

# 树状大分子封装金属纳米粒子的催化作用

唐新德<sup>1,2</sup> 张其震<sup>1</sup> 周其凤<sup>1</sup>

(1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100; 2. 济南军区环境监测中心站, 济南 250002)

**摘要:** 树状大分子封装金属纳米粒子是一种新型的有机/无机杂化纳米材料, 由树状大分子内整合金属离子通过还原产生相应的零价金属纳米粒子的方法制备。综述了树状大分子封装金属纳米粒子的催化作用及研究进展, 讨论了在水、有机溶剂、氟/有机两相溶剂和超临界 CO<sub>2</sub> 中, 树状大分子封装催化剂(DECs)对氢化反应和碳-碳偶合反应的催化作用。最后对树状大分子封装金属纳米粒子的应用进行了展望。

**关键词:** 树状大分子封装催化剂; 氢化反应; 碳-碳偶合反应

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

## Catalysis of dendrimer-encapsulated metal nanoparticles

TANG Xin-de<sup>1,2</sup>, ZHANG Qi-zhen<sup>1</sup>, ZHOU Qi-feng<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Environmental Monitoring Central Station of Jinan Military Region, Jinan 250002, China)

**Abstract:** Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles are a new type of organic/inorganic hybrid materials prepared by sequestering metal ions within dendrimers followed by chemical reduction to yield the corresponding zerovalent metal nanoparticles. Catalysis and research progress of dendrimer-encapsulated metal nanoparticles are summarized. Dendrimer-encapsulated catalysts(DECs) applied to intradendrimer hydrogenation and carbon-carbon coupling reaction in water, organic solvents, biphasic fluoruous/organic solvents, and supercritical CO<sub>2</sub> are discussed. The application of dendrimer-encapsulated metal nanoparticles is also previewed.

**Key words:** dendrimer-encapsulated catalysts(DECs); hydrogenation; carbon-carbon coupling reaction

有机/无机杂化材料是材料科学领域新兴的研究方向之一。由于其兼具无机晶体的胶态性能和有机物的力学性能与功能性, 已引起人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。以树状大分子为模板, 由树状大分子内整合金属离子通过还原生成相应的零价金属纳米粒子, 从而产生了一类新的有机/无机杂化纳米材料——树状大分子封装金属纳米粒子复合材料。此类杂化材料在机械、电子、光学、信息贮存等领域具有潜在的应用价值, 并成功地应用于催化领域<sup>[2]</sup>。

## 1 树状大分子封装金属纳米粒子及其制备

树状大分子具有纳米级尺寸、完美的单分散性和规整的三维结构<sup>[3]</sup>。近年来, 其分子修饰与功能化研究十分活跃。采用离散的、精致的树状大分子作模板, 可以控制纳米粒子的尺寸、稳定性和溶解性, 因此树状大分子特别适合作金属纳米粒子的主体<sup>[4]</sup>。主要原因是: ①树状大分子本身具有非常均匀的组成和结构, 以其为模板可以产生精致的纳米粒子复制品; ②纳米粒子因被封装于树状大分子内而保持稳定, 因此不会产生聚集; ③被封装纳米粒子

收稿日期: 2002-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29874020, 59573049)

作者简介: 唐新德, 男, 1968 年生, 在职博士生, 工程师; 张其震, 男, 1937 年生, 本科, 教授, 主要从事液晶高分子和树状大分子研究; 周其凤, 男, 1947 年生, 博士, 中国科学院院士, 北京大学化学与分子工程学院教授, 山东大学兼职教授, 主要从事液晶高分子研究。

由于空间效应受到抑制,而树状大分子表面仍然活泼,可以参与催化反应;④树状大分子的树枝可作为选择性门户,以控制小分子(基质)接近被封装的具有催化作用的纳米粒子;⑤树状大分子表面端基可控制杂化纳米复合材料的溶解度,还可促进表面与其他聚合物的连接。

1998年,Crooks等人<sup>[2]</sup>和Tomalia等人<sup>[5]</sup>首次报道了以聚酰胺-胺(PAMAM)树状大分子为模板合成Cu纳米簇。以后又陆续合成了Pt、Pd、Ag、Rh、Ni、Au等金属纳米簇<sup>[1,6]</sup>。树状大分子封装金属纳米粒子的合成,通常采用树状大分子封装金属离子直接还原法与树状大分子内金属取代法。大多数金属纳米粒子可以在树状大分子主体内制备<sup>[4]</sup>。将树状大分子溶液与含 $Pt^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Au^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 的溶液混合,金属离子部分进入树状大分子内部,与内部的叔胺强烈络合,最后树状大分子封装金属离子复合物经还原产生零价的金属纳米粒子<sup>[1]</sup>。对于那些不能与内部叔胺强烈络合的金属离子(如 $Ag^+$ )则通过树状大分子内金属取代反应来制备<sup>[4]</sup>。

## 2 树状大分子封装金属纳米粒子催化剂

过渡金属纳米粒子在催化领域具有重要作用<sup>[7]</sup>。具有催化功能的金属纳米粒子通常在稳定剂存在下,通过金属盐的还原获得。稳定剂包括聚合物、配体和表面活性剂,其作用是控制纳米粒子尺寸、防止聚集,但稳定剂也使纳米粒子表面钝化。包括催化作用在内的一些应用,希望得到体积小、稳定但不完全钝化的微粒以便使基质能接近粒子表面<sup>[4]</sup>。因此,金属纳米粒子应用于催化领域需重点解决两个问题:①在不封闭大多数纳米粒子表面活性中心的情况下,通过消除聚集或降低催化效率的办法使纳米粒子保持稳定;②控制纳米粒子尺寸、体积分布,甚至微粒的形状。因为树状大分子可以通过纳米反应制备纳米粒子,纳米多孔稳定剂可以防止聚集,所以对解决上述问题非常有利。不同代数的树状大分子表面空间紧密程度不同,因此可利用树状大分子的代数控制树状大分子表面空间拥挤度,从而选择性地控制反应物(基质)接近被封装的金属粒子。因为这种选择性是由树状大分子产生的,而不是由其内部的非选择性金属粒子催化剂产生的,因此该方法普遍适用于催化剂能转移到树状大分子内部或其他纳米多孔材料中的反应<sup>[8]</sup>。

树状大分子可以作为选择性门户,控制小分子接近被包埋的催化部位,因此树状大分子可以认为

是带有网眼的纳米过滤器,而网眼大小可由表面化学反应来控制<sup>[8]</sup>。树状大分子封装金属纳米粒子催化剂(DECs)有两个特点使其在催化作用中极具吸引力<sup>[4]</sup>:①溶解性主要由树状大分子表面化学结构来控制;②由于被封装的粒子很小(通常1~3 nm),比表面积大,所以对催化效率的影响很大。Crooks等人<sup>[6,9~11]</sup>报道了DECs在水、有机溶剂、氟溶剂中可有效地还原烯烃,在氟/有机两相溶剂和超临界 $CO_2$ 溶剂体系中,采用封装于改性聚丙烯亚胺(PPI)内的Pd(0)纳米粒子作催化剂,对碳-碳键的成键反应更加有利<sup>[12]</sup>。

## 3 树状大分子封装金属纳米粒子的催化作用

### 3.1 在水溶液中的均相催化作用

对于在水溶液中进行的有机催化反应,发展绿色工艺具有特殊意义。Bergbreiter等人<sup>[13]</sup>用配体或聚合物稳定化胶体贵金属Pd(0)-膦作催化剂,用于催化不饱和有机分子的氢化反应。Crooks等人<sup>[9]</sup>利用树状大分子封装纳米粒子,研究了在水溶液中烯烃的均相催化氢化反应。树状大分子封装Pd纳米粒子对简单的直链烯烃(烯丙醇)和缺电子的支链烯烃(N-异丙基丙烯酰胺)在水中氢化反应的催化活性随着树枝状大分子代数的增加而逐步降低。尽管树状大分子的代数不同,但Pd纳米粒子的平均体积保持不变。气相色谱(GC)和核磁共振谱(NMR)检测结果证明饱和产物的存在。采用树状大分子封装Pt纳米粒子也得到类似数据。

第4代羟基树状大分子封装Pd纳米粒子[G4-OH(Pd<sub>40</sub>)]可有效催化直链和支链烯烃的氢化反应。以N-异丙基丙烯酰胺和烯丙醇的氢化反应为例,采用G4-OH(Pd<sub>40</sub>)作催化剂比采用水溶性的聚合物负载Rh(I)催化剂更加有效<sup>[13]</sup>,这是由于基质(烯烃和氢)能渗透到树状大分子中,与纳米粒子发生树状大分子内反应。

不仅如此,氢化反应速度还可以通过树状大分子的代数来控制<sup>[9]</sup>。树状大分子的空隙率与代数密切相关:多代树状大分子表面拥挤,允许基质进入树状大分子内部(与金属纳米粒子接触)的空隙比低代的少。因此,树状大分子相当于选择性纳米过滤器,可控制化合物的催化活性。例如,对N-异丙基丙烯酰胺而言,利用第6代羟基树状大分子封装Pd纳米粒子[G6-OH(Pd<sub>40</sub>)]和第8代羟基树状大分子封装Pd纳米粒子[G8-OH(Pd<sub>40</sub>)]的反应转化率只有

G4-OH(Pd<sub>40</sub>)的 10% 和 5%。但是如果利用相同的材料还原直链烯烃,则其活性明显降低。这表明,它可以控制反应速率和用于选择性催化作用。在此例中,多代树状大分子通过调整树状大分子纳米滤器的网孔选择性地排斥支链烯烃,但是线型分子能通过第 6 代树状大分子(G6)和第 8 代树状大分子(G8)外部密集区与催化剂接触。

### 3.2 在有机溶剂中的均相催化作用

Crooks 等人<sup>[10]</sup>讨论了树状大分子封装 Pd 纳米粒子在有机相中的氢化反应活性。首先树状大分子的溶解能力可以通过端基功能化来控制,例如烷基功能化可以使亲水的 PAMAM 树状大分子溶解于甲苯。其次功能基团不必通过共价键接枝到树状大分子上,而可以通过脂肪酸和树状大分子末端胺基的酸-碱反应来实现。首先,在含末端胺基的 PAMAM 树状大分子内制备 Pd 纳米粒子。为防止 Pd<sup>2+</sup> 与树状大分子原有胺基络合,产生交联和沉淀,溶液 pH 值应调至 2 左右。一般而言,外部的胺比内部的叔胺优先质子化,因此 Pd<sup>2+</sup> 优先与内部的叔胺结合。在化学还原过程中,Pd 粒子只能在树状大分子内形成。然后向有机相中加入 10% ~ 20% 十二烷酸(月桂酸),第 4 代末端胺基树状大分子(G4-NH<sub>2</sub>)封装纳米粒子可从水相定量转移到甲苯中<sup>[10]</sup>。这可以通过颜色变化进行验证:加入酸后,棕色水溶液(含 Pd 纳米粒子)变清,而甲苯层变为棕色。这是由于树状大分子模板化形成单分散反向胶束的结果。值得注意的是,这些杂化材料对氢化反应的催化活性超过在水溶液中进行的相同的反应,这可能是由于树状大分子比溶剂亲水性强的结果,也就是说,树枝状大分子内部与溶剂的极性差别可以促进基质的传质。

### 3.3 在氟/有机两相溶剂中的均相催化反应

Horvath 和 Raba 于 1994 年提出了在氟/有机两相溶剂中的反应<sup>[14]</sup>,可促进可溶性催化剂的回收和再用。该体系包括有机层和氟层:催化剂选择性地溶解于氟层,而反应物优先溶于有机溶剂。搅拌或加热混合物可形成良好的乳液,催化反应在两种液体的界面进行。反应完成后放置,产物从有机相中分离出来,而含有催化剂的氟层可循环利用<sup>[4]</sup>。

Crooks 等人<sup>[11,12]</sup>报道了两种利用树状大分子封装金属粒子进行两相催化的新方法。第一种方法是通过全氟乙醚基团的静电吸附使 PAMAM 树状大分子溶解于氟相的氢化催化作用;第二种方法利用全氟乙醚基团与 PPI 树状大分子外部通过共价键结合,完成了碳-碳偶合 Heck 反应。在这两种方法中,

可溶性氟和树状大分子催化剂均可回收利用,而且反应具有选择性,产物可能反映树状大分子内部特定体积的特殊纳米环境。例如,碘苯与丙烯酸正丁酯之间的 Heck 反应。若采用树状大分子封装金属纳米粒子作催化剂,产物正丁基反式甲酰肉桂酸的选择性可达到 100%,而利用普通的催化剂选择性为 74% ~ 98%。同时,反应温度(90℃)也比经典的 Heck 反应和以胶体稳定化的 Pd 粒子为催化剂的反应温度(分别为 120℃ 和 130℃)略低<sup>[15]</sup>。根据反应物和反应条件,非最优化产率为 35% ~ 85%。Heck 反应的成功证明了在树状大分子内部两种较大的反应物之间碳-碳成键反应催化合成的可能性。

### 3.4 在超临界 CO<sub>2</sub> 中的均相催化作用

探索不使用有机溶剂的反应条件具有重要意义。利用液态或超临界 CO<sub>2</sub> 关系到催化剂的回收、毒性和产物的回收<sup>[16]</sup>。由于金属胶体在 CO<sub>2</sub> 中溶解度有限,而且通常需要水作助剂,因此目前超临界 CO<sub>2</sub> 的应用仅局限于用全氟配体功能化的有机金属 Pd 络合物<sup>[17]</sup>。在液态或超临界 CO<sub>2</sub> 中,树状大分子可用于 Pd 纳米粒子的增溶作用,该催化体系推动了 Heck 反应的发展。

全氟聚醚“马尾”可通过共价键接枝到树状大分子中去,Desimone 等人证实这种材料溶于液态 CO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>。因此对于马尾-功能化树状大分子封装 Pd 纳米粒子在芳基卤化物与烯烃之间异相偶合的催化活性研究很有前途。例如,经典的 Pd 催化 Heck 偶合(芳基卤化物和异丁酸酯)反应产物中反式肉桂酸的产率占绝对优势(> 97%)<sup>[19]</sup>。

## 4 国内研究现状与展望

树状大分子封装纳米粒子作为新兴的有机/无机杂化纳米材料,具有良好的应用前景,其在催化领域的应用价值已得到初步体现。由于树枝状大分子封装金属纳米粒子自 1998 年被首次报道至今只有短短的几年时间,因此其应用研究尚待深化,特别是其在催化反应中的应用。在连续反应过程中,此类催化剂的催化活性与再生利用研究值得关注,有望成为我们研究的重点。目前有关树状大分子封装金属纳米粒子的研究国内尚未见报道,相信随着对其研究的不断深入,新型树状大分子封装金属纳米离子催化剂在不断出现的同时,其催化性能与应用范围也将进一步扩大。

### 参考文献

[1] Gröhn F, Bauer B, Akpalu Y A, et al. Dendrimer templates for the for-

- mation of gold nanocluster[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 6042 ~ 6050
- [2] Zhao M, Sun L, Crooks R M. Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4877 ~ 4878
- [3] Bosman A W, Janssen H M, Meijer E W. About dendrimers: Structure, physical properties, and applications[J]. *Chem Rev*, 1999, 99: 1665 ~ 1688
- [4] Crooks R M, Zhao M, Sun L, et al. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis[J]. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 181 ~ 190
- [5] Balogh L, Tomalia D A. Poly ( amidoamine ) dendrimer-templated nanocomposites. 1. Synthesis of zerovalent copper nanocluster[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 7355 ~ 7356
- [6] Zhao M, Crooks R M. Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis[J]. *Adv Mater*, 1999, 11: 217 ~ 220
- [7] Lewis I N. Chemical catalysis by collids and clusters[J]. *Chem Rev*, 1993, 93: 2693 ~ 2730
- [8] Niu Y, Yeung I K, Crooks R M. Size-selective hydrogenation of olefins by dedrimer-encapsulated palladium nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6840 ~ 6846
- [9] Zhao M, Crooks R M. Homogeneous hydrogenation catalysis using monodisperse, dendrimer-encapsulated Pd and Pt nanoparticles [J]. *Angew Chem(Int Ed Engl)*, 1999, 38: 364 ~ 366
- [10] Chechik V, Zhao M, Crooks R M. Self-assembled inverted micelles prepared from a dendrimer template: Phase transfer of encapsulated guests [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4910 ~ 4911
- [11] Chechik V, Crooks R M. Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles as fluoruous-phase-soluble catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 1243 ~ 1244
- [12] Yeung I K, Crooks R M. Heck heterocoupling within a dendritic nanoreactor[J]. *Nano Lett*, 2001(1): 14 ~ 16
- [13] Bergbreiter D E, Liu Y S. Water-soluble polymer-bound, recoverable palladium(0)-phosphine catalysts[J]. *Tetrahedron Lett*, 1977, 38: 7843 ~ 7846
- [14] Horvath I T, Raba J. Facile catalyst separation without water: fluoruous biphasic hydroformylation of olefins[J]. *Science*, 1994, 266: 72 ~ 75
- [15] Moineau J, Pozzi G, Quici S, et al. Palladium-catalyzed heck reaction in perfluorinated solvents[J]. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 7683 ~ 7686
- [16] Kaupp G. Reaction in supercritical carbon-dioxide[J]. *Angew Chem(Int Ed Engl)*, 1994, 33: 1452 ~ 1455
- [17] Ji M, Chen X Y, Wai C M, et al. Synthesizing and dispersing silver nanoparticles in a water-in supercritical carbon dioxide microemulsion [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 2631 ~ 2632
- [18] Cooper A I, Londono J D, Wignall G, et al. Extraction of a hydrophilic compound from water into liquid CO<sub>2</sub> using dendritic surfactants[J]. *Nature*, 1997, 389: 368 ~ 371
- [19] Heck R F, Nolley J P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides[J]. *J Org Chem*, 1972, 37: 2320 ~ 2322 ■

(上接第 5 页)

目,建设地点应靠海。其次考虑其他综合建设条件,如原料来源、建厂依托条件、环保容量等;

(2)应该鼓励国有老装置进行改扩建,但应尽量采用脱瓶颈等增容手段,或尽可能采用国内技术扩建新线,以促进大型 PTA 装置成套技术国产化,从根本上提高与国外产品竞争的能力;

(3)PTA 产品市场化程度很高,应鼓励投资主体多元化、技术来源多样化,以竞争促发展。特别是对有可能带来行业变革的新型 PTA 生产技术(通称的 QTA、MTA 类),要重点关注,鼓励引入并进行二次研究开发;

(4)对于外商独资项目,宜鼓励其与国内合资建设,有利于吸取其先进管理经验和消化技术;

(5)根据市场预测以及在建项目进展情况,并考虑一定的前期研究与建设周期,可视成熟条件逐步批准 5 ~ 6 个项目,既可满足不断发展的市场需求,也可避免过于集中建成投产造成市场波动。

根据前面市场预测,到 2010 年 PTA 国内需求量可达 870 万 t,保守考虑需配套生产能力 770 万 t,与现有及在建总能力相比还需新增近 400 万 t 左右。因此,从市场需求看,除改造扩能外,可尽快安排 2 个规模条件较为成熟的大型 PTA 项目在“十五”中、后期开工建设,并可同时批准 3 ~ 4 个项目开展前期工作,争取从“十五”末开始陆续开工建设,以满足长期发展需要。根据以上建议安排,预计未来 PTA 的供求缺口仍将维持在 30% 左右,发生过度竞争的可能性不大。■

## 2000 年和 2001 年《现代化工》在《EI》光盘版的收录情况

经国家工程技术图书馆馆藏《EI》光盘检索,本刊 2000 年已发表论文被《EI》收录 135 篇,2001 年已发表论文被《EI》收录 176 篇。论文作者若需详细的检索数据,请与编辑部联系。