

知识介绍

纳米级金属分子树在催化中的应用

侯昭升¹ 张其震¹ 周其凤² 李桂英¹

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要:介绍了一类新型的催化剂——金属分子树, 纳米级的分子体积使其拥有常规催化剂所不具有的优点: 立体选择性较高, 利用纳米级薄膜可将其从溶液中分离出来并可重复使用。综述了金属分子树在合成中的催化作用, 并同常规催化剂作了比较, 最后展望了此类大分子的应用前景。

关键词:金属树状大分子; 催化; 纳米分子

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)02-0058-04

Application of nano-metallodendrimer in catalysis

HOU Zhao-sheng¹, ZHANG Qi-zhen¹, ZHOU Qi-feng², LI Gui-ying¹

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

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A new type of catalyst, metallodendrimer which excels conventional catalysts because of its nanosized-molecule, is introduced. It has high stereoselectivity and can be separated from solutions by nanofiltration and recycled. The catalytic application of metallodendrimer in synthesis is reviewed and also compared with conventional catalysts. The applied perspectives of metallodendrimer in catalysis are previewed.

Key words: metallodendrimer; catalyst; nanosized-molecule

20 世纪 80 年代中期发现的分子树具有非常规整、精致的结构, 其体积、形状和功能基可在分子水平精确控制, 引起了高分子化学、有机化学、超分子化学及生物化学等多学科的极大关注。在研究初期, 主要是对其合成方法的研究, 有些分子树现已能进行商业化生产^[1-3]。随着新型分析仪器(高磁场 NMR、电雾化光谱和体积排斥色谱等)的出现, 研究的热点已转移到分子树的功能性方面的潜在应用, 如光学^[4]、电学^[5]、催化剂^[6]、催化剂载体^[7]、纳米新材料^[8]、液晶^[9]、药物和免疫原的载体、肿瘤的成像及放射性治疗^[10]等。分子树作为催化剂更是近年来研究的热点, 特别是在纳米级催化、仿生催化、手性催化及绿色化学等方面的应用。

1 研究及应用进展

1.1 金属镍分子树催化 Kharasch 加成

在金属分子树催化剂研究的早期, Van Koten

等^[11]就合成了一系列碳硅类胺基金属镍分子树, 其外围含有 12 个金属镍(II)基团(见图 1)。

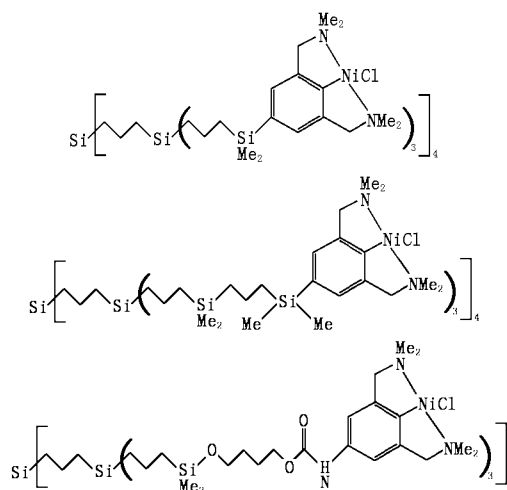


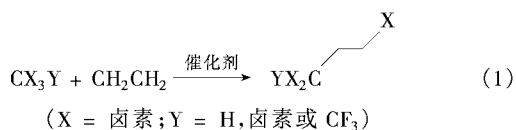
图 1 Van Koten 合成的末端含 12 个镍(II)基团的分子树

收稿日期: 2002-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20274030 和 20174028)

作者简介: 侯昭升(1976-), 男, 博士生; 张其震(1938-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为树状大分子和液晶高分子, 通讯联系人, 0531-8378634, qzhang@sdu.edu.cn。

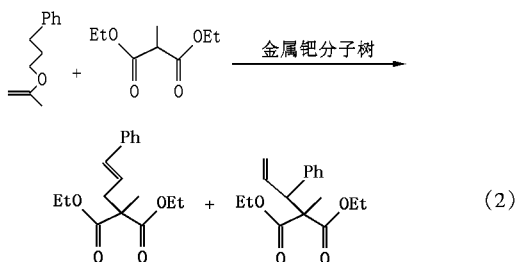
这种金属镍分子树可以用来催化 $C=C$ 与 CX_n 的 Kharasch 加成(见式 1)。Van Koten 还发现这种分子树催化剂比单体镍络合物要低 30% 左右。但其最大的特点是区域选择性较强,并且利用薄膜分离技术可很容易将其从溶液中分离出来并可以重复使用。另外 Van Koten 等人将其合成的几种催化剂的活性作了比较,发现镍镍之间的距离与活性有密切的关系:距离越大,就是分子树的外围结构越松散,其催化活性就越高。



Kleij 等^[12]也发现了这个问题,提出合成星型的分子树,认为星型分子树可以有效地降低外围金属之间的相互作用,从而提高催化活性。

1.2 金属钯分子树催化烯丙型的烷基化反应

Van Leenwen 等^[13]用发散法合成了一系列 1,1-顺-二苯膦二茂铁为中心、碳硅烷取代基位于苯对位的分子树,然后让其与 $[Pd(MeCN)_2Cl_2]$ 反应,得到二茂铁螯合物为中心、钯位于外围的分子树。它可以有效地催化烯丙型物质的烷基化反应(见式 2),并且立体选择性较好。但他们发现,随着分子树代数的增加,催化活性逐渐下降,原因是体积庞大的分子树阻碍了催化剂的转移。但随着代数的增加,催化剂的立体选择性却越强,这是因为体积庞大的分子树同时也阻碍了亲核体对烯丙基钯的进攻,从而导致了线型产物比例的增加。

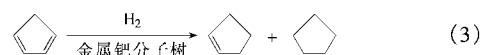


Van Leenwen 等^[14]还合成了其他种类金属钯分子树,并发现其体积可达 2414 \AA^3 ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$),可用纳米级薄膜进行分离,可以用于连续反应的膜反应器中。

1.3 金属分子树催化烯键的加氢

Mizugaki 等^[15]研究了 DAB(重氮氨基苯) - $[N(CH_2PPh_2)_2]Pd(II)Cl_2$ 分子树在一系列共轭二烯氢化中的催化作用(见式 3),并同相应的其他钯类催化剂作了比较。发现分子树的催化活性远高于相应的单体钯催化剂 $[PhN(CH_2PPh_2)PdCl_2]$ 和聚乙烯

类钯催化剂,而低于 Pd/C 和 Pd/Al_2O_3 催化剂,反应的机理未见报道。在研究环辛二烯的氢化中,发现分子树 $DAB-PdCl_2$ 的活性也比单体钯络合物的催化活性高许多,同时发现催化活性在乙醇溶剂中较高而在 DMF 中较低,但这种分子树不溶于乙醇而溶于二甲基甲酰胺(DMF),这表明在乙醇中催化系统是多相催化而在 DMF 中是均相催化,从而证明了位于分子树表面的催化活性点不依赖于底物的大小。



Togni 等^[16]合成了类似的金属钯(I)分子树,在催化二甲基亚康醛的加氢中,发现区域选择性产物可达 98%,并且催化剂可以用纳米级薄膜分离出来重复使用。

Soai 等^[17]报道合成了表面功能化的聚酰胺-胺(PAMAM)分子树,并对其在二乙基锌与 N-二苯氧磷基亚胺的反应中的催化作用进行了研究,发现第一、第二代的分子树催化剂的立体选择性不强,但映像对映体的产率却高达 94%。Soai 等^[18]还合成了硬骨架的手性金属分子树,在对二烷基锌与十一醛的催化中,产物中对映异构体的产率达到 86%。

1.4 金属铑分子树催化加氢甲酰基化

Reek 等和 Van Leeuwen 等^[19]分别合成了二苯膦的碳硅分子树(见图 2),然后将其与铑络合物反应,得到金属铑分子树。他们在研究其在催化辛烯的加氢甲酰基化(见式 4)的催化作用时,发现催化活性同单体铑络合物的催化活性相近,并且催化活性和立体选择性依赖于分子树骨架的柔性。

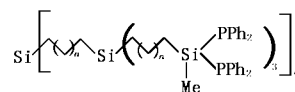
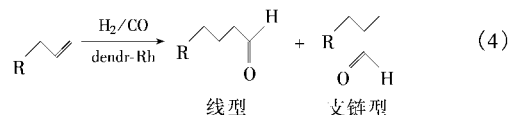


图 2 末端功能团为二苯膦的碳硅分子树



Cole-Hamilton 等^[20]合成了含有 16 个分支的金属铑分子树,这种分子树在催化正辛烯的加氢甲酰基化中,选择性很高,线型产物与非线型产物的摩尔比高达 14:1,而单体铑络合物催化产物的摩尔比仅为(3~4):1。

Kakkar 等^[21]用发散法合成了以有机膦为核心、含有 16 个分支的分子树,然后将其与 $[Rh(m-Cl)(h^4-1,5-C_8H_{12})_2]$ 反应得到外围为铑的分子树。在研究其在正癸烯加氢甲酰基化的实验中,发现其催化

活性同单体络合物的相近,但随着分子树代数的增加而下降。这种催化剂的优点是可以用四氢呋喃/正己烷分离出来并可以重复使用,而催化活性仅降低 5%。

1.5 金属分子树催化 Heck 反应

Reetz 等^[22]成功地对第二、第三代聚甲基丙烷分子树进行表面功能化,在分子树的外围得到伯胺官能基,并将其同钯(II)络合物进行反应,得到金属钯(II)分子树。它可以用来催化 Heck 反应,与单体钯络合物催化剂相比,其活性更高,原因在于分子树的热稳定性好,在催化过程中不会产生丧失活性的钯的其他形式。对于这种能催化 Heck 反应的金属钯分子树,Howard 等^[23]对其有专门的报道。

Crook 等^[24]合成了一种含金属钯的封闭型全氟化分子树。它可以催化芳基碘与异丁烯酸类的 Heck 偶合反应,得到苯基丙烯酸甲酯异构体,而传统的钯催化剂在此反应中的产物是反式肉桂醛(质量分数 >97%)。这种催化剂最大的优点是可以回收重复使用和避免毒性。

1.6 金属铜(II)分子树催化 Diels-Alder 反应

Chow 等^[25]合成了顺式铜(II)啉为核心的分子树,同时发现可以催化环戊二烯和丁烯基二酰亚胺的 Diels-Alder 反应。第一、第二代的分子树催化剂的催化活性相近,但第三代就有很大的降低,动力学研究表明较大的分子树体积阻碍了催化剂与二烯体的有效结合。

1.7 金属钌催化链烯之间的交叉易位成环反应

Hovoryda 等^[26]合成了两种高效率并能循环使用的金属钌分子树催化剂(图 3),可以催化闭环、开环和交叉易位成环反应(见式 5)。TsN(CH₂CH=CH₂)₂用摩尔分数为 1.25% 的分子树钌催化剂,产率可达 99%,重复使用一次,产率仍可达到 91%。他们认为这种催化剂活性高的原因可能是从分子树上脱落的单膦钌络合物继续对反应起催化作用,并且这种络合物可以与分子树重新结合而保持活性。Grubbs 等^[27]也制备了 4 个分支的相似金属钌分子树,其易位催化活性更高,并可以很容易从产物中分离出来重复使用。他认为其活性高的

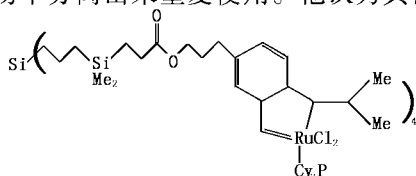
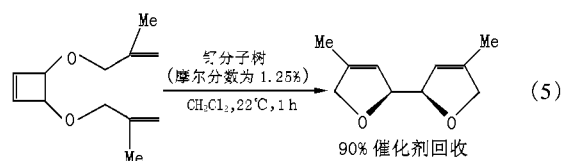


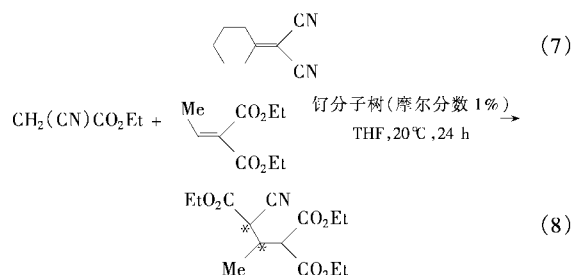
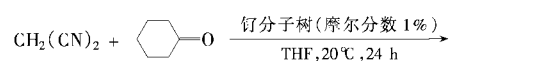
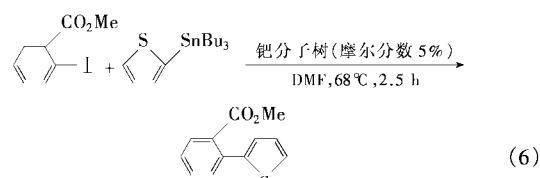
图 3 Hovoryda 合成的金属钌分子树

原因是由于催化剂的极性和庞大的分子树体积。



1.8 分子树催化 Still 偶合反应、Knoevenagel 缩合反应及 Michael 加成反应

Major 等^[28]合成了含有 24 个钯或钌的第二代二膦分子树,并成功进行了催化 Still 偶合反应、Knoevenagel 缩合反应及 Michael 加成反应(见式 6~8)。这种催化剂有比单体络合物更高的活性,并可重复使用。



1.9 金属分子树催化氧化反应

由于这一类的反应比较多,并且生物体内的此反应更是普遍,同时又由于金属分子树可以模拟酶的催化作用,因此金属分子树对此领域尤为重要。但是现在涉及到此领域的金属分子树催化剂还不多,随着研究的深入,此领域会成为研究的热点。

Suslick 等^[29]设计合成了以氯化锰(II)卟啉为核心的分子树,并研究了在亚碘酰苯中对烯键的环氧化的催化作用。其中第一、第二代的分子树能提供较好的分子内的区域选择性,在催化正烯和环十八烯的环氧化中,其区域选择性产物产率比非分子树催化剂的高 2~3 倍。

Tilley 等^[30]合成了第二、第三代以烷基硅为终端的碳硅类分子树,让其同 Ti(OSi-i-Pr₃)₄ 或 Ti[OSi(O-t-Bu)₃]₄ 反应,得到金属钛分子树。在催化环己烯的氧化中,发现其选择性和活性都非常高。

Newkome 等^[31]合成了含有 4 个 [H₄P₂V₃W₅O₆₂]⁵⁻ 单元的 4 分支的多金属分子树。在 t-BuOOH 和 H₂O₂ 中可以催化四氢噻吩的氧化。这种催化剂的

活性很高,并且重复使用时其活性保持不变。

2 展望

金属分子树催化剂虽然是一个刚刚起步的领域,但由于其拥有传统催化剂所没有的特性:可以精确控制其纳米级的分子体积,导致它在手性催化中的区域选择性很强,同时还可以用纳米级薄膜很容易将其从溶液中分离出来,并可以重复使用。因此金属分子树引起了生物、材料科学特别是化学研究人员的极大兴趣和投入,使其在短期内就获得飞速的发展。在今后也会有重大的发展和突破,部分取代传统的催化剂,估计在不久的将来会有金属分子树的工业化生产。

参考文献

- [1] Majoral J P, Caminade A M. [J]. Chem Rev, 1999, 99(3): 845 - 880.
- [2] Janssen H M, Meijer E W. [J]. Chem Rev, 1999, 99(6): 1665 - 1688.
- [3] Newkome G R, He E, Moorefield C N. [J]. Chem Rev, 1999, 99(6): 1689 - 1746.
- [4] Serroni S, Denti G, Campagna S, Balzani V. [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1992, 31(111), 1493 - 1495.
- [5] 蒲陆梅, 莫尊理, 杨武等. [J]. 化学试剂, 2001, 23(1): 21 - 23.
- [6] Groot D, Waal B F M, Reek J N H, *et al.* [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(35): 8453 - 8458.
- [7] Arya P, Panda G, Rao N V, *et al.* [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(12): 2889 - 2890.
- [8] Balogh L, Tomalia T A. [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(29): 7355 - 7356.
- [9] 张其震, 孙继润, 王大庆, 等. [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(5): 827 - 829.
- [10] 叶玲, 顾徽, 周玉兰. [J]. 高分子通报, 2002, 4: 1 - 5.
- [11] Kanpen J W J, van der Made A W, de Wilde J C, *et al.* [J]. Nature 1994, 372: 659 - 663.
- [12] Kleij A W, Gossage R A Jastrzebski, J T B H, *et al.* [J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(1): 176 - 178.
- [13] Eric Oosterom G, van Haaren R J, Reek J N H, *et al.* [J]. Chem Commun, 1999, 12: 1119 - 1120.
- [14] Kamer P C J, van Leeuwen P W N M. [J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(10): 1828 - 1849.
- [15] Mizugaki T, Ooe M, Kaneda K. [J]. J Mol Catal A, 1999, 145: 329 - 333.
- [16] Kollner C, Pugin B, Togni X. [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(39): 10274 - 10275.
- [17] Sato I, Kodaka R, Shibata T, Hirokawa Y, *et al.* [J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2000, 11(11): 2271 - 2275.
- [18] Soai K, Niwa S. [J]. Chem Rev, 1992, 92(3): 833 - 856.
- [19] De Groot D, Emmerink P G, Coucke C, *et al.* [J]. Inorg Chem Commun, 2000, 3: 711 - 713.
- [20] Ropartz L, Morris R E, Foster D F, *et al.* [J]. J Chem Commun, 2001, 4: 361 - 362.
- [21] Petrucci-Samija M, Guillemette V, Dasgupta M, *et al.* [J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(9): 1968 - 1969.
- [22] Reetz M T, Lohmer G, Schwickardi R. [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36(13 - 14): 1526 - 1529.
- [23] Howard A, Prabhat A S, Christine B, *et al.* [J]. Can J Chem, 2000, 78(6): 920 - 924.
- [24] Yeung Lee K, Crooks R M, Richard M. [J]. Nano Lett, 2001, 1(1): 14 - 17.
- [25] Mak C C, Chow H-F. [J]. Macromolecules, 1997, 30(4): 1228 - 1230.
- [26] Garber S B, Kingsbury J S, Gray B L, *et al.* [J]. J Am Chem Soc, 2000, 122(34): 8168 - 8179.
- [27] Trnka T M, Grubbs R H. [J]. Acc Chem Res, 2001, 34(1): 18 - 29.
- [28] Maraval V, Laurent R, Caminada A-M, *et al.* [J]. Organometallics, 2000, 19(20): 4025 - 4029.
- [29] Bhyrappa P, Young J K, Moore J S, *et al.* [J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(24): 5708 - 5711.
- [30] kriwiel J W, Tilley T D. [J]. Polym Prepr, 2000, 41(1): 566 - 567.
- [31] Zeng H, Newkome G R, Hill C L. [J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(10): 1772 - 1774. ■

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.com.cn>、<http://xdhg.periodicals.net.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>, 欢迎广大读者访问。从网上, 您可以查到近年《现代化工》文章目录, 了解对稿件的要求及投稿注意事项, 也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法, 以及近期授权和申请的中国化工专利。另外, 如果您对本刊有什么建议和意见, 也可以在网上留言。