

高分子负载贵金属类催化剂及其在有机反应中的最新应用

黄聪聪, 郭益廷

(中国科学院化学研究所, 中国科学院大学, 北京 100087)

摘要: 高分子负载金属催化剂与传统的均相催化剂相比, 具有较高的催化活性、立体选择性、较好的稳定性和重复使用性能, 并且后处理简单, 在反应完成后可方便地借助固-液分离方法将高分子催化剂与反应体系中其他组分分离、再生和重复使用, 可降低成本和减少环境污染。本文综述了近五年来高分子负载贵金属类催化剂在有机反应中的最新应用, 根据金属不同将其分为钌、钯、银、金四大类, 并分类介绍了其在不同固相反应中的应用。本文介绍的负载贵金属类催化剂中的负载物均为不溶性聚合物, 但不包括二氧化硅、可溶性聚合物和树枝状大分子等。

关键词: 高分子负载贵金属类催化剂; 有机固相反应; 不溶性聚合物

引言

近几十年来, 均相催化剂的研究取得了长足的进展, 其催化的反应具有较高的选择性, 关于催化反应的动力学和机理的研究也相当深入。然而, 均相催化剂分子结构复杂、价格昂贵、热稳定性较差及分离回收困难等缺点使得其应用受到了很大的限制。与均相催化剂相比, 高分子负载非均相催化剂不仅反应后处理方便, 可通过简单过滤与反应体系分离, 回收后可重复使用; 特别是对于手性催化剂, 将其负载在高分子载体上能表现出区域选择性或对映选择性; 对于有毒试剂或重金属离子, 将其固定在高分子的载体上, 可阻止其流失到反应体系中而污染产品。

本文综述了近五年来高分子负载贵金属类非均相催化剂在有机反应中的最新应用, 根据金属种类不同将其分为钌、钯、银、金等四大类, 再分别介绍了其在不同反应中的应用。虽然这期间也有许多关于新型可溶性聚合物负载金属催化剂的报道, 但本文讨论的贵金属类催化剂中的负载物均为不溶性聚合物, 不包括二氧化硅、可溶性聚合物和树枝状大分子等。

1 高分子负载钌催化剂

1.1 叠氮-炔烃环加成反应

Molla 等合成了一种新型聚合物负载三价钌催化剂^[1]。这种催化剂先由氯甲基聚苯乙烯和 β -丙氨酸在 DMF 中生成聚合物配合基 PS-L, 然后在 DMF 中与 1% (w/v) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 DMF 溶液反应生成 (如图 1 所示)。这种催化剂在水中用于催化叠氮和炔烃的环加成, 可生成高产率产物。这种催化剂通过过滤后可重新使用, 且重复使用五次后活性没有明显损失。反应过程中没有检测到钌从催化剂中脱离出来, 整个催化过程是非均相的。

1.2 仲醇的氧化反应

Terashima 等^[2]合成了一种新型 Ru(II) 配位星形聚合物, 通过转移加氢反应催化醇类的氧化。 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 催化甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的活性自由基聚合得到聚甲基丙烯酸甲酯, 然后在二苯基-膦基苯乙烯中和乙二醇二甲基丙烯酸酯发生臂连接反应生成星形聚合物催化剂 (见图 2)。 Ru(II) 配位星形聚合物能高效专一地催化 1-苯乙醇生成相应的酮, 产率高达 92%, 比类似的钌配位线性聚合物或不

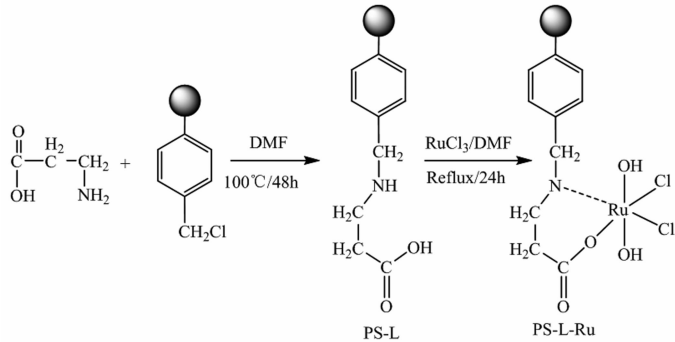


图 1 聚合物负载钌(III)催化剂的合成

Figure 1 Synthesis of the polymer supported Ru(III) catalyst

溶的钌配位聚苯乙烯聚合物的催化活性更高。这种催化剂暴露在氧气中,重复使用三次活性依然不变,而传统的 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 由于氧气的钝化作用则会失活。此外,这种星形聚合物催化剂还能催化一系列芳香族和脂肪族醇的氧化反应。

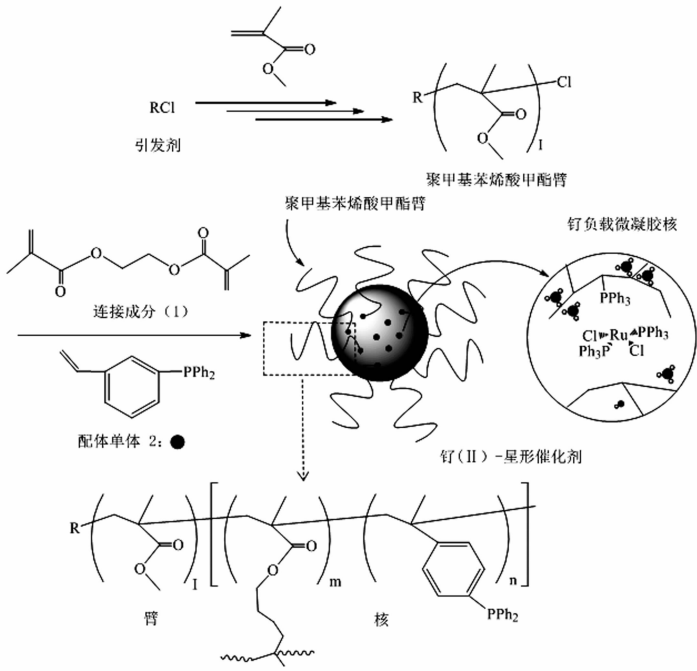


图 2 通过 Ru(II)催化自由基聚合制备 Ru(II)配位星形聚合物

Figure 2 Synthesis of Ru(II)-bearing microgel star polymer catalysts via Ru(II)-catalyzed living radical polymerization

1.3 氧化降解反应

Hu 等^[3]合成了一种可循环使用的钌配位聚合物,用于催化过氧化氢对水中的污染类物质双酚 A 进行氧化降解。在这种新型钌配位催化剂作用下,双酚 A 完全降解只需要 50 倍当量的 H_2O_2 。这种钌配位聚合物催化剂由多吡啶基钌(II)络合物顺- $[\text{Ru}^{\text{II}}(2,9\text{-Me}_2\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 吸附于阳离子交换树脂 Dowex-50W 和 Chelex-100 得到,可通过简单的过滤回收,且重复使用后活性不损失。

1.4 不对称氢化反应

Qi 等报道合成了一种通过二乙烯基苯(DVB)和手性 BINAP(2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl)[2,2'-双二苯膦基-1,1'-联萘]配体(PCP-BINAP)共聚合制备手性介孔 PCPs (porous

cross-linked polymers)的方法^[4]。

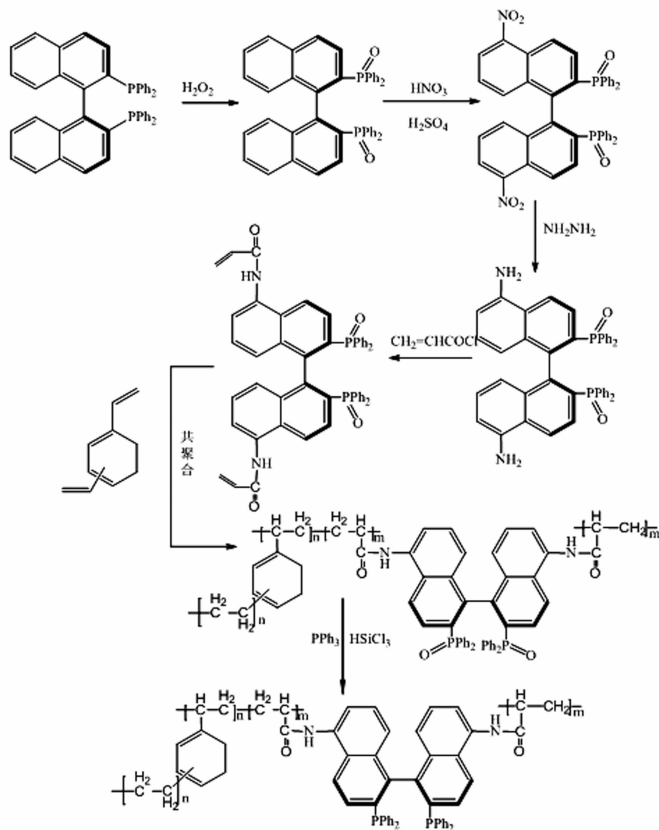


图 3 多孔不溶聚合物 PCP-BINAP 的合成

Figure 3 Synthesis of the porous and insoluble polymer of (R)-BINAP

与传统的可溶的聚合物配位 BINAP 催化剂不同,PCP-BINAP 有很大的比表面和很好的膨胀性质。在负载上钌化合物后,这种多相、手性催化剂在不对称氢化中具有优异的催化性能,例如,包裹手性 1,2'-二苯乙二胺的介孔 PCPs 负载上钌化合物后催化 1-苯基-乙酮在水中进行不对称氢化反应,产率可达到 94%。而且,更重要的是这种合成方法不仅限于 BINAP。

1.5 酰胺化反应

脎类的催化水合反应是理想的原子经济反应,也是大规模合成酰胺的最重要技术之一^[5]。Islam 等合成了一种新型钌(II)配位聚合物催化剂(PS-teta-Ru),用于脎类化合物合成伯酰胺以及醇类和胺类合成仲酰胺,并有效地解决了使用强酸或强碱做催化剂造成的产品玷污、分离困难和污染环境等问题^[6]。以苯甲醇和苯甲胺的酰胺化反应为例,在这种新型新型钌(II)配位聚合物催化剂(PS-teta-Ru)催化作用下,其反应产率可达 87%。这种新型钌(II)配位聚合物催化剂的制备分两步进行,第一步是将氯甲基聚苯乙烯转换成甲醛聚苯乙烯,甲醛聚苯乙烯再在甲醇中和三乙基四胺按摩尔比 2:1 反应得配体固定物;第二步是将 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 DMSO 中生成 $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ 复合物,加入第一步合成的配体固定物,得最终产物。

2 钯

2.1 C—C 键偶联反应:Suzuki 反应,Heck 反应等

He 等将聚苯乙烯与大环席夫碱合成一种新的高分子配体^[7],并与金属钯形成配合物(见图 4)。该

高分子负载的催化剂可以循环使用至少 5 次。

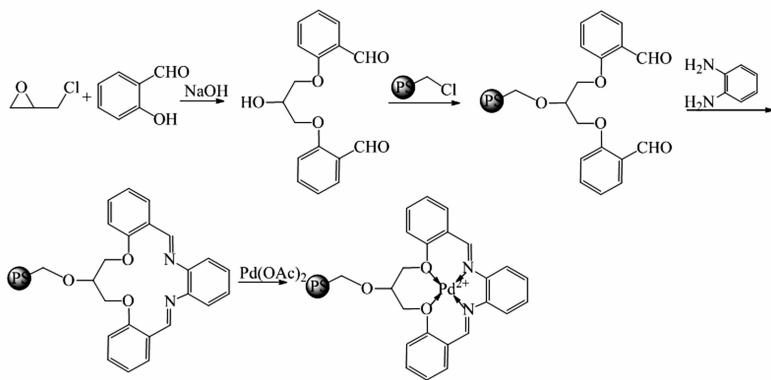


图 4 聚合物负载大环席夫碱钯络合物的制备

Figure 4 Preparation of polymer-supported macrocyclic Schiff base palladium complex

该配合物催化剂能在室温、开放的环境下高效地催化 Suzuki 偶联反应。同时,使用该催化剂时,溶剂也更加绿色环保,可以使用 DMF:H₂O=1:1(v:v)作为溶剂,在碳酸钾的作用下可以很好地催化芳香溴代物与芳基硼酸的反应,产率可以达到 98%。

Karimi 等合成多种 N-取代的 NHC/Pd 聚合物,如 N-苄基、N-正己基、N-十二烷基等^[8]。这些聚合物在 Suzuki 交叉偶联反应中有着良好的催化活性且可重复使用 7 次以上,并且可以在水溶液中进行反应。催化剂的结构如图 5 所示。

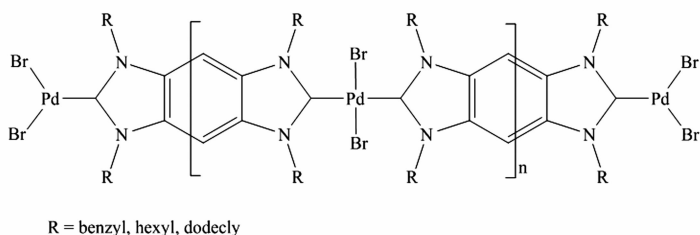


图 5 NHC-Pd 聚合物

Figure 5 NHC-Pd polymer

其中,R 为十二烷基时,催化剂的催化活性最优,可能因为十二烷基的亲油性更强,更容易形成非均相催化剂。除此之外,该催化剂基本不受 Hg 等常见金属毒性试剂的影响。在催化 Suzuki 偶联反应时,除了传统的芳香溴化物,还能催化芳香氯化物和芳香硼酸的反应,并取得了很好的产率(81%~94%)。

Islam 等将聚胺类材料与糠醛反应得到可以用来锚定金属的聚合物配体,然后与 Pd(OAc)₂ 反应得到高分子负载的钯催化剂^[9](见图 6)。这种催化剂对于芳基卤化物与有机硼酸、烯烃、炔烃和胺类之间的偶联反应有着很好的催化活性。

该催化剂对对位取代的卤化芳烃均也有良好的催化效率,产率可以达 90%~100%;取代基的电子效应对反应的影响很小。

2.2 亚甲基环的不对称硅硼化裂解反应

Akai 等合成了一种新的以聚(喹啉啉-2,3-二联萘基)为基底的螺旋手性膦配体 PQXphos,可以有效提高金属钯催化剂在亚甲基环的不对称硅硼化裂解反应中的催化活性和选择性^[10],ee 值达到 97%。催化剂的结构如图 7 所示。

其中,当 R 基为 3,5-二甲苯基时,反应的产率以及选择性最优。

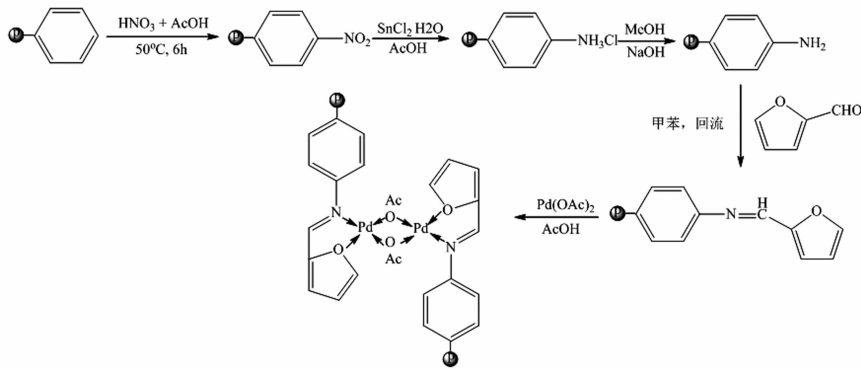


图 6 聚合物负载 Pd(II) 催化剂的合成

Figure 6 Synthesis of polymer anchored Pd(II) catalyst

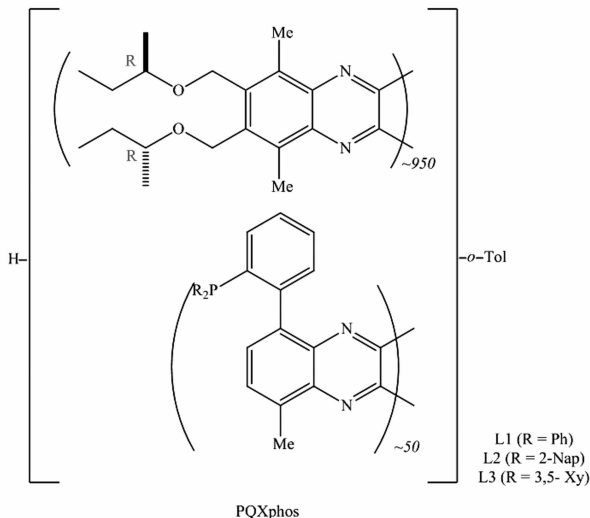


图 7 聚合物基手性配体 PQXphos

Figure 7 Polymer-based chiral ligand PQXphos

2.3 芳香碘化物的羰基氨基化反应

Qureshi 等得到一种高分子负载的 Pd-*N*-杂环卡宾络合物催化剂^[11]。该催化剂可以用于芳香碘化物与伯胺、仲胺的羰基氨基化反应中,并且具有高效、非均相、可回收等特点,该催化剂的结构如图 8 所示。

PS-Pd-NHC 催化剂对芳香碘化物的羰基氨基化反应有着很好的催化效率,其中苯胺的反应产率 80%~94.7%;杂环胺的产率在 75%以上;二级胺的产率在 81%~88%。在反应结束后,经过简单的分离过程就可以将催化剂与产物分开;催化剂可以循环使用至少 4 次。

2.4 CO 的氧化

金属有机骨架(MOFs)由于具有高孔隙率,以及多功能可调的化学结构,广泛用于非均相催化反应中^[12,13]。Zhou 等制备了一种共价有机聚合物(COP-4)负载的 Pd 催化剂^[14](见图 9):Pd 纳米粒子分散在 COP-4 的孔隙之中,经电子还原后,可应用于 CO 的氧化反应中。在该催化剂(2wt%)的作用下,200℃时 CO 可以 100%被氧化。

2.5 制备氢气

硼氢化钠水解是生产便携式氢能源的一种非常有价值的方法^[15,16]。Liu 等通过合成纳米多孔聚(丙

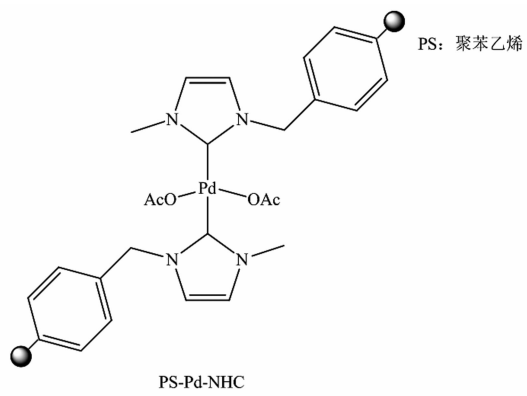


图 8 聚合物负载钯-*N*-杂环卡宾络合物

Figure 8 Polymer-supported palladium-*N*-heterocyclic carbene complex

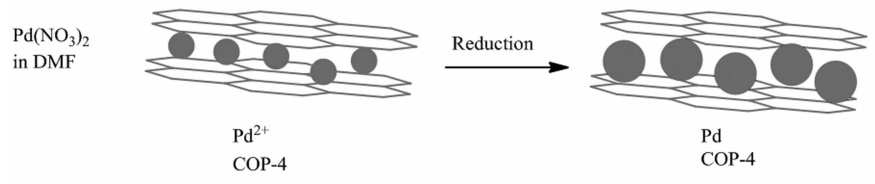


图 9 COP-4 负载 Pb 催化剂的制备示意图

Figure 9 The synthesis process of the COP-4 supported Pd catalysts

烯酰胺)水凝胶,并把 Ni-B 复合材料分散在其中;然后在聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮)的保护下进行还原,再把金属钯加入到 Ni-B 水凝胶中,得到 Pd-Ni-B 纳米团簇催化剂^[17],可以用来制备氢气。当水中有 NaBH_4 时,在该催化剂的作用下可以产生氢气,最高产率可达 92%,速率为 10.10mL/min,并且在反应完成之后,经过简单的处理,催化剂可以再次使用,其重复使用可达 9 次以上。

2.6 芳香硝基化合物的还原

胺是一种非常有价值的化工中间体,广泛用于医药、聚合物、农药、炸药、纤维、染料和化妆品的制造中^[18]。Anna 等合成了一种高分子负载的钯催化剂(Pd-pol),可以在含有 NaBH_4 的水溶液中对硝基芳烃进行原位还原。该反应在 N_2 或者空气中都可以进行,反应 2h,产率高达 90%,反应时间短。此外,催化剂经适当处理后,可以循环使用 12 次。

催化剂的制备如图 10 所示。

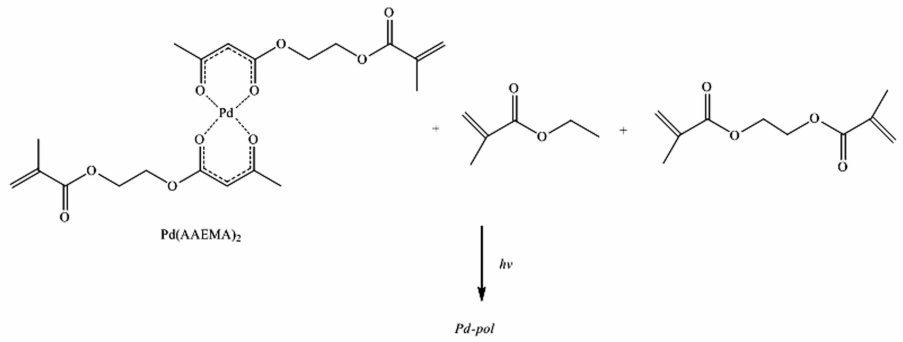


图 10 Pd-pol 的合成

Figure 10 Synthesis of Pd-pol

2.7 芳基碘化物的羰基化反应

Lei 等设计了一种功能化多孔有机膦聚合物负载的钯催化剂^[19],用于催化芳基碘化物的羰基化反应。该催化剂能催化多种芳香碘化物与醇或者酚的羰基化反应,产率可达 74%~96%,并且后处理简单,可重复使用 10 次以上。利用该反应可以合成各种苯甲酸酯。

2.8 乙炔的甲氧基化反应

Chen 等在热溶剂中合成了 2-乙烯基修饰的联苯-2-吡啶基膦(2V-P,N),与 Pd^{2+} 反应后得到一种高分子负载的钯催化剂(POL-2V-P,N),可以用于乙炔的甲氧基化反应^[20]。

POL-2V-P,N 的结构及合成路线如图 11 所示。

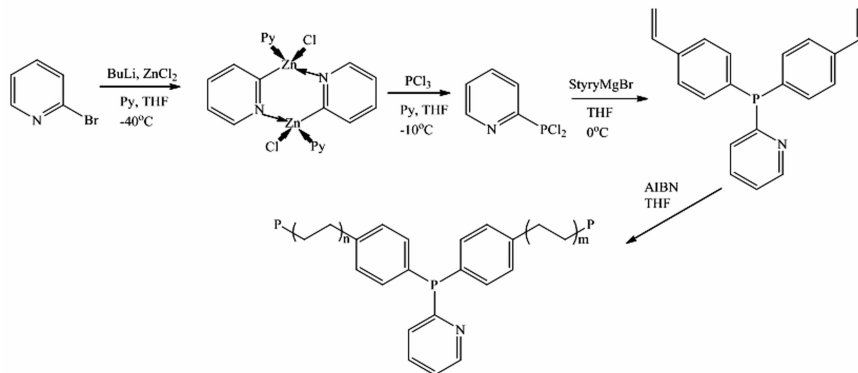


图 11 POL-2V-P, N 的合成
Figure 11 Synthesis of POL-2V-P, N

3 银

3.1 一锅煮法 A^3 偶合反应

He 等通过点击化学方法合成了一系列聚合物负载的氮杂环卡宾银复合物^[21],用作室温下一锅煮法 A^3 偶合反应的催化剂。催化剂负载浓度即使低至 0.1% (mol),反应依然可继续进行,且产率很高。此外,这些催化剂非常稳定,可回收,重复使用六次后,活性依然没有较大损失。

聚合物负载 NHC-Ag(I) 催化剂的制备如图 12 所示。

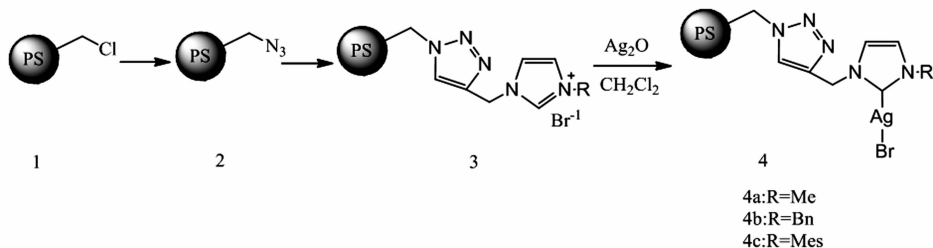


图 12 聚合物负载 NHC-Ag(I) 催化剂的合成
Figure 12 Preparation of the polymer-supported NHC-Ag(I) complexes

3.2 甲基-苯基硫醚的氧化反应

Ma 等合成了四种银配位聚合物^[22]分别为:(1) $[\text{Ag}_3(\text{bpmb})_{2.5}(2\text{-sb})(2\text{-Hsb})] \cdot (0.5\text{H}_2\text{O})_n$; (2) $[\text{Ag}_2(\text{bpmb})_3(2\text{-Hsb})_2]_n$; (3) $[\text{Ag}_2(\text{bpmb})_2(3\text{-sb})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}_n$; (4) $[\text{Ag}(\text{bpmb})(4\text{-Hsb})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_n$ 。其中, bpmb 为 1,4-双(吡啶基-甲基)苯,用作双配位基桥连接银离子; sb 为磺基苯甲酸双阴离子。

将这四种复合物用于催化甲基-苯基硫醚的氧化反应以测试其催化活性。结果显示催化剂的活性取

决于以下几个因素:氧化剂的用量、溶剂、温度和催化剂的结构。

4 金

4.1 氧化反应、偶联反应

Miyamura 等用微胶囊化和高分子箝闭技术合成了非均相金属纳米簇,用于有氧氧化、氢化作用以及 C—C 键形成等反应^[23]。研究发现,低负载密度的催化剂(PI-Au)在醇类氧化和苯硼酸的偶联反应中催化活性更高;而高负载密度的催化剂(PI-Au)在烯醇硅醚的有氧氧化反应催化活性更高。聚合物结构、金的种类的选择以及纳米簇合成过程不同溶剂的组合,稳定化和微胶囊化是制备活性金纳米簇催化剂的关键。而且,纳米簇尺寸和分布对负载密度非常敏感。

4.2 还原反应

Woo 等合成了杂化金纳米颗粒负载于聚合物包裹的 Fe_3O_4 微球上的催化剂^[24],其中聚合物使得金纳米颗粒易于负载,且可以阻止 Fe_3O_4 微球的聚集和氧化。Woo 等发现杂化金纳米颗粒负载于聚合物包裹的 Fe_3O_4 微球上对硝基苯酚还原反应的催化活性高于负载在 SiO_2 包裹的 Fe_3O_4 微球,且易于通过使用外部磁场将其与反应混合物分离,可重复使用而活性没有损失。

研究还发现,该催化剂可用于一系列硝基酚和苯胺的还原反应,催化活性高,反应产率高,且与取代基的类型和位置无关。

5 结论与展望

聚合物负载贵金属类非均相催化剂虽然所用金属为钯、钼、银和金等贵金属,但其对于某些特定的反应具有高效的催化效率,具有不可替代的作用,同时这些催化剂环境友好,可重复多次使用而活性没有较大损失,符合现今大为提倡的“绿色化学”的理念。虽然关于钯类催化剂的研究已经比较全面,如固相催化偶联反应等已经有许多新方法涌现,但是其它贵金属以及其它反应如不对称反应、芳胺化反应等的研究仍然不够深入、全面。同时,如何利用组合化学技术、分子自组装策略等克服传统方法合成、评价与筛选高分子负载催化剂效率低的缺点,从而实现聚合物负载金属催化剂的高效率、高对映选择性、高稳定性以及多样性依然具有理论与实际意义;探索高分子催化剂的催化性能与结构的关系的本质仍是具有挑战性的课题。可以预见未来关于聚合物负载贵金属类催化剂的研究会进一步深入,其应用也会越来越广泛。

参考文献:

- [1] Molla R A, Roy A S, et al. J Organomet Chem, 2015, 776: 170~179.
- [2] Terashima T, Ouchi M, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2011, 49: 1061~1069.
- [3] Hu Z M, Leung C F, et al. New J Chem, 2011, 35: 149~155 149.
- [4] Sun G, Meng X J, et al. Chem Commun, 2012, 48: 10505~10507.
- [5] Polshettiwar V, Varma R S. Chem Eur J, 2009, 15: 1582~1586.
- [6] Islam S M, Ghosh K, et al. Appl Organomet Chem, 2014, 28: 900~907.
- [7] He Y, Cai C. Catal Commun, 2011, 12: 678~683.
- [8] Karimi B, Akhavan P F. Inorg Chem, 2011, 50: 6063~6072.
- [9] Islam S M, Salam N, Mondal P, Roy A S. J Molecul Catal A: Chem, 2013, 366: 321~332.
- [10] Akai Y, Yamamoto T, et al. J Am Chem Soc, 2012, 134: 11092~11095.
- [11] Qureshi Z S, Revankar S A, et al. Catal Today, 2012, 198: 148~153.
- [12] Park J, Li J R, Sanudo E C, Yuan D Q, Zhou H C. Chem Commun, 2012, 48: 883.
- [13] Kreno L E, Kirsty L, Farha O K, Allendorf M, et al. Chem Rev, 2012, 112: 1105.
- [14] Zhou Y, Xiang Z H, et al. Chem Commun, 2013, 49: 5633.

- [15] Chen Y, Kim H. *Energy*, 2010, 35: 960~963.
- [16] Galli S, De Francesco M, Monteleone G, Oronzio R, Pozio A. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 7344~7349.
- [17] Liu W Y, Cai H K, et al. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 9206~9216.
- [18] Pinheiroa H M, Touraud E, et al. *Dyes Pigments*, 2004, 61: 121~139.
- [19] Lei Y Z, Wu L J, et al. *J Molecul Catal A: Chem*, 2015, 398: 164~169.
- [20] Kirillov A M, Wieczorez S W, et al. *CrystEngComm*, 2011, 3: 6329~6333.
- [21] He Y, Lv M F, Cai C. *Dalton Trans*, 2012, 41: 12428~12433.
- [22] Ma A Q and Zhu L G. *RSC Adv*, 2014, 4: 14691~14699.
- [23] Miyamura H, Yasukawa T, Kobayashi S. *Tetrahedron*, 2014, 70: 6039~6049.
- [24] Woo H, Park K H. *Catal Commun*, 2014, 46: 133~137.
- [25] Choudhary V R, Jana P, Bhargava S K. *Catal Commun*, 2007, 8: 811~816.
- [26] Ilaria B G, Laurenczy A, Paul J D. *Inorg Chem*, 2011, 50: 8038~8045.

Polymer Supported Precious Metal Catalysts and Its Latest Applications in Organic Reactions

HUANG Cong-cong, GUO Yi-ting

(Institute of Chemistry Chinese Academy of Science, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100087, China)

Abstract: Polymer-supported metallic catalysts have lots of advantages such as higher catalytic activity, stereoselectivity, better stability, reusability and easier to handle, compared with homogeneous catalysts. After the completion of the reaction, the catalyst could separate from the reaction mixture and the catalyst could be recovered and reused by simple filtration for the next run. The cost and pollution could be reduced efficiently to some extent. The application of polymer supported precious metallic reagents in organic synthesis in recent five years are reviewed, the review has been divided into Ruthenium, Palladium, Silver and Gold according to the metal used and further sub-divided according to their application in organic reactions. This report is limited to the use of non-soluble polymeric supports, organometallics attached to silica, soluble polymers and dendrimers are excluded, although many interesting new supported catalysts have appeared using such materials also. Palladium-containing catalysts are introduced particularly because of their extensive use, we also ignored the Rhodium-containing catalysts due to the insufficient of literature.

Key words: Polymer supported precious metal catalysts; Solid phase organic reactions; Non soluble polymeric supports