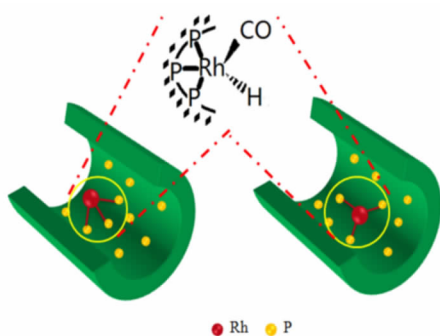


图 4 Rh/POL-PPh₃ 催化剂中多重的 Rh-P 配位键示意图^[41]

Figure 4 Schematic diagrams of multiple Rh-P coordination bonds in Rh/POL-PPh₃ catalyst^[41]

并且在固定床 300 多小时的稳定性测试中未发现活性的下降及金属流失的现象,这为工业选择性加氢催化剂的设计提供了全新的设计思路(见图 8)。

POL-PPh₃ 载体骨架中含有较高的 P 浓度,并且比表面积高,有利于活性位点的分散,进而赋予催化剂较高的活性^[46];同时较高的 P 浓度有利于形成多重的金属活性位-P 配位键,使得催化剂具有较高的稳定性;POL-PPh₃ 含有多级的孔道结构,有利于产品和底物的扩散。该类含 P 有机聚合物自负载型催化剂的构效关系如图 9 所示,基于这种 POLs 聚合物催化剂的巧妙设计思路,本研究组已经拓展了很多的应用领域。另外,南佛罗里达大学马胜前课题组^[47]也基于溶剂热乙烯基聚合的思路构建了亚磷酸酯的 POPs 材料,研究发现聚合物骨架具有超疏水的性质,因而可将对水比较敏感的亚磷酸酯配体保护起来。这为延长对水敏感的均相催化剂的寿命提供了新的设计思路。

北海道大学的 Sawamura 课题组^[48]也几乎在同时期合成了 3vPPh₃ 的单体,并且基于乙烯基聚合的

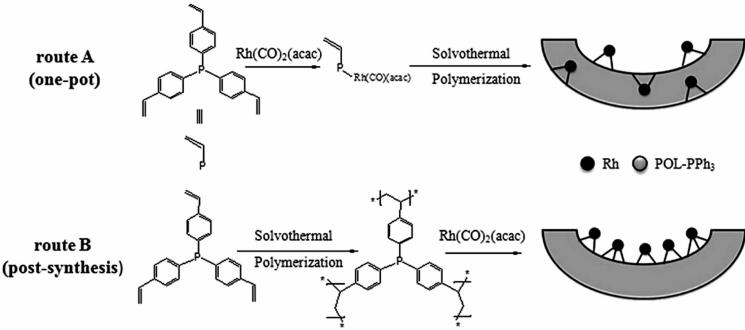


图 5 Route A:一锅法制备 Rh-POL-PPh₃ 催化剂;Route B:后修饰法制备 Rh/POL-PPh₃ 催化剂^[42]
Figure 5 Route A: Synthetic route of Rh-POL-PPh₃ catalyst through one-pot synthesis;
Route B: Synthetic route of Rh/POL-PPh₃ catalyst through post-synthesis^[42]

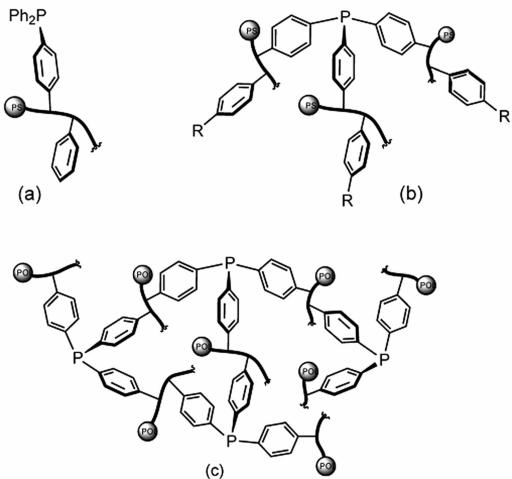


图 6 (a)PS-L1;(b)PS-L2(R=H);(c)POL-PPh₃ 聚合物示意图^[43]
Figure 6 Schematic diagrams of (a)PS-L1; (b)PS-L2(R=H); (c)POL-PPh₃ polymers^[43]

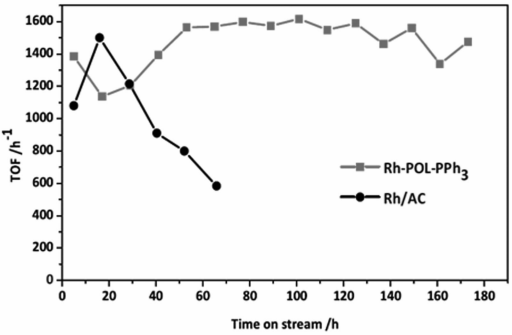


图 7 Rh-POL-PPh₃ 和 Rh/AC 固定床多相甲醇羰基化稳定性测试曲线^[44]

Figure 7 Stability tests of Rh-POL-PPh₃ and Rh/AC catalysts for heterogeneous methanol carbonylation^[44]

思路制备了三苯基膦聚合物负载型的 Ir 和 Rh 催化剂,研究了这些聚合物催化剂在绿色有机合成中的应用。

基于乙烯基聚合构建的聚合物催化剂具有很好的柔性,催化活性位点处于高度自由的状态。因此我

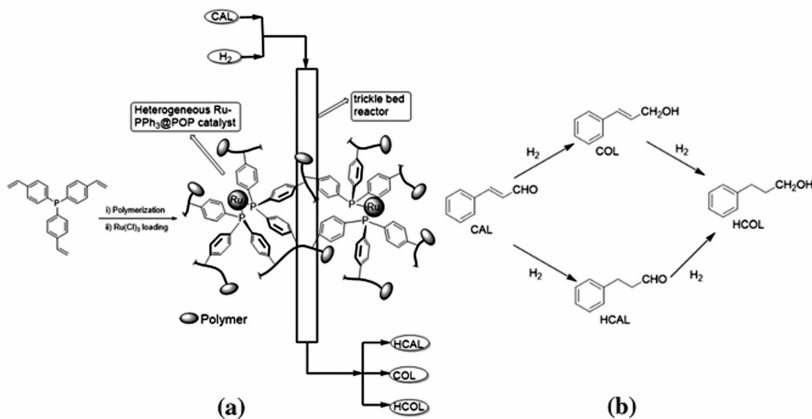


图 8 (a)Ru/POL-PPh₃ 催化剂的制备示意图;(b)肉桂醛选择性加氢路径图^[45]

Figure 8 (a) Preparation of Ru/POL-PPh₃ catalyst; (b) Regioselective hydrogenation of cinnamaldehyde^[45]

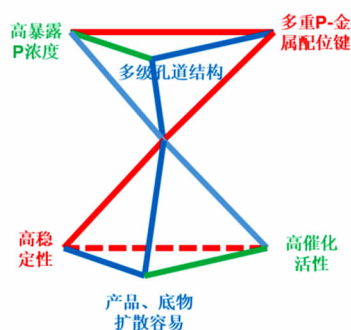


图 9 高浓度配体聚合物 POLs 聚合物催化剂的构效关系

Figure 9 Structure-function relationship of POLs based catalysts

们基于这种构建高效聚合物催化剂的思路,在聚合物骨架中引入多功能催化活性位点,以期构建出具有协同增效催化性能的聚合物催化剂。

2016 年,中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组^[49]将 3vPPh₃ 配体与乙烯基官能团化的咪唑盐离子液体用溶剂热合成的方法共聚,制备了骨架中同时含有三苯基膦配位位点和咪唑盐离子液体功能位点的共聚物(见图 10)。PPh₃-ILBr@POPs 共聚物的比表面积为 591m²·g⁻¹,共聚物含有多级孔道结构,总孔容为 1.03cm³·g⁻¹。共聚物中的三苯基膦配位位点可以用来固载 ZnBr₂ 等 Lewis 酸功能位点,进而制备了含有 PPh₃、ZnBr₂-PPh₃ 和咪唑盐离子液体多功能活性位点集成型的 PPh₃-ILBr-ZnBr₂@POPs 催化剂。该多功能催化剂在 CO₂ 与环氧化合物环加成反应中展示出了很好的协同催化性能,环氧化合物最高 TOF 值可达 5200h⁻¹,即使在非常温和的 25℃ 反应条件下,环氧化合物的 TON 依然可以达到 720。这种较高的催化活性主要归因于多功能催化位点的协同催化效应,聚合物载体的多级孔道及柔性骨架结构。另外,聚合物骨架中较高浓度的三苯基膦配位位点,使得 Lewis 酸功能位点不易流失,赋予了催化剂较高的稳定性,催化剂循环使用 5 次未见催化活性的明显下降。

在本组后续的研究中^[50],我们基于 3vPPh₃ 配体,首次高收率的合成了 3vP⁺Br⁻ 和 3vP⁺I⁻ 的季膦盐离子液体单体(见图 11)。3vP⁺Br⁻ 和 3vP⁺I⁻ 离子液体单体可与 3vPPh₃ 配体不同比例的共聚,聚合比例调节范围很宽,基于此,我们制备了一系列骨架中含有三苯基膦配位位点和季膦盐离子液体的共聚物。这一系列共聚物最大的比表面积和孔容为 1115m²·g⁻¹ 和 1.05cm³·g⁻¹。这一系列共聚物在 CO₂ 选择性吸附中取得了较好的效果(273K, 1atm 条件下最大吸附量为 87mg·g⁻¹)。共聚物骨架中的三苯基膦配位

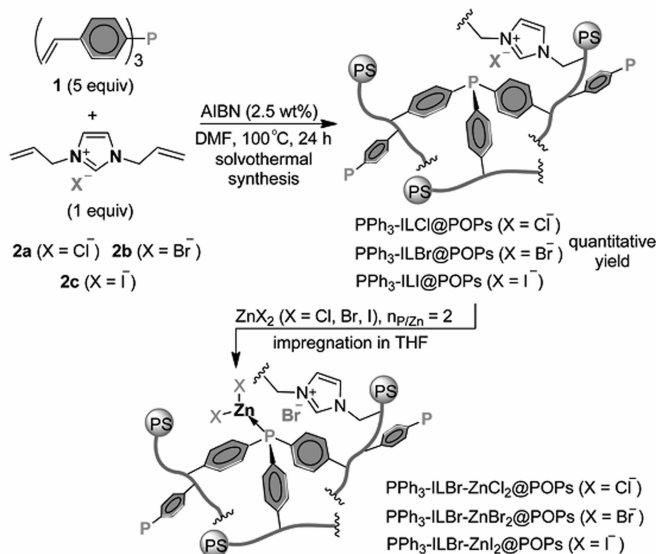


图 10 $\text{PPh}_3\text{-ILBr-ZnBr}_2\text{@POPs}$ 多功能位点聚合物催化剂的制备策略^[49]

Figure 10 Preparation of $\text{PPh}_3\text{-ILBr-ZnBr}_2\text{@POPs}$ catalysts featuring multifunctional sites^[49]

位点可与 ZnBr_2 等 Lewis 酸配位,进而制备了同时含有亲核和亲电功能位点的多功能催化剂。该催化剂在 CO_2 与环氧化合物的环加成反应中表现优异,最高的 TOF 值达到了 6022h^{-1} 。这主要归因于设计制备聚合物催化剂的较大比表面积、多级孔道结构、柔性骨架框架以及聚合物骨架中多功能位点的协同催化效应(见图 12)。

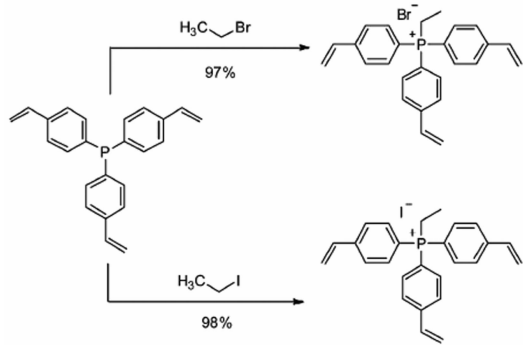


图 11 $3\text{vP}^+\text{Br}^-$ 和 $3\text{vP}^+\text{I}^-$ 的季磷盐离子液体单体的制备路线^[50]

Figure 11 Synthesis procedures of quaternary phosphonium salts $3\text{vP}^+\text{Br}^-$ and $3\text{vP}^+\text{I}^-$ ^[50]

本研究组同时将基于乙烯基共聚制备多功能催化剂的设计思路延伸到了高附加值的丙烯酸酯的合成领域。首先合成了 2v-PyPPh_2 配体^[51],基于溶剂热共聚的策略,制备了 $\text{Pd-PyPPh}_2\text{-SO}_3\text{H@POPs}$ 多功能催化剂(见图 13)。该多功能催化剂的多功能活性位点均处于高度分散状态,因而在炔烃羰基化反应中展示出了很好的活性。催化剂底物适用性强并且循环使用 5 次未见催化性能的明显变化^[52]。

目前基于乙烯基聚合构建高效非均相聚合物催化剂的研究方兴未艾,意大利的 Pericaàs 课题组^[53]将应用广泛的 TRIP 催化剂通过乙烯基聚合的方法制备了 PS-TRIP 催化剂,该催化剂在醛的烯丙基化反应中表现出了很好的活性和立体选择性,并且经过 28h 的连续流稳定性测试,催化性能维持不变。浙江大学肖丰收课题组^[54]在乙烯基交联固载 P、N 配体用于手性加氢方面做了较好的工作。南佛罗里达大学马胜前课题组^[55]在 POL-PPh_3 固载三唑-金的络合物催化剂及应用方面也做了很有代表性的工作。

上述的代表性的亮点工作用的是基于 HCPs 和乙烯基聚合的方法将单 P 配体固载至 POPs 材料中,

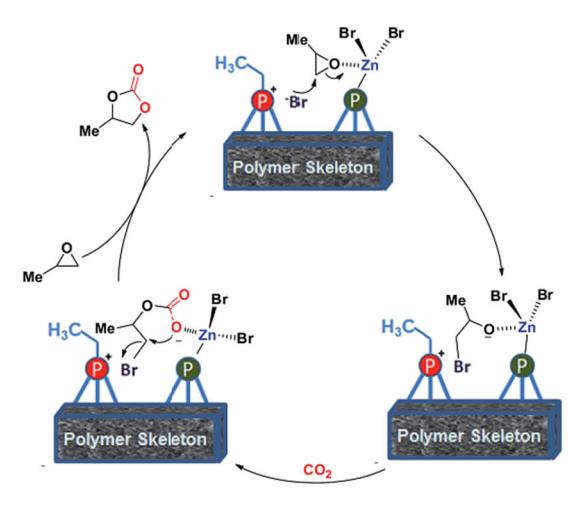


图 12 $1\text{P}^+ \text{Br}^- \& \text{ZnBr}_2\text{-}1\text{PPh}_3 @ \text{POPs}$ 催化剂协同催化 CO_2 与环氧化合物环加成反应机理图^[50]

Figure 12 Proposed cooperative reaction mechanism for cycloaddition of CO_2 and epoxides over

$1\text{P}^+ \text{Br}^- \& \text{ZnBr}_2\text{-}1\text{PPh}_3 @ \text{POPs}$ catalyst^[50]

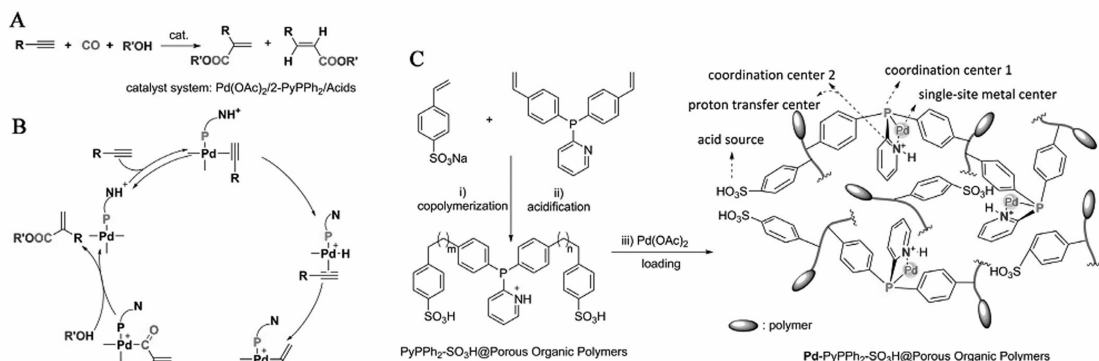


图 13 (a) Pd 催化炔烃羰基化反应式; (b) Pd 催化炔烃羰基化反应机理图; (c) 本组研发的高效功能

$\text{Pd-PyPPh}_2\text{-SO}_3\text{H} @ \text{POPs}$ 炔烃羰基化催化剂合成步骤^[52]

Figure 13 (A) Palladium catalyzed hydrocarbonylation of terminal alkynes; (B) Mechanism of alkoxy carbonylation of alkynes; (C) Synthesis of $\text{Pd-PyPPh}_2\text{-SO}_3\text{H} @ \text{POPs}$ catalyst for efficient alkoxy carbonylation of alkynes^[52]

POPs 材料具有丰富的合成路径及构建方式,下面再介绍一下目前见诸于文献报道的单 P 配体 POPs 材料的构建的其它思路。

2013 年,中国科学院长春应用化学研究所的张所波课题组^[56]合成了 Cl 功能化的三苯基膦单体,基于 Yamamoto 偶联反应分别制备了三苯基膦聚合物 PP-P 和三苯基氧膦的聚合物 PP-PO,两种聚合物比表面积分别为 1284 和 $1353\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。3nm 左右的 Pd 纳米粒子可以均匀地高分散在 PP-P 聚合物载体上,该催化剂在以活性较低的芳基氯为底物的 Suzuki 偶联反应中展示出了较高的目标产品得率。2016 年,中国科学院化学研究所刘志敏课题组^[57]合成了氨基官能团化的三苯基膦配体,并基于此制备了 poly(PPh_3)-azo 的聚合物,该类材料的突出特点是可以在非常温和的 25°C 条件下制备,聚合物得率也较高。以该聚合物材料为载体制备的 poly(PPh_3)-azo-Ag 和 poly(PPh_3)-azo-Ru 聚合物催化剂可在非常温和的反应条件催化 CO_2 制备高附加值的精细化学品。

2017 年,中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组与厦门大学詹庄平课题组合作^[58],以

3vPPh₃ 为交联单体,基于 Heck 偶联的方式制备了三苯基膦基的聚合物 POL-1(见图 14)。以该聚合物为载体,可制备不同 Pd 负载量的催化剂,由于聚合物载体上 P 处于高度分散的状态,制备的负载型催化剂 Pd 纳米粒子也处于高度分散状态。该类负载型催化剂适用于硝基加氢反应,目标产品得率均接近于 100%,催化剂循环使用 10 次未见活性下降,更为有意思的是可通过调节 Pd 的负载量调节该类催化剂在 α , β 不饱和酮加氢反应中的区域选择性。另外,通过精细调变催化剂,硝基加氢进而环化一步法合成吡啶也取得了较好的催化效果。

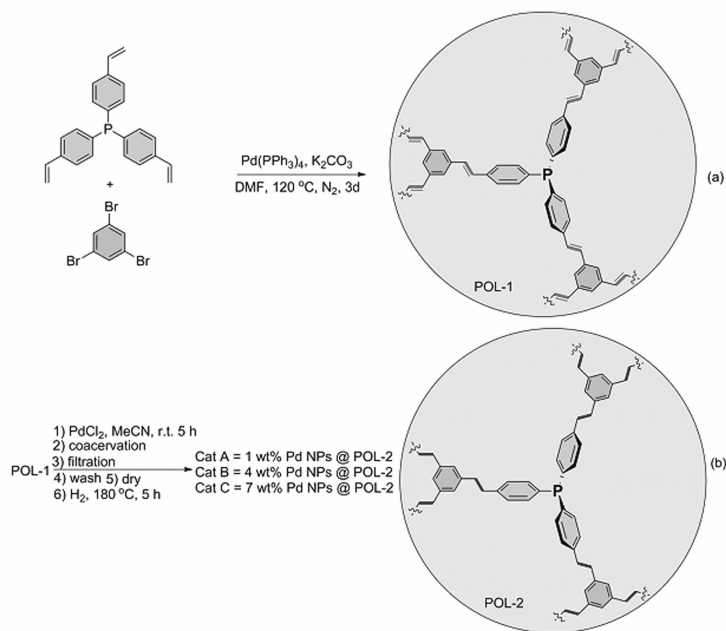


图 14 Heck 偶联构建三苯基膦聚合物 POL-1 及不同负载量的 Pd 基催化剂^[58]

Figure 14 Synthesis of POL-1 through heck coupling reaction and preparation of different content Pd nanocatalysts^[58]

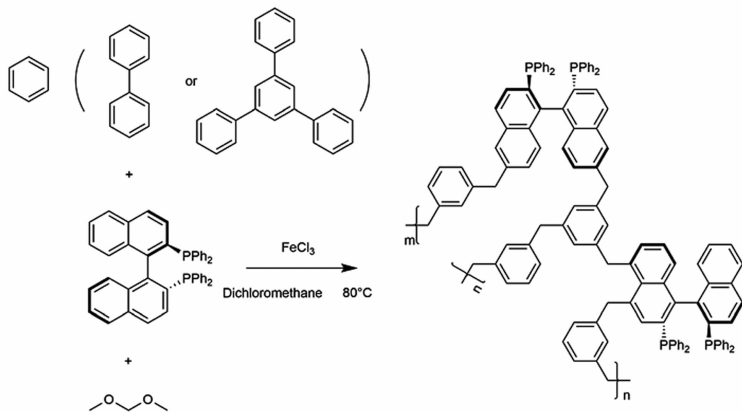
2.2 二 P 配体 POPs 材料的制备及催化应用

二 P 配体与金属配位后形成的络合物催化剂在手性加氢,手性氢甲酰化,及高区域选择性氢甲酰化等反应中有着重要的应用。

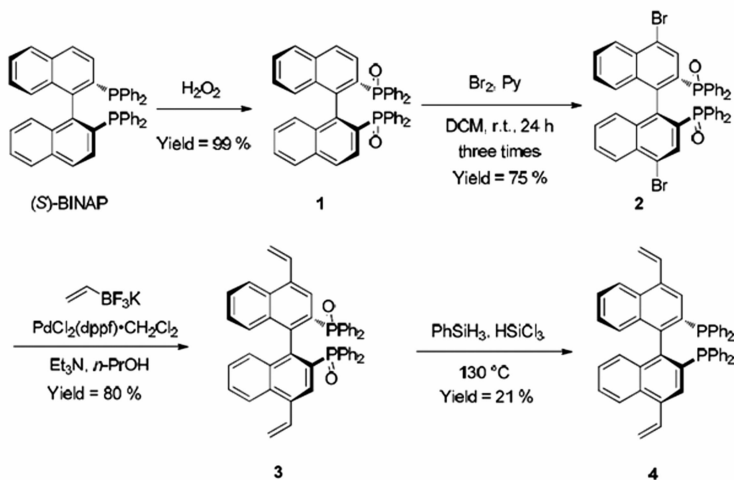
2012 年,浙江大学肖丰收课题组^[59]与中国科学院大连化学物理研究所杨启华课题组合作,以酰胺键的方式在(R)-BINAP 配体上引入了乙烯基,以二乙烯基苯为交联剂,制备了 PCP-BINAP 的聚合物。该聚合物与 Ru 配位后制备的聚合物催化剂在 β -酮酸酯不对称加氢反应中展示出了较好的目标产物得率和立体选择性($ee > 90\%$)。

2016 年,中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组报道了基于 HCPs 材料的构建策略^[60],以苯、联苯、三苯基苯作为共交联单体将 BINAP 配体固载至聚合物骨架中(见图 15),制备聚合物的比表面积高达 $1200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $1.941\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,热重测试显示超过 400°C ,聚合物才出现分解的现象。基于上述该聚合物的优良性质,以该聚合物为载体,配位 Ru 金属后制备的催化剂在 β -酮酸酯不对称加氢反应中表现出了广泛的底物适用性,目标产物的 ee 值高达 94.0% 以上。

在前期良好工作的基础上,我们成功地^[61]合成了乙烯基官能团化的 BINAP 配体(见图 16),基于本组擅长的溶剂热聚合技术制备了 BINAP 的乙烯基聚合物。制备的聚合物比表面积达到了 $1600\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,并且聚合物含有丰富的多级孔结构,聚合物骨架也具有良好的柔性。最终制备的 Ru-BINAP@POPs 催化剂上 Ru 活性位点呈现单原子分散的状态,同时 Ru 与聚合物载体之间存在着多重的 Ru-P 配位键。因而在 β -酮酸酯不对称加氢反应中,Ru-BINAP@POPs 催化剂表现出了很高的反应活性(底物转化率接近

图 15 KAP-BINAP 聚合物的制备^[60]Figure 15 Synthesis of KAP-BINAP polymers^[60]

100%), 目标产物 ee 值达到 90% 以上, 同时催化剂表现出了较强的底物适用性。

图 16 乙烯官能团化 BINAP 配体的制备^[61]Figure 16 Synthesis of vinyl functionalized BINAP ligand^[61]

更有意思的是, 在我们后续的研究中^[62]以 BINAP@POPs 聚合物为载体, 负载金属 Rh 制备了 Rh-BINAP@POPs 催化剂(见图 17)。在相同的反应条件下, 以苯乙烯的氢甲酰化为探针反应, 聚合物催化剂 Rh-BINAP@POPs 展示出了比均相的 Rh-BINAP 络合物更高的 ee 值(相同反应条件下, 聚合物催化剂苯乙炔氢甲酰化反应的 ee 值为 58.9%, 而均相的 Rh-BINAP 催化剂 ee 值只有 35.3%)。这主要归因于聚合物催化剂手性骨架的柔性。

烯炔氢甲酰化反应是生产具有高附加值醛和醇产品的重要途径(见图 18), 是迄今为止均相催化工业应用最成功的典范^[63]。在医药化工领域, 异构醛, 尤其是某些具有特定立体构型的异构醛, 有着极其重要的应用, 因此立体选择性的调控很重要; 而在精细化工领域, 正构醛主要用来制备增塑剂、洗涤剂和表面活性剂等, 从这个角度讲, 正构醛又是我们需要的产品, 因此区域选择性的调控也非常重要。将氢甲酰化均相催化剂多相化一直是化学工作者的目标, 本组已在本领域攻关了将近 20 年^[64,65]。

在实现氢甲酰化均相催化剂多相化的同时, 实现产品醛区域选择性的调控一直是很有挑战性的工作。2015 年, 浙江大学肖丰收课题组^[66]将二 P 配体 dppe, dppm 和 dppb 进行了乙烯基官能团化, 基于乙烯基溶剂热聚合法制备了 POL-dppe、POL-dppm 及 POL-dppb 的聚合物。负载上 Rh 金属后制备的 Rh/

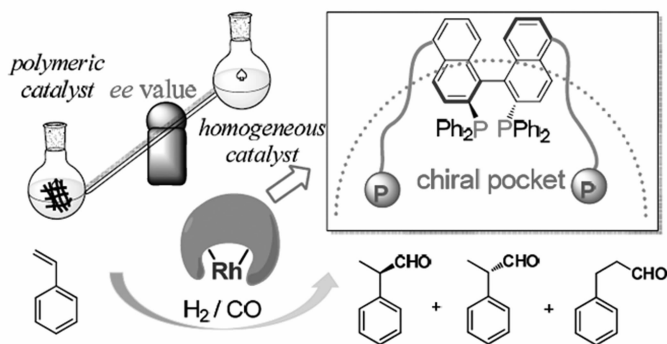


图 17 Rh-BINAP@POPs 催化剂展示出均相催化剂更高的 ee 值选择性^[62]

Figure 17 Rh-BINAP@POPs catalyst showed higher ee value compared with the homogeneous Rh-BINAP analogue in hydroformylation of styrene^[62]

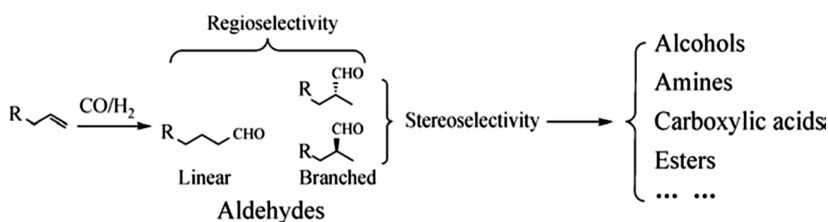


图 18 烯烃氢甲酰化反应及后续产品醛转化途径

Figure 18 Hydroformylation reactions and further conversion of the aldehydes

POL-dppe 催化剂在烯烃氢甲酰化反应中有着较高的表现,催化剂活性高,稳定性好。作者指出这主要是该聚合物催化剂中较高的 P 浓度及柔性的骨架结构的协同作用造成的,但是这些基于二 P 配体制备的聚合物催化剂并未在烯烃氢甲酰化反应中取得较好的区域选择性,产品醛最高的正异比只有 2.46。

Biphephos 配体时 UCC 公司在上世纪 80 年代合成的明星二 P 配体。2016 年,中国科学院大连化学物理研究所丁云杰课题组成功地在 Biphephos 配体上引入了乙烯基官能团^[67],将乙烯基官能团化的 Biphephos 配体与 3vPPh₃ 配体进行共聚,负载金属 Rh 后成功地制备了 Rh/CPOL-bp&PPh₃ 共聚物自负载型催化剂(见图 19)。表征发现,聚合物载体比表面积和孔容高达 1088m²·g⁻¹和 2.07cm³·g⁻¹,聚合物催化剂中 Rh 同时与聚合物骨架中的 Biphephos 和 PPh₃ 配体进行配位。在高碳烯烃氢甲酰化反应中,Rh/CPOL-bp&PPh₃ 展示出了很高的活性及产品醛的区域选择性(产品醛的正异比为 96:4 以上)。更为优异的是,以价格较为低廉的内烯烃首先异构化再氢甲酰化的串联反应制备附加值较高的正构醛依然取得了很好的区域选择性(产品醛正异比大于 92:8)。催化剂循环使用 6 次,未见性能明显下降。

在所有烯烃的氢甲酰化反应中,丙烯氢甲酰化是最重要的。丙烯氢甲酰化的产品丁醛占全世界所有醛消耗量的 50% 以上,丁醛加氢可以用来制备丁醇,氧化可以用来制备丁酸,都是用量较大的化学品。丁醛最大的用途是发生羟醛缩合反应制备不饱和的 C8 醛,进一步加氢还原后可以制备 2-乙基己醇(丁辛醇),而丁辛醇与邻苯二甲酸酯化反应可以制备目前 PVC(聚氯乙烯)塑料中应用广泛的增塑剂 DEHP。在后续的研究中我们发现^[68],通过调变聚合物骨架中 Biphephos 配体和 PPh₃ 配体的比例,可有效地调变该类共聚物自负载型催化剂在丙烯氢甲酰化反应中的反应性能。研究表明,无论是新鲜的,还是经过 1008h 丙烯固定床氢甲酰化反应的 Rh/CPOL-1bp&10P 催化剂,均呈现出活性中心 Rh 的单原子分散状态,这使得该催化剂在非常温和的 70℃,0.5MPa 反应条件下,丙烯的 TOF 值即可达到 1209h⁻¹。EXAFS 表征研究发现,Rh 同时与骨架中的 Biphephos 和 PPh₃ 配位,因而这赋予了催化剂极好的区域选择性(产品丁醛的正异比高达 24.2)和稳定性(固定床 1000h 的稳定性测试未发现催化活性的下降)。与

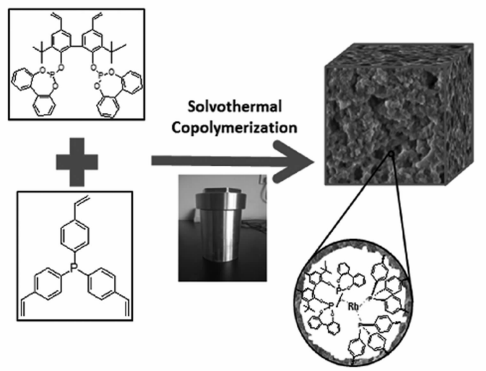


图 19 Rh/CPOL-bp&PPh₃ 共聚物自负载型催化剂制备路径图^[68]

Figure 19 Preparation of Rh/CPOL-bp&PPh₃ catalyst^[68]

工业上应用广泛的丙烯氢甲酰化两相 RCH/RP 工艺相比,我们在更温和的反应条件下,取得了更优异的反应性能,且催化剂是非均相的,使得反应操作更加简单高效,且无废物排放,绿色环保(见图 20 和 21)。

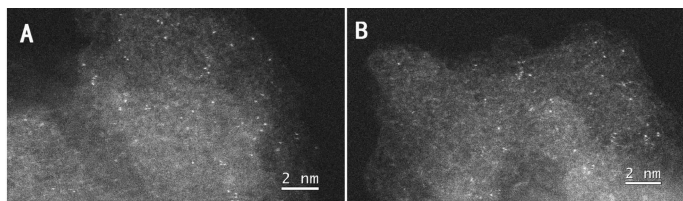


图 20 (A) 新鲜的 Rh/CPOL-1bp&10P 催化剂;(B)1008h 反应后的 Rh/CPOL-1bp&10P 催化剂的 HAADF-STEM 电镜图^[69]

Figure 20 HAADF-STEM images of Rh/CPOL-1bp&10P catalysts: (A) fresh sample; (B) the same catalyst after 1008h of time-on-stream for propene hydroformylation^[69]

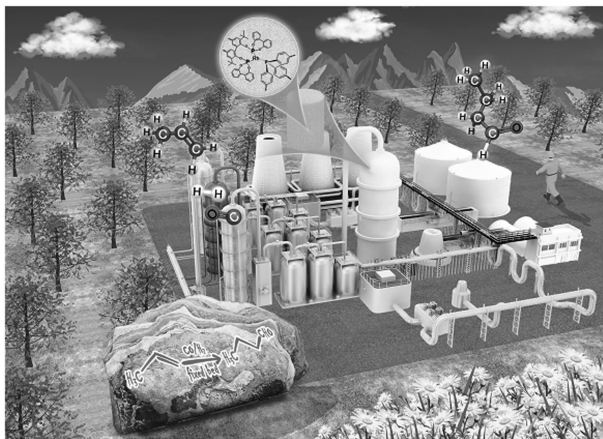


图 21 固定床丙烯氢甲酰化反应的绿色工艺^[69]

Figure 21 Hydroformylation of propene in fixed bed reactor^[69]

我们研究发现^[69],该类共聚物自负载型催化剂同样适用于丁烯的固定床氢甲酰化反应,80℃,2MPa 温和反应条件下,1-丁烯的 TOF 值可高达 9020h⁻¹,产品戊醛正异比到了 58.6,2-丁烯氢甲酰化反应产品醛正异比依然高达 55.8。固定床 300 小时的稳定性测试中,未发现催化活性的明显变化。在上述的内烯烃、丙烯和丁烯氢甲酰化反应中,基于 Biphephos 和 PPh₃ 共聚制备的共聚物自负载型 Rh 基催化剂展示出了较好的工业应用前景。

2017 年,在前期良好工作的基础上,我们设计合成了乙烯基官能团化的 4v-Xantphos 配体^[70],基于溶剂热共聚的策略,制备了 Xantphos 与 PPh_3 配体的共聚物自负载型 Rh 基催化剂。HAADF-STEM 表征发现催化剂上 Rh 呈现单原子分散状态,EXAFS 研究发现 Rh 同时与 3 个 P 配位。通过 DFT 计算,Rh 与 Xantphos 配体的结合能远大于与 PPh_3 配体的结合能(前者为 $248.88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,后者为 $170.43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),因此我们可以判断,Rh 是优先与 Xantphos 配体配位的,Rh 在聚合物催化剂中的配位状态为与 1 个 Xantphos 和 1 个 PPh_3 配体配位(见图 22)。这种独特的 Rh 的配位关系使得该催化剂在高碳烯烃氢甲酰化中具有较好的表现,高碳烯烃的 TOF 值为 $300\sim 500\text{h}^{-1}$,产品醛的正异比接近 $90:10$ 。并且在 500 小时滴流床的稳定性测试中,未出现催化性能下降的现象。另外,我们通过 DFT 计算(见图 23),使用该催化剂,1-辛烯氢甲酰化制备正壬醛的催化能垒要低于生成异壬醛的能垒,这是催化剂能诱导正构醛产生的原因。

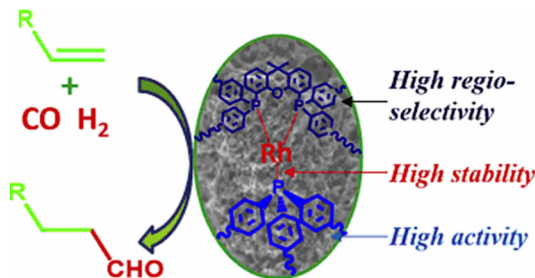


图 22 Xantphos 掺杂的 Rh/POPs- PPh_3 催化剂的构效关系^[70]

Figure 22 Structure-function relationship of Xantphos doped Rh/POPs- PPh_3 catalyst^[70]

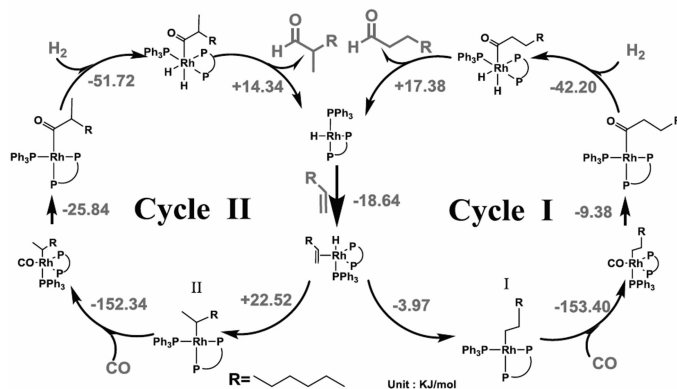


图 23 1-辛烯氢甲酰化制备正壬醛(Cycle I)和异壬醛(Cycle II)催化循环能垒比较^[70]

Figure 23 The mechanisms for the formation of linear nonanal (Cycle I) and branched nonanal (Cycle II) for the hydroformylation of 1-octene^[70]

除了以上见诸于文献报道的二 P 配体 POPs 材料的制备及催化应用之外,2017 年,北海道大学的 Sawamura 课题组也报道了基于乙烯基聚合制备 dppb 和 dppe 聚合物^[71],并探究了该类聚合物负载第一周期过渡金属在精细有机催化反应中的应用。

3 结语与展望

国内国外的课题组对于 N,P 配体 POPs 材料的设计合成及其催化应用做了大量的优秀工作,这为基于 N,P 配体络合物均相催化剂的多相化乃至工业应用提供了契机。在所有的 POPs 材料中,Porous organic ligands (POLs)是基于乙烯基的不可逆聚合制备的,聚合物骨架非常稳定,同时 POLs 本体具有最高的配体浓度和柔性的骨架结构,因此基于 N,P 配体制备的 POLs 自负载型催化剂在很多已经工业

化的诸如氢甲酰化、甲醇羰基化、 CO_2 环加成等反应中展示出了较高的活性、选择性和稳定性。要实现基于 N,P 配体 POPs 催化剂的最终工业应用,必须要大幅度降低 POPs 催化剂的制备成本,POPs 材料的成本构成主要来自官能团化 N,P 配体的制备成本。目前,我们已经将本组研发的 Rh/POL-PPh₃ 催化剂进行了有效的成型,成型后的催化剂为较为规整的 1mm 左右的小球(见图 24),并且将 3vPPh₃ 配体合成成本控制在了可接受范围之内。基于成型后 Rh/POL-PPh₃ 催化剂的乙烯氢甲酰化立升级单管中试放大实验已经完成,与宁波巨化新材料有限公司也签订了 8 万吨/年的乙烯氢甲酰化制备正丙醛的工业化合同,预计 2019 年年初可实现投产。近年来,国内国外很多课题组在基于 N,P 配体 POPs 材料的设计合成及其催化应用方向出了很多漂亮的工作,相信后续会有更多的工业化成果涌现出来。

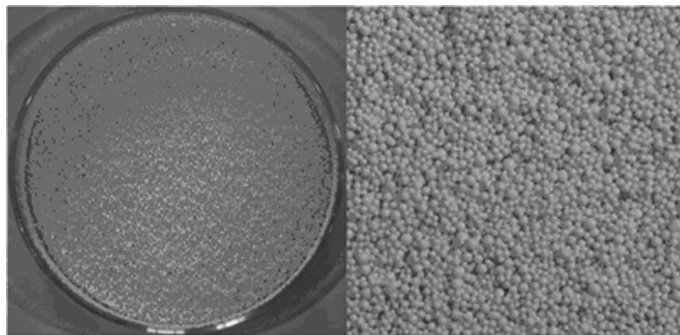


图 24 成型后的 Rh/POL-PPh₃ 小球催化剂图片

Figure 24 Photographs of Rh/POL-PPh₃ catalyst after forming procedure

参考文献:

- [1] Zhang Y, Riduan S N. Chem Soc Rev, 2012, 41(6): 2083~2094.
- [2] Ding S Y, Wang W. Chem Soc Rev, 2013, 42(2): 548~568.
- [3] Sun Q, Dai Z, Meng X, Wang L, Xiao F S. ACS Catal, 2015, 5(8): 4556~4567.
- [4] Sun Q, Dai Z, Meng X, Xiao F S. Chem Soc Rev, 2015, 44(17): 6018~6034.
- [5] 张春燕, 罗建新, 李爱阳, 蒋美丽, 喻桂鹏, 潘春跃. 高分子通报, 2016, (2): 32~39.
- [6] Shultz A M, Farha O K, Hupp J T, Nguyen S T. Chem Sci, 2011, 2(4): 686~689.
- [7] Chen A, Zhang Y, Chen J, Chen L, Yu Y. J Mater Chem A, 2015, 3(18): 9807~9816.
- [8] Sheng X, Guo H, Qin Y, Wang X, Wang F. RSC Adv, 2015, 5(40): 31664~31669.
- [9] Dai Z, Sun Q, Liu X, Bian C, Wu Q, Pan S, Wang L, Meng X, Deng F, Xiao F-S. J Catal, 2016, 338: 202~209.
- [10] Dou Z, Xu L, Zhi Y, Zhang Y, Xia H, Mu Y, Liu X. Chem-Eur J, 2016, 22(29): 9919~9922.
- [11] Chen Y, Luo R, Xu Q, Jiang J, Zhou X, Ji H. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 6(1): 1074~1082.
- [12] Kim M H, Song T, Seo U R, Park J E, Cho K, Lee S M, Kim H J, Ko Y J, Chung Y K, Son S U. J Mater Chem A, 2017, 5(45): 23612~23619.
- [13] Wang W, Wang Y, Li C, Yan L, Jiang M, Ding Y. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(6): 4523~4528.
- [14] Mackintosh H J, Budd P M, McKeown N B. J Mater Chem, 2008, 18(5): 573~578.
- [15] Xie Y, Wang T T, Liu X H, Zou K, Deng W Q. Nat Commun, 2013, 4: 1960.
- [16] Xie Y, Wang T T, Yang R X, Huang N Y, Zou K, Deng W Q. Chem Sus Chem, 2014, 7(8): 2110~2114.
- [17] Alkordi M H, Weseliński Ł J, D'Elia V, Barman S, Cadiau A, Hedhili M N, Cairns A J, Abdul Halim R G, Basset J M, Eddaoudi M. J Mater Chem A, 2016, 4(19): 7453~7460.
- [18] Dai Z, Sun Q, Chen F, Pan S, Wang L, Meng X, Li J, Xiao F S. Chem Cat Chem, 2016, 8(4): 812~817.
- [19] Luo R, Chen Y, He Q, Lin X, Xu Q, He X, Zhang W, Zhou X, Ji H. Chem Sus Chem, 2017, 10(7): 1526~1533.
- [20] Jiang J X, Wang C, Laybourn A, Hasell T, Clowes R, Khimyak Y Z, Xiao J, Higgins S J, Adams D J, Cooper A I. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(5): 1072~1075.
- [21] Xie Z, Wang C, deKrafft K E, Lin W. J Am Chem Soc, 2011, 133(7): 2056~2059.
- [22] Wang J L, Wang C, deKrafft K E, Lin W. ACS Catal, 2012, 2(3): 417~424.

- [23] Chen J, Li H, Zhong M, Yang Q. *Green Chem*, 2016, 18(24): 6493~6500.
- [24] Li H, Li C, Chen J, Liu L, Yang Q. *Chem-Asian J*, 2017, 12(10): 1095~1103.
- [25] Sun Q, Aguila B, Perman J, Nguyen N, Ma S. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(48): 15790~15796.
- [26] Pilaski M, Artz J, Islam H U, Beale A M, Palkovits R. *Micropor Mesopor Mat*, 2016, 227: 219~227.
- [27] Dai Z, Sun Q, Liu X, Guo L, Li J, Pan S, Bian C, Wang L, Hu X, Meng X, Zhao L, Deng F, Xiao F S. *ChemSusChem*, 2017, 10(6): 1186~1192.
- [28] Zhou Y B, Wang Y Q, Ning L C, Ding Z C, Wang W L, Ding C K, Li R H, Chen J J, Lu X, Ding Y J, Zhan Z P. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(11): 3966~3969.
- [29] Zhou Y B, Zhan Z P. *Chem-Asian J*, 2018, 13(1): 9~19.
- [30] Li R H, Ding Z C, Li C Y, Chen J J, Zhou Y B, An X M, Ding Y J, Zhan Z P. *Org Lett*, 2017, 19(17): 4432~4435.
- [31] Ding S Y, Gao J, Wang Q, Zhang Y, Song W G, Su C Y, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(49): 19816~19822.
- [32] Yang Z, Zhang H, Yu B, Zhao Y, Ma Z, Ji G, Han B, Liu Z. *Chem Commun*, 2015, 51(58): 11576~11579.
- [33] Dai Z, Chen F, Sun Q, Ji Y, Wang L, Meng X, Xiao F-S. *Chinese J Catal*, 2016, 37(1): 54~60.
- [34] Bhanja P, Liu X, Modak A. *ChemistrySelect*, 2017, 2(25): 7535~7543.
- [35] Li B, Guan Z, Wang W, Yang X, Hu J, Tan B, Li T. *Adv Mater*, 2012, 24(25): 3390~3395.
- [36] Jiang M, Ding Y, Yan L, Song X, Lin R. *Chinese J Catal*, 2014, 35(9): 1456~1464.
- [37] Wu Z, Liu Q, Yang X, Ye X, Duan H, Zhang J, Zhao B, Huang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(11): 9634~9639.
- [38] Wang J, Wei Yang J G, Yi G, Zhang Y. *Chem Commun*, 2015, 51(86): 15708~15711.
- [39] Lei Y, Zhang X, Gu Y, Hu J, Li G, Shi K. *Transit Metal Chem*, 2015, 41(1): 1~7.
- [40] Sun Q, Jiang M, Shen Z, Jin Y, Pan S, Wang L, Meng X, Chen W, Ding Y, Li J, Xiao F S. *Chem Commun*, 2014, 50(80): 11844~11847.
- [41] Jiang M, Yan L, Ding Y, Sun Q, Liu J, Zhu H, Lin R, Xiao F, Jiang Z, Liu J. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, 404: 211~217.
- [42] Jiang M, Yan L, Sun X, Lin R, Song X, Jiang Z, Ding Y. *React Kinet Mech Cat*, 2015, 116(1): 223~234.
- [43] Zhou Y B, Li C Y, Lin M, Ding Y J, Zhan Z P. *Adv Syn Catal*, 2015, 357(11): 2503~2508.
- [44] Ren Z, Lyu Y, Feng S, Song X, Ding Y. *Mol Catal*, 2017, 442: 83~88.
- [45] Chen X, Zhu H, Song X, Du H, Wang T, Zhao Z, Ding Y. *React Kinet Mech Cat*, 2017, 120(2): 637~649.
- [46] Sun Q, Dai Z, Meng X, Xiao F S. *Catal Today*, 2017, 298: 40~45.
- [47] Sun Q, Aguila B, Verma G, Liu X, Dai Z, Deng F, Meng X, Xiao F-S, Ma S. *Chem*, 2016, 1(4): 628~639.
- [48] Iwai T, Harada T, Hara K, Sawamura M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(47): 12322~12326.
- [49] Wang W, Li C, Yan L, Wang Y, Jiang M, Ding Y. *ACS Catal*, 2016, 6(9): 6091~6100.
- [50] Li C, Wang W, Yan L, Wang Y, Jiang M, Ding Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4(41): 16017~16027.
- [51] Chen X, Zhu H, Wang T, Li C, Yan L, Jiang M, Liu J, Sun X, Jiang Z, Ding Y. *J Mol Catal A-Chem*, 2016, 414: 37~46.
- [52] Chen X, Zhu H, Wang W, Du H, Wang T, Yan L, Hu X, Ding Y. *ChemSusChem*, 2016, 9(17): 2451~2459.
- [53] Clot-Almenara L, Rodriguez-Esrich C, Osorio-Planes L, Pericás M A. *ACS Catal*, 2016, 6(11): 7647~7651.
- [54] Sun Q, Dai Z, Meng X, Xiao F-S. *Chem Mater*, 2017, 29(13): 5720~5726.
- [55] Cai R, Ye X, Sun Q, He Q, He Y, Ma S, Shi X. *ACS Catal*, 2017, 7(2): 1087~1092.
- [56] Zhang Q, Yang Y, Zhang S. *Chem-Eur J*, 2013, 19(30): 10024~10029.
- [57] Yang Z, Yu B, Zhang H, Zhao Y, Chen Y, Ma Z, Ji G, Gao X, Han B, Liu Z. *ACS Catal*, 2016, 6(2): 1268~1273.
- [58] Ding Z C, Li C Y, Chen J J, Zeng J H, Tang H T, Ding Y J, Zhan Z P. *Adv Syn Catal*, 2017, 359(13): 2280~2287.
- [59] Sun Q, Meng X, Liu X, Zhang X, Yang Y, Yang Q, Xiao F S. *Chem Commun*, 2012, 48(85): 10505~10507.
- [60] Wang T, Lyu Y, Chen X, Li C, Jiang M, Song X, Ding Y. *RSC Adv*, 2016, 6(34): 28447~28450.
- [61] Wang T, Lyu Y, Xiong K, Wang W, Zhang H, Zhan Z, Jiang Z, Ding Y. *Chinese J Catal*, 2017, 38(5): 890~897.
- [62] Wang T, Wang W, Lyu Y, Xiong K, Li C, Zhang H, Zhan Z, Jiang Z, Ding Y. *Chinese J Catal*, 2017, 38(4): 691~698.
- [63] Franke R, Selent D, Borner A. *Chem Rev*, 2012, 112(11): 5675~5732.
- [64] Li C, Wang W, Yan L, Ding Y. *Front Chem Sci Eng*, 2018, 12(1): 113~123.
- [65] Neves Â C B, Calvete M J F, Pinho e Melo T M V D, Pereira M M. *Eur J Org Chem*, 2012, 2012(32): 6309~6320.
- [66] Sun Q, Dai Z, Liu X, Sheng N, Deng F, Meng X, Xiao F S. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(15): 5204~5209.
- [67] Li C, Xiong K, Yan L, Jiang M, Song X, Wang T, Chen X, Zhan Z, Ding Y. *Catal Sci Tech*, 2016, 6(7): 2143~2149.
- [68] Li C, Yan L, Lu L, Xiong K, Wang W, Jiang M, Liu J, Song X, Zhan Z, Jiang Z, Ding Y. *Green Chem*, 2016, 18(10): 2995~3005.

- [69] Wang Y, Yan L, Li C, Jiang M, Wang W, Ding Y. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 551: 98~105.
- [70] Li C, Sun K, Wang W, Yan L, Sun X, Wang Y, Xiong K, Zhan Z, Jiang Z, Ding Y. *J Catal*, 2017, 353: 123~132.
- [71] Iwai T, Harada T, Shimada H, Asano K, Sawamura M. *ACS Catal*, 2017, 7(3): 1681~1692.

Design and Synthesis of N, P-Ligands Based POPs (Porous Organic Polymers) and Their Applications in Heterogeneous Catalysis

LICun-yao¹, YANLi¹, WANGWen-long¹, Yu-qing WANG¹, Miao JIANG¹, Yun-jie DING^{1,2*}

(1. *Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*; 2. *State Key Laboratory of catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

Abstract: Porous organic polymers (POPs), which were constructed by covalently bonded pure organic molecular building blocks, were a newly-emerging class of material with high surface area, abundant pore structure, low framework density and good heat stability in recent years. On the other hand, N, P-based ligands have widely applications in homogeneous transition metal complexes catalyzed reactions such as hydroformylation reaction, coupling reaction, hydrogenation reaction, hydrosilylation reaction and CO₂ cycloaddition reaction. The yield and selectivity of target products can be effectively controlled by appropriate design and modification of N, P-based ligands with specific electronic and steric effects. Thanks to the diversity of organic synthesis strategies, POPs possess abundant synthesis and construction routes and the specific functional sites can be conveniently introduced into the skeleton of POPs, which provide great perspectives and opportunities for heterogenisation of N, P ligands based homogeneous transition metal complexes catalysts. This paper briefly summarizes the contributions on “design and synthesis of N, P-based POPs and their applications in heterogeneous catalysis” made by domestic and foreign research colleagues and our group, and provides a future prospect of industrial application of N, P-based POPs.

Key words: Heterogeneous catalysis; Porous organic ligands (POLs); N, P-Ligands based complex catalysts; Porous organic polymers (POPs); Cooperative catalysis