

聚合物负载贵金属催化剂的合成及其在氢化反应中的应用进展

张光华, 孙昌梅*, 曲荣君

(鲁东大学化学与材料科学学院, 烟台 264025)

摘要: 聚合物负载贵金属催化剂大多具有良好的光学催化活性, 并且反应后容易从反应物中分离, 重复实用性高, 成为近年来人们研究的热点。常见的聚合物载体主要为有机聚合物及多种无机-有机杂化材料。本文主要按聚合物载体种类的不同, 综述了聚合物负载 Pt、Pd、Rh 等贵金属催化剂的制备方法及其在烯烃、二烯烃、炔烃和硝基芳香化合物等物质的催化氢化中的应用情况。同时, 对以树形分子为载体的催化剂、负载多元金属催化剂以及负载金型催化剂的研究及应用情况也进行了总结和评述。

关键词: 聚合物负载催化剂; 贵金属; 合成; 氢化反应

引言

将贵金属离子或者贵金属络合物以物理方式(吸附、包埋)或者化学键合作用(离子键、共价键)固定于聚合物载体上, 所得到的具有催化功能的高分子材料称为聚合物负载贵金属催化剂, 对其研究始于上世纪 60 年代末期^[1]。聚合物负载贵金属催化剂由于聚合物载体上的基位隔离效应使活性功能基间的相互作用减弱, 从而使活性物种(如二茂钛、金属卡宾络合物)存在寿命延长, 催化活性增加。并且, 相对于小分子化合物来说, 聚合物载体上的功能基高度密集, 因而对金属离子的螯合能力相大大增强; 同时由于受到聚合物载体的孔径大小、孔体积、比表面积等因素的控制, 负载于聚合物内部的金属离子不易逸出。再者, 人们可以对聚合物载体的孔结构进行控制, 可赋予聚合物负载贵金属催化剂以明显的尺寸选择性, 从而使其催化选择性大大增加。此外, 聚合物载体上除了催化功能基外还存在另外的功能基, 它能以不同的方式吸引底物分子使其快速接近催化功能基, 使催化反应更容易进行, 这种独特的协同效应是一般小分子络合催化剂所不具备的。正因如此, 聚合物负载贵金属催化剂能非常有效地催化不饱和烃类、醛酮和硝基芳香化合物等物质的氢化反应, 也可以催化不对称合成反应以制备光活性化合物, 无论在催化活性还是催化选择性方面均大大超过对应均相络合催化剂。

根据软硬酸碱原理及对低分子络合物的研究, 软碱对软酸具有较强的配位能力, 而对于饱和螯合物来说, 以形成五元环最为稳定。根据上述原理, 人们对聚合物负载贵金属催化剂分子进行了设计和合成, 并研究了其催化性能。常用的贵金属主要包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)等, 常用的聚合物载体主要有有机聚合物(包括合成聚合物和天然聚合物)以及有机-无机杂化高分子材料。本文主要按聚合物载体种类的不同, 对近十几年来聚合物负载贵金属催化剂的合成及应用(尤其在氢化反应中的应用)国内外研究情况进行了总结。

1 直接以有机聚合物作为载体的催化剂

1.1 以交联聚苯乙烯及其衍生物为载体的催化剂

聚苯乙烯是最常用的有机聚合物载体。Sela 等^[2]采用先注入 $[(C_8H_{17})_2NH^+][PdCl_4]$, 然后用肼或甲醛还原分散的方法, 制备了功能化的大孔交联聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物负载 Pd(0) 催化剂。他

收稿: 2011-05-12; 修回: 2011-06-22;

基金项目: 山东省中青年科学家奖励基金(No. 2008BS04011); 山东省自然科学基金(Y2007B19); 鲁东大学科学基金(No. 08-CXA001, 032912, 042920, LY20072902) 资助; 国家自然科学基金项目(51143006);

作者简介: 张光华, 男, 高分子化学与物理专业在读硕士;

* 通讯联系人: E-mail: sunchangmei0535@tom.com.

们研究了该催化剂对烯烃(如苯乙烯、甲基苯乙烯等)氢化反应的催化活性及对4-乙烯基环己烯的环内、外双键竞争还原反应的催化活性。研究表明,聚合物中的取代基如2,4-二硝基苯基、氨基、甲氧基苄基、二烷基氨基及假冠醚对催化活性影响很大。Pd(0)催化剂更易分散在疏水性的 π 接受体型载体中,其次是疏水性载体、极性碱或亲水性载体中。粒径为0.05~0.12 μm 的微细催化剂颗粒的催化活性是粒径为600nm的球状催化剂的8倍,催化剂具有非常高的储存稳定性,1年后可保持98%的活性。

Kan等^[3]制备了硫甲基化苯乙烯-二苯乙烯共聚物负载Pt新型催化剂,并将其用于含有二氯甲基硅烷的不饱和单体(DCMS)的氢化硅烷化反应。当用DCMS作为氢化硅烷化试剂时,这些催化剂在烯类和炔类单体如苯乙烯、烷基乙烯基硅烷、乙炔、苯乙炔、丙烯酸丁酯的氢化硅烷化反应中显示了很高的催化活性,即使在循环使用20次之后其催化性能也没有明显的降低。

Udayakumar^[4]等最近合成出一种催化C=N基团加氢的高分子负载催化剂。该催化剂首先通过咪唑功能化氯甲基聚苯乙烯微球制备出聚合物载体,然后将氯化钨负载在该聚合物上制得。通过研究发现,该催化剂能够在室温及常压下催化苯叉基苯胺加氢,表现出很高的活性。同时,该催化剂能够在250 $^{\circ}\text{C}$ 时保持稳定,克服了传统聚合物负载催化剂难以在高温下工作的缺点,该催化剂即使循环使用6次以上,金属也不会从聚合物载体上脱落。

1.2 以水凝胶共聚物和聚皂为载体的催化剂

水凝胶共聚物和聚皂也常用作聚合物载体。Xavier等^[5]合成了新型水凝胶共聚物负载Pt和Pd催化剂,该类催化剂可在温和条件下有效催化烯烃、二烯烃、炔烃和硝基芳香化合物的氢化反应。Flach等^[6]合成了几种新型可溶性和不可溶性聚合物,如聚皂、交联聚皂、两性离子交换树脂以及负载单皂分子的离子交换树脂。他们研究了这些聚合物对水溶液中以具有光学活性的Rh配合物为催化剂的(Z)-甲基-乙酰氨基肉桂酸酯转化成N-乙酰基苯丙氨酸酯(R)的立体选择性氢化反应的影响(请重新调整)。研究表明,线形聚皂对反应的影响主要取决于单体单元即单皂分子的结构。交联聚皂因其结构与线形聚皂相似,所以其对氢化反应的影响与线形聚皂相同。负载单皂分子的离子交换树脂与没有负载到不溶性载体上的单皂分子相比,其对氢化反应的影响几乎一样,只是反应速度和立体选择性略微降低。但是不溶性载体的使用,可以使催化剂与产品更容易分离。实验结果表明,含Rh的两性离子交换树脂可以重复使用9次。

凝胶负载催化剂在合适的溶剂中活性点含量很高,但是在另外的一些溶剂中则存在严重的扩散问题;溶剂对大孔聚合物负载催化剂的影响不大,但是其活性点含量不高。为了解决这一问题,Jo等^[7]通过用轻微交联的含功能基聚合物涂布大孔聚(苯乙烯-二苯乙烯共聚物)内孔壁的方法制备了修饰型聚合物载体,载体经磷化后负载氯化钨。他们将该聚合物负载催化剂用于烯烃的氢化反应,并研究了载体的结构和溶剂对反应的影响,结果表明,经过化学修饰的聚合物负载催化剂兼具凝胶负载催化剂和大孔聚合物负载催化剂的优点,尤其是在高扩散受限体系中的用途很广泛。

1.3 以天然高分子材料为载体的催化剂

一些天然生物高分子如纤维素、壳聚糖、羊毛等来源广泛,也可以作为聚合物载体与贵金属离子形成聚合物负载贵金属催化剂。

Jiang等^[8]在乙醇溶液中将羊毛和氯铂酸反应,制成了手性的羊毛负载Pt催化剂,其结构如图1所示。该催化剂在一些酮的不对称氢化反应中显示出良好的立体选择性,如将3-甲基-2-丁酮还原成(R)-3-甲基-2-丁醇,将4-甲基-2-戊酮还原成(R)-4-甲基-2-戊醇,将苯乙酮还原成(R)-1-苯基乙醇,将苯基乙基酮还原成(R)-1-苯基-1-丙醇。尤其是在3-甲基-2-丁酮还原成(R)-3-甲基-2-丁醇的反应中,其产量和光学产率可分别达到100%。该催化剂可以重复使用多次,而其光学活性没有明显降低。

He等^[9]用类似的方法在乙醇溶液中使羊毛与氯化铑反应,合成了羊毛负载Rh手性催化剂,并研究了其对2-甲基呋喃氢化反应的催化性能。研究发现,如果选择合适的Rh含量,(S-(+))-2-甲基四氢呋喃的产率和光学产量可分别达到53.7%和76.9%,该催化剂同样也可以重复使用多次。

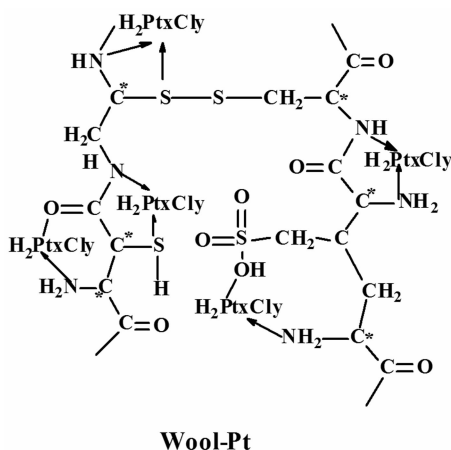


图 1 羊毛负载 Pt 催化剂的结构示意图

Figure 1 The structure of wool-Pt catalyst

Mao 等^[10]将甲基磺酰氯和甲基纤维素反应,然后再与氯化钯反应,制备了一种新型手性聚合物-金属络合物:甲磺酸基-甲基纤维素-Pd(MS-MC-Pd)。他们研究发现,在 1atm 的 H_2 和 25℃ 条件下,所合成的催化剂可以不对称氢化邻甲酚为(S)-2-甲基-环己酮,其产量和光学产率均达 90% 以上。产物的产量和光学产率主要受到配合物中 Pd 的负载量、溶剂的质量和反应时间的影响,催化剂可以重复使用多次而光学活性没有明显降低。

1.4 以新型合成聚合物为载体的催化剂

除了上述聚合物载体之外,人们还合成了一些新型聚合物用于负载贵金属离子或者络合物。

Selvaraj 等^[11]合成了含氨基和杂环配体的新型共聚物,并用于负载 Pt 和 Rh。这些催化剂可在温和条件下有效催化烯烃、二烯烃、炔烃、硝基苯的氢化反应。他们研究了在不同底物存在条件下,载体的次级结构、溶剂、催化剂负载量、配体、金属种类、颗粒大小等因素对氢化反应速度的影响,并比较了同种金属的不同氧化态及不同金属种类的催化性能的差异。Yu 等^[12]合成了耐高温聚合物酚酞聚醚砜(PES-C)负载 Pd 催化剂,在 40℃ 和一个 atm 下,该催化剂对 1-辛烯的氢化反应表现出很高的催化活性,其初始活性分别达到 345mol CO/mol Pd min 和 493mol H_2 /mol Pd min。

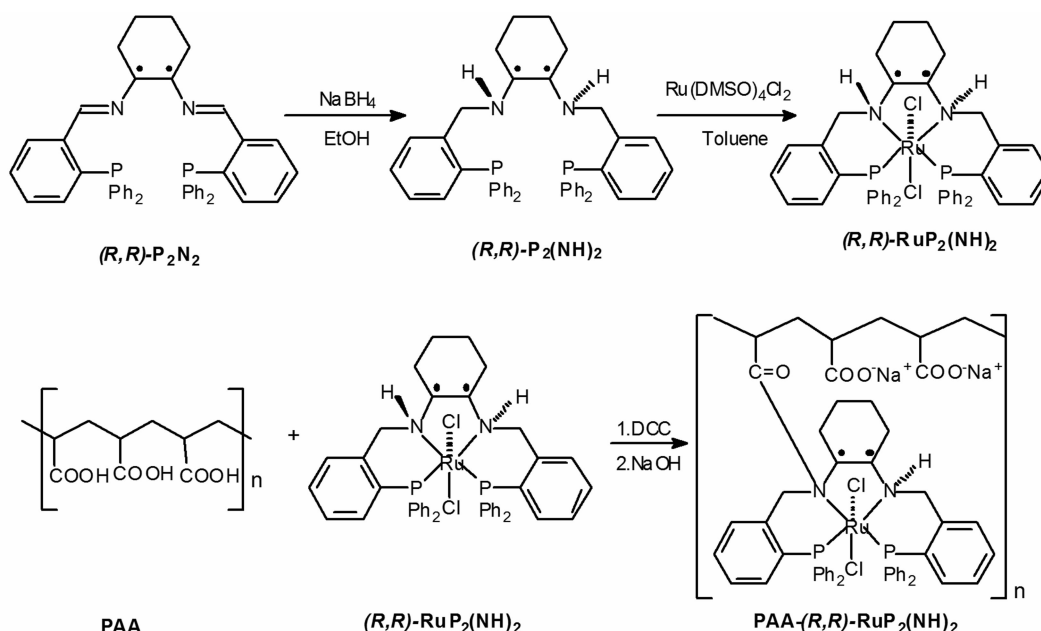
Gao 等^[13]通过邻-(二苯基膦)苯基甲醛与 1,2-二氨基环己烷的缩合,合成了二亚氨基二膦型手性配体 $[(R,R)-P_2N_2]$,然后在乙醇中用硼氢化钠还原,得到相应的二氨基二膦型配体 $[(R,R)-P_2(NH)_2]$ 。 $[(R,R)-P_2(NH)_2]$ 与反式 $RuCl_2(DMSO)_4$ 相互作用,可以以 84% 的收率得到手性配体 $[(R,R)-RuP_2(NH)_2]$ 。然后再用二环己基碳二亚胺为偶联剂,使 $[(R,R)-RuP_2(NH)_2]$ 与聚丙烯酸盐作用,可得到水溶性的聚丙烯酸盐负载手性铑配合物 $[PAA-(R,R)-RuP_2(NH)_2]$,其结构及合成路线如图 2 所示。在 2-丙醇溶液中,聚合物负载 Rh 配合物催化剂 $[PAA-(R,R)-RuP_2(NH)_2]$ 可用于催化苯乙酮的不对称氢转移还原反应,1-苯基乙醇的收率可达 95%,ee 值达 96%。催化剂重复使用两次后,其立体选择性略微降低。

Magdalene 等^[14]合成了聚苯并咪唑负载 Rh 催化剂(PBI-Rh),该催化剂在室温、1atm 下和甲醇溶液中可有效催化硝基酚,硝基苯甲酸和硝基苯胺的还原反应。Kani 等^[15]将 Rh 通过膦配体负载到氟丙烯酸酯共聚物上,并将其用于苯乙烯在超临界二氧化碳($scCO_2$)中的加氢反应。

综上所述,这类直接以有机聚合物为载体的催化剂由于载体上功能基比较密集,而且除了催化功能基之外的其它功能基能以不同的方式吸引底物分子使其快速接近催化功能基,因此其催化活性比较高。但是其比表面积相对来说比较低,合成方法相对复杂,成本较高,机械性能和热稳定性比较差,限制了其尤其是在高温条件下的使用。

2 以无机-有机杂化高分子为载体的催化剂

通常无机材料如二氧化硅价廉易得,且具有比有机材料更好的机械和热稳定性。若将有机配体负载

图2 PAA-(*R,R*)-RuP₂(NH)₂ 催化剂的合成路线Figure 2 The synthesis route of PAA-(*R,R*)-RuP₂(NH)₂

到无机材料表面,则既可提高催化剂的表面积,又可降低成本。为此,人们在这一方面也做了大量的工作。

2.1 以聚硅氧烷键载有机物作载体的催化剂

陈远荫等合成了一系列有机硅聚合物负载贵金属配合物,除侧链含磷的配合物外^[16],他们还合成了侧链含有硫的聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷铂配合物^[17]、含硫、氮的聚硅氧烷负载硫、氮-铂双齿配合物^[18],他们还利用硫杂冠醚对过渡金属具有的较强配位能力,合成了有机硅聚合物负载硫杂冠醚 Pt 催化剂^[19]。这些催化剂对烯烃硅氢加成均具有一定的催化性能。近年来,他们又合成了 C60 乙醇胺 Pt 催化剂^[20]及 C60 乙二胺衍生物 Pt 催化剂^[21],其合成方法为: C60 与乙醇胺(乙二胺)反应,然后与亚氯铂酸钾络合,从而制得了含配位氮原子的富勒烯 Pt 催化剂。该 Pt 催化剂能有效地催化烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢化反应,并对苯乙烯有特殊的催化性能,能以近 100% 的区域选择性得到 α -加成产物。

刘基万、游江等合成了一系列含不同氨基酸侧链的有机硅高分子催化剂,这类金属酶催化剂在氢化反应中显示出很高的催化活性。如聚 γ -(赖氨酸基)丙基硅氧烷 Pd 催化剂^[22],能有效催化环戊二烯的氢化反应。该加氢过程是分两个阶段完成的,第一阶段将环戊二烯还原成环戊烯,第二阶段再把环戊烯还原成环戊烷。他们发现在聚硅氧烷侧链上键连某些二肽如甘-苏二肽基^[23]、甘-色二肽基^[24]、甘-丙二肽基^[25]作配体,进而络合氯化钯所制得的催化剂与在同样侧链上键连相同氨基酸残基作配体所得的 Pd 催化剂相比较,它们对带极性基团烯烃的氢化反应均呈现出很高的催化活性;前者的含氮量要比后者高得多,而且这种配体结构的微小差别,可以造成对底物加氢速率的很大不同。这类催化剂的合成方法一般是:先将不同的氨基酸(谷氨酰胺、谷氨酸、组氨酸、丙氨酸)与氯乙酰氯反应先制成相应的 N-氯乙酰氨基酸或 N-氯乙酰甘-丙二肽,再在无水乙醇和三乙胺的存在下和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷反应,得到相应的二肽、三肽丙基三乙氧基硅烷,最后分别将其负载于烟雾状的二氧化硅上,最后再与氯化钯反应形成钯络合物催化剂。研究表明,带电极性氨基酸配体比中性极性氨基酸配体要好,氢化反应速度不受底物浓度的变化而改变。

Su 等^[26]制备了一种新型无机聚合物—硅负载聚硫铝环氧乙烷,并以此为载体合成了其与 Pd 的配合物。这种催化剂在温和条件下可以用于芳香酸的氢化反应。对安息香酸甲酯的氢化反应研究表明,该催化剂具有高的催化活性和选择性。Chen 等^[27]合成了二氧化硅负载聚硅氮烷(Si-N)及其 Pt 配合物(Si-N-Pt)。Si-N-Pt 能在温和的条件下(30~50℃, 1atm)催化氢化间二甲苯,得到顺式和反式-1,3-二甲

基环己烷。他们用“翻转”模型(roll-over)理论解释了反式-1,3-二甲基环己烷的形成,该反应的立体选择性受到温度和催化剂浓度的影响,当上述两个因素当中任何一个升高时,顺式异构体的比例都会降低。该 Si-N-Pt 型催化剂非常稳定,可以在 70 小时内循环使用 520 次。

Suzuki 等^[28]用丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)对二氧化硅进行了化学修饰,合成了新型杂化材料,然后用乙醇在其表面对 PtCl_6^{2-} 进行还原(如图 3 所示),从而得到均匀分散的 Pt 胶体。研究表明,该固定化的 Pt 胶体在烯丙醇的氢化反应中显示出良好的催化活性和稳定性,是一种性质优良的非均相催化剂。

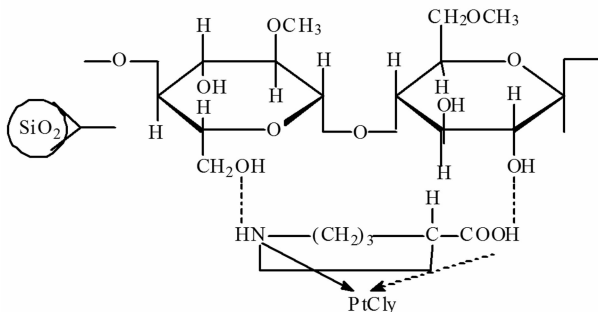


图 3 PNIPAAm 接枝二氧化硅负载 Pt 胶体的制备

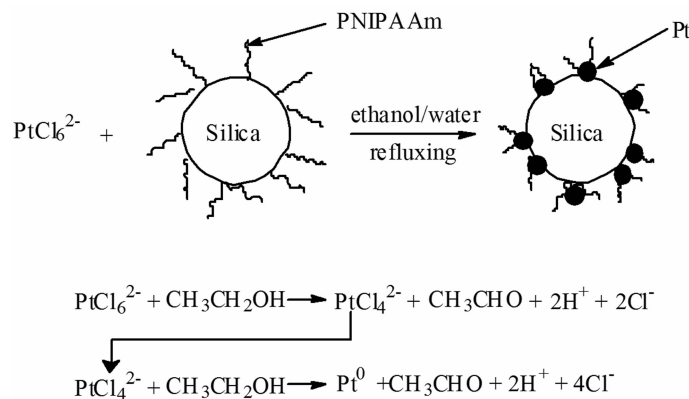
Figure 3 Schematic representation of the immobilization of platinum colloids on PNIPAAm-grafted silica.

Adima 等^[29]合成了(-)-(1R,2R)-1,2-二氨基环己烷的烷氧硅烷基化衍生物 N-[(三乙氧基硅)丙基]-(-)-(1R,2R)-1,2-二氨基环己烷和 N,N'-双[(三乙氧基硅)丙基]-(-)-(1R,2R)-1,2-二氨基环己烷,它们在四乙氧基硅烷(TEOS)的存在下与 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 络合,然后缩聚得到一种新型具有催化性能的手性复合材料。他们研究了其在前手性酮的不对称氢转移还原反应中的催化活性和选择性。这种新型催化剂可以使苯乙酮的还原产物中手性醇的 ee 值达到 58%,某些立体位阻更大的酮的还原产物中手性醇的 ee 值甚至可高达 98%。

对前手性化合物的氢化反应而言,人们往往用有机物-金属络合物作为催化剂。这类催化剂不稳定且难以再生重复使用,而且其配体多为人工合成,制备方法复杂。近来人们发现一些天然的有机高分子如甲壳素、壳聚糖、羊毛、甲基纤维素等可以作为这类催化剂的有效配体。

Liu 等^[30]采用三种天然生物高分子,明胶、褐藻酸、羧甲基纤维素钠(NaCMC),在二氧化硅的存在下同草酸反应,然后再与氯铂酸反应形成铂络合物。在 25℃、1atm 条件下,这些络合物可以催化 1-庚烯氢化还原生成 1-庚烷及硝基苯氢化还原生成苯胺的反应,其产率均可达到 100%。Huang 等^[31]合成了一种新型的天然手性高分子金属络合物—二氧化硅负载甲基纤维素-L-脯氨酸-Pt 络合物($\text{SiO}_2\text{-MC-LP-Pt}$)。其制备方法比较简单,先将二氧化硅、甲基纤维素水溶液和 L-脯氨酸水溶液混合,然后缓慢加热使水份蒸发,得到 $\text{SiO}_2\text{-MC-LP}$ 络合物。再将其与一定量的氯铂酸在乙醇溶液中反应即可得催化剂 $\text{SiO}_2\text{-MC-LP-Pt}$,结构如图 4 所示。该催化剂对苯基乙基酮氢化还原生成 1-苯基-1-丙醇的反应具有很高的光化学选择性,其中 R 型产品的产量可高达 92.2%以上。该催化剂非常稳定,可以重复使用多次而其光学催化活性没有明显改变。Liu 等^[32]还用类似的方法将甲基纤维素、乙二酸与二氧化硅反应,在二氧化硅表面形成 $\text{SiO}_2\text{-MC}(\text{COOH})_2$ 络合物,然后再将其与氯铂酸作用制成 Pt 络合物 $\text{SiO}_2\text{-MC}(\text{COOH})_2\text{-Pt}$,该催化剂同样具有较高的光学催化活性,在它的催化作用下,2-丁酮可氢化还原生成(S)-(+)-2-丁醇,衣康酸可氢化还原生成(S)-(-)-甲基丁二酸。

壳聚糖是另外一种制备该类型催化剂常用到的天然生物高分子配体。Huang 等^[33]通过络合物转化法,用二氧化硅负载壳聚糖 Pd 络合物制备了壳聚糖/二氧化硅负载纳米 Pd 催化剂。研究表明,当卷曲的聚合物链在二氧化硅的表面恰好形成一个单分子层时,催化效果最佳。壳聚糖的结构单元与 Pd 的摩尔比将影响金属颗粒的大小,进而影响其催化活性。Huang 等^[34]制成了二氧化硅负载壳聚糖-四氧化锇络合物($\text{SiO}_2\text{-CS-OsO}_4$),该催化剂对苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯的二羟基化反应具有很好的光化学催化作用。他们还合成了二氧化硅负载褐藻酸-L-谷氨酸 Pt 络合物($\text{SiO}_2\text{-AA-L-Glu-Pt}$)^[35],用于催化 4-甲基-2-戊酮的氢化反应。

图4 SiO₂-MC-LP-Pt 的结构Figure 4 The structure of SiO₂-MC-LP-Pt

(R)-(-)-4-甲基-2-戊醇的光学产率可达 90.8%，其产量及光学产率受络合物中 Pt 的含量、溶剂、4-甲基-2-戊酮与 Pt 的摩尔比及温度的影响很大。该催化剂重复使用多次其光学催化活性也不会发生很大的改变。

在聚合物负载贵金属催化剂的研究中,绝大多数采用的有机物配体都是含磷、氮、氧,尤其以含磷居多。而氮、氧配体对铂族元素的络合能力较差,含磷配体则因为易于氧化而致丧失络合能力。含硫配体(如巯基、硫醚基)则具有很强的络合能力,稳定性好。因此,刘汉范等^[36]采用含硫配体(-SH,-SR)对高分子保护铂族元素金属胶体的配位俘获(Coordination capture),实施了保护胶体的多相化,制备了活性极高的氢化催化剂。接着,他们又采用锚联在二氧化硅表面的较含硫配体配位能力弱的磷、氮配体分别与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)保护的胶体钯在室温下反应^[37],在 P/Pd 大于 3.5, N/Pd 大于 7 时,可以实施对保护金属胶体的配位俘获,证实了配位俘获法是一种具有普遍意义的方法,对于多相催化及金属胶体化学的研究具有一定的意义。此外,他们还进行了苛刻条件下,高分子保护的铑、铂胶体催化反应的研究及一系列的金属簇催化反应的研究,考察了金属离子对于催化剂的修饰作用及金属络合物效应^[38~40],并对其在聚合物稳定金属纳米簇催化领域的研究工作作出了评述^[41]。

2.2 以其它无机-有机复合材料作载体的催化剂

除了二氧化硅之外,沸石也常用作无机材料载体。Xia 等^[42]在温和的条件下(50℃,1atm),以沸石负载聚乙烯醇-氨基酸 Pt 络合物为催化剂,研究了甲酚异构体的液相氢化反应,在反应中该催化剂表现出很高的活性和稳定性。甲酚异构体的氢化反应初速度按下列顺序降低:间甲酚>邻甲酚>对甲酚。在以环己烷作溶剂时,对三种甲酚中的任何一种来说,反式甲基环己醇都是优势产品,最终的产率和顺/反异构体的比例受到所选溶剂和氨基酸的影响。该催化剂可以在氢化反应中使用三次以上,而其催化活性没有显著降低。

Zhou 等^[43]合成了氧化镁负载壳聚糖 Rh 络合物(MgO-Cs-Rh),其合成方法如图 5 所示。该催化剂在二酮氢化还原生成醇的反应中具有很高的立体选择性,例如可使 2,3-丁二酮氢化还原生成(2S,3S)-(+)-2,3-丁二醇,2,4-戊二酮氢化还原生成(2S,4S)-(+)-2,4-戊二醇,其产量可达 80%以上。

如上所述,通过对无机材料如硅胶、沸石等表面进行有机化修饰而制成的以无机-有机杂化高分子为载体的催化剂,其原料价廉易得,相对于以有机聚合物为载体的催化剂来说,催化剂的比表面积大,且具有更高的机械稳定性和热稳定性,因此成为人们研究的热点。

3 以树形分子为载体的催化剂

树形分子(Dendrimer)是当前正在蓬勃发展的一类新的有机化合物,这类化合物因其分子链骨架上有许多末端,分子结构形状酷似树枝而得名。树形分子的结构十分对称,分子外围比较紧密,端点基团的数目随代数成几何级数增加,因此与线型聚合物相比具有一些特殊的物理化学性质。例如,分子表面极

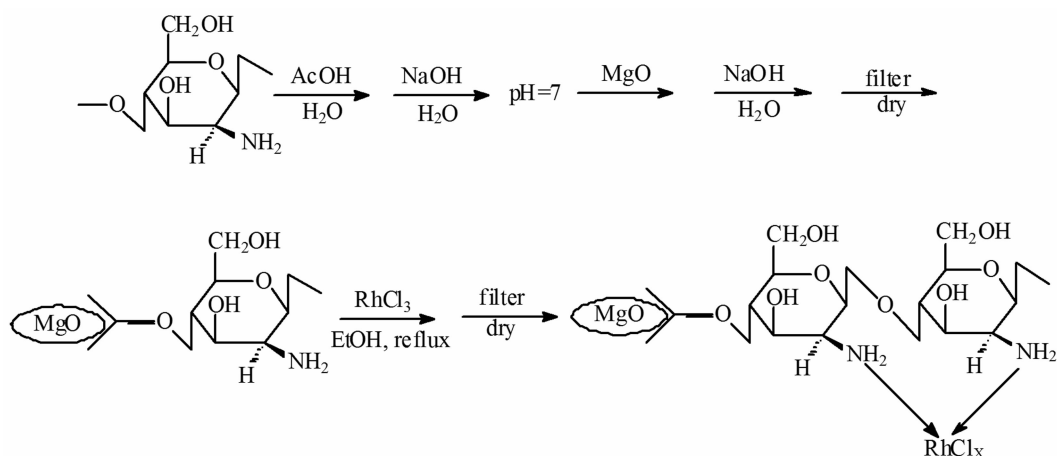


图 5 MgO-Cs-Rh 的合成路线

Figure 5 The synthesis route of MgO-Cs-Rh

高的官能团密度,分子的特殊外形和内部广阔的空腔,因而具有广泛的应用前景。聚酰胺-胺(Polyamideamine, PAMAM)是树形分子中最典型的一种,高代数(4.0代以上)的PAMAM结构呈致密的球形,其性质与胶团相似,它的内部空隙可以包纳小分子,因此可用于药物或催化剂的载体。

Crooks等^[44,45]在PAMAM内部的“空腔”中引入过渡金属离子Pd(II),然后再用硼氢化钠将其还原成金属颗粒,制备出含过渡金属胶束的树形聚合物,这种胶束可作为均相氢化反应的催化剂,用于催化丙烯醇和N-异丙基丙烯酰胺的氢化反应,其合成路线示意图如图6所示。

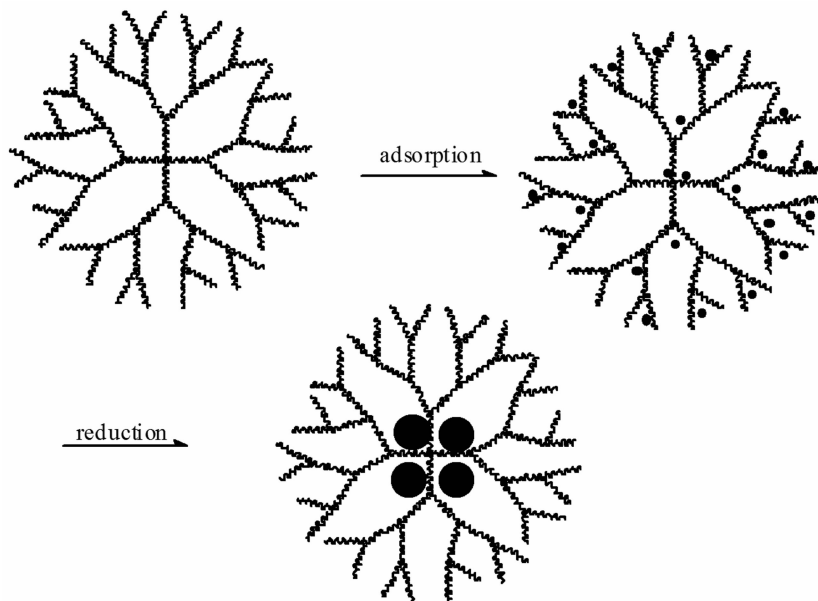


图 6 金属离子先吸附后还原形成树形分子稳定的纳米簇复合物

Figure 6 Adsorption of metal ions and subsequent reduction forming dendrimer-stabilized nanocluster complexes.

有关以树形分子为载体,制备贵金属及过渡金属催化剂的研究情况,Oosterom等^[46]曾做了详细的综述。

4 负载多元贵金属型催化剂

只负载一种贵金属的催化剂往往仅对某一特定类型的反应有催化作用,如二氧化硅负载聚- γ -氨基丙基硅氧烷Pd络合物能催化苯甲醛的氢化反应,而不能催化苯甲酸的氢化反应使之生成苯甲醇。要使

该反应顺利进行,所用的催化剂中须含有多种贵金属。Mao 等^[47] 合成了氧化镁负载聚 γ -氨丙基硅氧烷 Ru-Pd-Sn 三元金属络合物,结构如图 7 所示。在二氧六环溶液中,该催化剂可以催化苯甲酸的氢化反应,使之先还原成苯甲醛,再由苯甲醛还原成苯甲醇。最终得到的苯甲醇的产率可以高达 90% 以上。该三元金属催化剂很稳定,经过多次重复使用其活性没有明显变化。

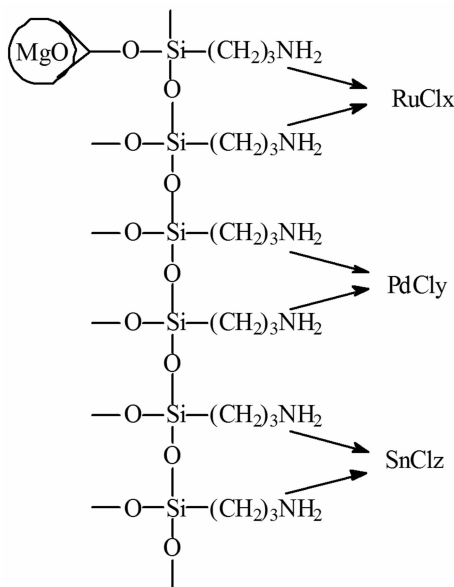


图 7 Mg-NH₂-Ru-Pd-Sn 三元金属络合物催化剂的结构

Figure 7 The structure of Mg-NH₂-Ru-Pd-Sn

后来他们又发现氧化镁负载聚氨丙基硅氧烷 Ru 络合物 (MgO-NH₂-Ru) 在催化一些简单羧酸如醋酸、丙酸、异丁酸、乳酸的氢化反应时^[48],表现出很高的催化活性,可以分别完全生成乙醇、丙醇、异丁醇和 1,2-二丙醇而没有其它副产物。该催化剂制作方法简单,而且非常稳定,重复使用其活性也没有很大变化。Dana 等^[49] 以阳离子型树脂 Dowex 1×4 和 γ 氧化铝为载体,合成了 Pd-Cu 双金属催化剂,该催化剂能有效催化水溶液中硝酸盐的氢化反应。

5 负载 Au 型催化剂

通常人们对聚合物负载贵金属催化剂的研究多限于 Pt、Pd、Rh 等价格昂贵的贵金属,而认为价格相对便宜的 Au 没有催化性能或催化性能较低。近来的研究发现,大块 Au 具有化学惰性不是好的催化剂,但是,如果将其制成小于 10nm 的颗粒负载到金属氧化物或者活性碳上,其催化活性会大大提高。

Guzman 等合成了一系列氧化镁负载 Au 络合物以研究不同形态金的催化活性。如合成了氧化镁负载 Au 络合物 $[\text{Au}-(\text{CH}_3)_2\{\text{OMg}\}_2]$ ^[50],该催化剂对乙烯等不饱和烃类的氢化反应具有很好的催化作用。Kyoko 等^[51] 将聚甲基丙烯酸甲酯树脂球直接浸入到氯金酸溶液中,用过量硼氢化钠还原后,得到聚合物负载纳米金催化剂,可有效将对硝基苯酚还原成对氨基苯酚。最近,作者在研究聚苯乙烯和硅胶负载胺基甘油树脂对金的吸附性能的实验中发现,这两种树脂可以有效地提取溶液中的金离子并将其还原;进一步研究表明,吸附金后的树脂也可有效催化对硝基苯酚还原成对氨基苯酚的反应。

由于 Au 的价格相对 Pt、Pd、Rh 等较便宜,若将其制成尺寸为纳米级的颗粒可以在多种反应中显示出较强催化活性;另一方面,Au 纳米颗粒的制备方法相对简单,因此,负载 Au 型催化剂的研究也成为近年来人们研究的热点。

6 展望

综上所述,经过多年研究,人们已经设计和合成了为数众多的不同结构和不同用途的聚合物负载贵

金属催化剂,其催化活性和催化选择性均优于相应的均相络合催化剂,在经济效益显著的精细有机和高分子合成方面的应用前景十分广阔。

特别值得注意的是,在该领域中,树形贵金属催化剂(dendritic noble metal catalyst)作为一支新生力量异军突起。外周功能化的(periphery-functionalized)树形分子催化剂,具有相当高的局部催化剂/配体密集度,虽然其催化剂活性较低,但稳定性很高;核功能化的(core-functionalized)树形分子催化剂则具有更大的潜力,催化部位周围庞大的树枝形支链将提高其反应选择性。当然,在使用树形贵金属催化剂时,也可能会出现如树形分子或催化剂的分解、树形分子的浸出、金属离子的浸出以及催化活性降低等常见问题,但是在大多数反应中,这些问题都可以通过选用合适的配体及树形分子骨架来解决。但是,树形催化剂走向应用,尚需时日。

此外,聚合物负载贵金属催化剂虽然显示出良好的催化性能,但是所用的贵金属一般价格都比较昂贵,如何降低其成本,是人们关注的另一个问题。在未来的研究中,能否在保持其催化性能的同时,将贱金属如 Cu、Fe、Co 等引入到聚合物负载贵金属催化剂体系中,代替部分贵金属从而合成多元金属催化剂以降低其成本,将会是聚合物负载贵金属催化剂研究的一个重要方向。

参考文献:

- [1] 马建标. 功能高分子材料. 北京:化学工业出版社,2000. 186.
- [2] Sela G B, Warshawsky A. J Polym Sci Pol Chem, 1990, 28(6): 1303~1327.
- [3] Kan C Y, Yuan Q, Luo A G, Kong X Z. Polym Adv Technol, 1996, 7(2): 76~78.
- [4] Udayakumar V, Alexander S, Gayathri V. J Mol Cat Chem, 2010, 317(1): 111~117.
- [5] Xavier R, Mahadevan V. J Polym Sci Pol Chem, 1992, 30(13): 2665~2676.
- [6] Flach H N, Grassert I, Oehme G. Macromol Chem Phys, 1994, 195(10): 3289~3301.
- [7] Jo Y D, Ahn J H, Ihm S K. Polym Int, 1997, 44(1): 49~54.
- [8] Yuan G L, Yin M Y, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Advan Technol, 1999, 10(7): 442~445.
- [9] He M, Zhou D Q, Ge H L, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2003, 14(3~5): 273~277.
- [10] Mao B W, Zhao A G, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2000, 11(5): 254~257.
- [11] Selvaraj P C, Mahadevan V. J Polym Sci Pol Chem, 1997, 35 (1): 105~122.
- [12] Yu Z K, Xu Y, Liao S J, Liu R. J Appl Polym Sci, 1996, 61 (4): 599~605.
- [13] Gao J X, Yi X D, Tang C L, Xu P P, Wan H L. Polym Adv Technol, 2001, 12(11~12): 716~719.
- [14] Magdalene R M, Leelamani EG, Gowda N M N. J Mol Cat Chem, 2004, 223(1~2): 17~20.
- [15] Kani I, Flores R, Fackler J P, Akgerman A. J Supercrit Fluid, 2004, 31(3): 287~294.
- [16] 卢雪然, 钟振林, 陈远荫, 杨业智. 应用化学, 1990, 7(40): 65~68.
- [17] 陈远荫, 卢雪然, 钟振林. 应用化学, 1992, 9(3): 26~30.
- [18] 陈远荫, 卢雪然, 方国庆. 应用化学, 1992, 9(4): 26~30.
- [19] 陈远荫, 洪利武, 卢雪然. 有机化学, 1993, 13(3): 260~263.
- [20] 方鹏飞, 陈远荫, 王中华, 卢秋生. 有机化学, 1999, 19(6): 600~506.
- [21] 陈远荫, 方鹏飞, 朱绫, 盛蓉生. 高等学校化学学报, 1998, 19(7): 1011~1015.
- [22] 刘基万, 游江, 王西新, 董立新. 应用化学, 1991, 8(6): 6~9.
- [23] 游江, 刘基万, 毛云中, 陈义长. 离子交换与吸附, 1992, 8(1): 26~29.
- [24] 游江, 刘基万, 陈义长. 高分子学报, 1992(3): 339~344.
- [25] 陈诗煌, 刘基万, 游江, 张晓慧. 武汉大学学报(自然科学版), 1997, 43(6): 697~700.
- [26] Su S J, Mao S F, Chen C W, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 1996, 7 (8): 707~710.
- [27] Chen C W, Yu H, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Advan Technol, 1996, 7(2): 79~83.
- [28] Suzuki K, Yumura T, Mizuguchi M, Yuko T, Chen C W, Mitsuru A. J Appl Polym Sci, 2000, 77(12): 2678~2684.
- [29] Adima A, Moreau J J E, Man M W C. Chirality, 2000, 12(5~6): 411~420.
- [30] Liu H W, Li D Y, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2000, 115(3): 258~261.
- [31] Huang K, Xue Lei, Huang MY, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2001, 12(11~12): 647~650.
- [32] Liu H W, Xin F, Wu L M, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2002, 13(3~4): 210~215.
- [33] Huang A M, Liu Y F, Chen L, Hua J D. J Appl Polym Sci, 2002, 85(5): 989~994.
- [34] Huang K, Liu H W, Dou X, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2003, 14(3~5): 364~368.

- [35] Xue L, Li B Y, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2003, 14(3-5): 282~286.
- [36] 王远, 刘汉范. 分子催化, 1991, 5(2): 189~192.
- [37] 毛国平, 刘汉范. 分子催化, 1992, 6(1): 8~14.
- [38] Choo H P, Liew K Y, Liu H F, Seng C E. J Mol Cat A, 2003, 191(1): 113~121.
- [39] 龙帅, 张爱清, 刘汉范, 李琳, 丁丽琴. 催化学报, 2009, 30(4): 276~278.
- [40] 刘漫红, 刘汉范, 李斌. 合成化学, 2006, 14(5): 442~445.
- [41] 刘汉范. 高分子通报, 2005, (8): 76~81.
- [42] Xia D, Liu L, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 1999, 10(1~2): 116~119.
- [43] Zhou D Q, He M, Zhang Y H, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2003, 14(3-5): 287~291.
- [44] Niu Y, Crooks R M. Chem Mater, 2003, 15(18): 3463~3467.
- [45] Zhao M, Crooks R M. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(3): 364~368.
- [46] Oosterom G E, Reek J N H, Kamer P C J, Piet W N M van L. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(10): 1828~1849.
- [47] Mao B W, Wu J F, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2002, 13(3): 301~304.
- [48] Mao B W, Wu J F, Huang M Y, Jiang Y Y. Polym Adv Technol, 2003, 14(3~5): 278~281.
- [49] Dana G, Milan K, Milan H, Zuzana V, Hannelore V, Benedetto C. J Mol Cat Chem, 264(2007) 93~102.
- [50] Guzman J, Gates B C. Angew Chem, 2003, 115(6): 714~717.
- [51] Kyoko K, Tamao I, Masatake H. J Mol Cat Chem, 2009, 298(1~2): 7~11.

Progress in Synthesis and Application on Hydrogenation Reaction of Polymer-supported Noble Metal Catalysts

ZHANG Guang-hua, SUN Chang-mei, QU Rong-jun

(School of Chemistry and Materials Science, Lu Dong University, Yantai 264025, China)

Abstract: Most of the polymer-supported noble metal catalysts had high optical catalytic activity. Furthermore, they were separated readily from products after reaction and could be reused several times without any remarkable loss in optical catalytic activity, which became an important researching issue. The general polymeric supports included organic polymers and inorganic-organic hybrid composites. According to the type of polymeric support, the syntheses and applications in the hydrogenation of alkylenes, dienes, alkynes and nitroaromatics, etc., of polymer-supported noble metal catalysts as Pt, Pd and Rh were summarized in this paper. The research on dendrimer-supported catalyst, multiple-metal-loaded catalyst and nano-gold-loaded catalyst was also generalized and commented.

Key words: Polymer-supported catalyst; Noble metal; Synthesis; Hydrogenation reaction