

磁性纳米粒子负载钯催化有机合成反应研究进展

袁定重* 黄 斌

(东华理工大学材料科学与工程系 南昌 330013)

摘要 磁性纳米粒子负载钯催化的有机合成反应, 由于具有催化活性高, 催化剂在外加磁场作用下即可快速分离和重复使用等特点, 已引起了人们的广泛关注. 综述了近年来磁性纳米粒子负载钯催化有机合成反应的研究进展, 载体包括 Fe_3O_4 纳米粒子、有机小分子修饰的磁性纳米粒子、 SiO_2 包覆的磁性纳米粒子、碳修饰磁性纳米粒子、羟基磷灰石包覆的磁性纳米粒子和有机高分子修饰的磁性纳米粒子等.

关键词 有机合成反应; 磁性纳米粒子; 负载钯催化剂; 催化

Progress in Organic Synthesis Reactions Catalyzed by Palladium Supported on Magnetic Nanoparticles

Yuan, Dingzhong* Huang, Bin

(Department of Materials Science and Engineering, East China Institute of Technology, Nanchang 330013)

Abstract The organic synthesis reactions catalyzed by palladium supported on magnetic nanoparticles have attracted considerable attention because catalytic activity is excellent and supported catalyst can be separated easily with an external magnet and reused several times. In this paper, the advances in the organic synthesis reactions catalyzed by palladium supported on magnetic nanoparticles have been reviewed. Fe_3O_4 nanoparticles, organic small molecules modified Fe_3O_4 nanoparticles, SiO_2 modified Fe_3O_4 nanoparticles, carbon modified magnetic nanoparticles, hydroxyapatite modified magnetic nanoparticles and polymer modified magnetic nanoparticles were used to support the palladium catalysts.

Keywords organic synthesis reactions; magnetic nanoparticles; supported palladium catalyst; catalysis

过渡金属钯催化的 C—C 偶联^[1~7]等有机合成反应由于具有催化活性高、选择性强及反应条件温和等特点, 目前已在精细化工和药物合成、医药生产和电子工业等领域得到了广泛的应用. 传统的用于有机合成反应的钯催化剂主要是 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 以及 $\text{PdX}_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$ 等均相催化剂, 尽管这些均相催化剂活性较高, 但它们却难以从反应体系中分离和回收再用. 此外反应中生成的钯黑还会污染反应产物, 这在很大程度上限制了均相钯催化剂在有机反应中的大规模的工业化应用. 将均相催化剂多相化是解决上述问题的一个重要手段, 近年来, 很多类型的载体如活性碳、介孔硅类以及高分子聚合物等^[8~12]都已应用到负载均相催化剂钯中. 由于对于多相催化剂来讲, 往往是反应物向固体催化剂表面的扩散速率控制了整个催化反应的速率, 而反应物向催

化剂表面的扩散速率一般反比于催化剂的粒径, 因此上述载体多是以牺牲催化剂的活性来解决催化剂的分离问题的. 采用纳米粒子为载体负载钯催化剂虽可在一定程度上提高反应物的扩散速率和传质速率, 但同时又带来了催化剂难以分离和回收的问题. 因此, 制备既具有纳米尺寸, 又较容易分离与回收的催化剂已成为当前催化领域的一个重大课题.

将均相钯负载到磁性纳米粒子表面制备的磁性纳米钯催化剂可以较好的解决上述难题. 这是因为磁性纳米粒子是集纳米材料和磁性材料于一身的新型功能材料. 一方面磁性纳米粒子的粒径具有纳米尺寸, 可使得催化剂在液相中均匀分散, 大大提高反应物向催化剂表面的扩散速率和反应速率; 同时磁性纳米粒子还具有超顺磁性的特点, 即在外加磁场作用下就可从反应体系中

* E-mail: ydz3214@126.com

Received September 20, 2011; revised February 22, 2012; published online March 31, 2012.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 20114BAB213011) and the Doctoral Scientific Research Foundation of East China Institute of Technology (No. DHBK1010).

江西省自然科学基金(No. 20114BAB213011)、东华理工大学博士科研启动基金(No. DHBK1010)资助项目.

快速分离出来从而达到重复使用的目的^[13]。鉴于磁性纳米粒子具有以上优异的性能,因此自 Teunissen 等^[14]首次将碳包埋的 NiFe 磁性纳米复合颗粒作为催化剂载体以来,目前已有多篇关于磁性纳米粒子为载体负载钯催化有机合成反应的文献报道。本文根据载体种类的不同,就近年来超顺磁性纳米粒子负载钯催化剂在有机合成中的应用进行综述。

1 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子负载钯催化剂

与其它磁性纳米粒子相比, Fe₃O₄ 磁性纳米粒子由于具有较强的磁响应性、原料易得和价格低廉等优点而被常用于钯的载体催化有机合成反应。到目前为止,直接以 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒为钯催化剂载体的报道主要集中在以下研究小组的工作中^[15-18]。

Xia 等^[15]采用湿浸渍法制备了一种 Pd/Fe₃O₄ 磁性纳米催化剂,并以碘代苯与炔烃的羰化 Sonogashira 偶联反应评价了磁性纳米催化剂的催化活性和重复使用性能(图 1)。结果表明 Pd/Fe₃O₄ 对 Sonogashira 偶联反应表现出良好的催化活性(产物产率为 80%~95%),反应后通过外加磁场即可将催化剂从体系中快速分离出来,进行循环使用。Pd/Fe₃O₄ 连续使用 7 次后其催化活性和选择性均无明显下降。进一步实验还发现,催化过程中真正的催化活性中心是溶解在反应溶液中钯纳米粒子。然而遗憾的是,他们并未对反应活性较低的溴代苯及氯代苯与炔烃的 Sonogashira 羰基偶联反应进行相关的研究。

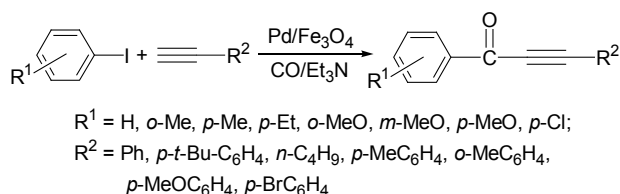


图 1 碘苯与炔烃的 Sonogashira 羰基偶联反应

Figure 1 Sonogashira carbonylative coupling of alkynes and aryl iodides

2009 年 Plucinski 等^[16]分别以一种粒径范围为 7~17 nm 的超细 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子为载体制备了 MNP-[Pd(OAc)₂], MNP-[Pd(TPP)₂(OAc)₂] 和 MNP-Pd(0) 3 种磁性纳米催化剂(图 2)。实验表明这 3 种催化剂均能高效催化苯乙烯和对硝基溴苯的 Heck 反应(卤代苯的转化率 > 99%)。对于溴苯与芳基硼酸的 Suzuki 反应, MNP-[Pd(OAc)₂] 的催化活性最高(溴苯转化率为 85%), MNP-Pd(0) 次之(溴苯转化率为 54%), MNP-[Pd(TPP)₂(OAc)₂] 的活性最低(溴苯转化率仅为 45%)。此外,他们还发现对于苯乙烯与对硝基溴苯的 Heck 反应, MNP-[Pd(OAc)₂] 和 MNP-Pd(0) 分别使用 4 次和 3 次后苯乙烯的转化率仍大于 99%, 活性基本不变, 而催化剂 MNP-

[Pd(TPP)₂(OAc)₂] 使用 3 次后苯乙烯转化率仅为 12%, 活性明显下降。

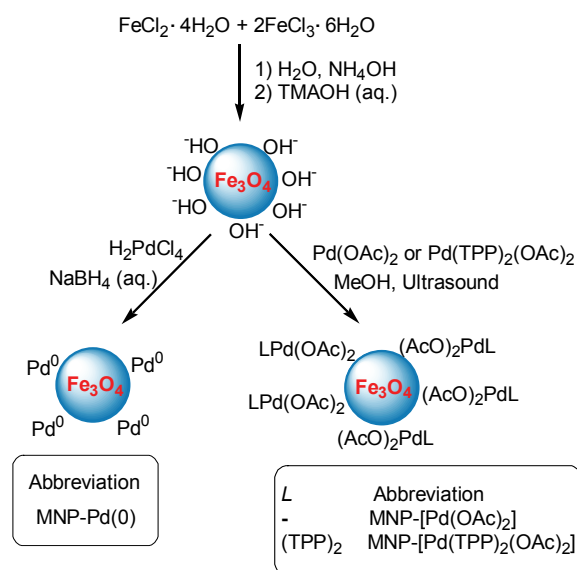


图 2 磁性纳米钯催化剂 MNP-Pd(0), MNP-[Pd(OAc)₂] 和 MNP-[Pd(TPP)₂(OAc)₂] 的制备示意图

Figure 2 Scheme of preparation procedure of MNP-Pd(0), MNP-[Pd(OAc)₂] and MNP-[Pd(TPP)₂(OAc)₂]

同年刘诗咏等^[17]发展了一种超顺磁性 Fe₃O₄ 负载钯催化剂的简易方法。他们利用 Fe₃O₄ 溶胶带正电荷的特性,将负离子 PdCl₄²⁻ 通过静电作用吸附在 Fe₃O₄ 胶体粒子表面 (PdCl₄²⁻/Fe₃O₄), 以抗坏血酸(Vc)进一步还原即可得到载有金属 Pd 团簇的 Fe₃O₄ 的胶体粒子 (Pd⁰/Fe₃O₄) (图 3)。该磁性载体负载的钯催化剂对 Suzuki 反应表现出良好的催化活性,且在反应后,可方便地通过永久磁铁将催化剂从反应体系中分离出来,进行循环使用。实验表明,该催化剂在循环使用 5 次后反应活性无明显下降。进一步试验发现,这种磁性纳米粒子负载的金属钯对一系列卤代芳烃的 Suzuki 偶联反应均表现出较优的催化活性。

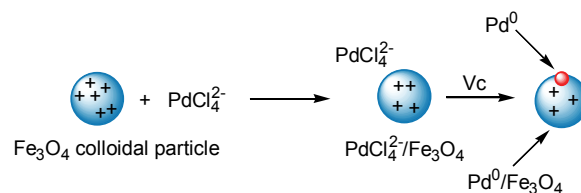


图 3 磁性纳米粒子负载钯催化剂 Pd⁰/Fe₃O₄ 的制备

Figure 3 Synthesis of magnetic catalyst Pd⁰/Fe₃O₄

Kim 等^[18]通过对乙酰丙酮铁、乙酰丙酮钯, 油胺和油酸的混合物溶液的一锅热分解得到了一种异源二聚体 Pd-Fe₃O₄ 磁性纳米粒子钯催化剂。异源二聚体 Pd-Fe₃O₄ 催化剂可在温和的条件下高效催化芳基卤代物与苯硼酸的 Suzuki 反应, 反应完成后, 在外加磁场作

用下 $\text{Pd-Fe}_3\text{O}_4$ 非常容易地从反应体系中分离, 进行循环使用. 实验表明, 催化剂重复使用 10 次后, 活性几乎没有任何下降.

直接以 Fe_3O_4 纳米粒子为载体制备的催化剂虽具有较高的催化活性和重复使用性能, 但由于 Fe_3O_4 具有较高的比表面能以及粒子各向异性的偶极距作用, 具有强烈的聚集倾向, 不能形成稳定的分散体系, 使其作为催化剂载体负载钯纳米粒子的应用受到了极大限制^[19]. 为阻止磁性纳米粒子的聚集, 提高其作为钯催化剂载体的使用效率, 通过对其进行表面修饰以降低磁性粒子的表面能是得到具有可分散性磁性纳米粒子的重要手段. 同时适当的表面包覆或分子修饰还可有效改善磁性纳米粒子的反应特性, 提高磁性纳米粒子与钯之间的作用力, 进而达到提高催化剂的稳定性的目的, 满足其作为催化剂载体的使用要求. 目前多采用有机小分子、无机纳米材料、有机高分子等对磁性纳米粒子表面进行化学修饰, 下面将加以介绍.

2 有机小分子修饰的磁性纳米粒子负载钯催化剂

磁性纳米粒子表面富含羟基, 非常容易进行化学修饰. 目前用于磁性纳米粒子修饰的有机小分子主要有硅烷偶联剂和有机胺两大类.

2.1 硅烷偶联剂修饰的磁性纳米粒子负载钯催化剂

硅烷偶联剂一方面容易与磁性纳米颗粒结合, 另一方面还含有多种功能基团, 可使得磁性纳米颗粒改性修饰更多样化, 便于磁性纳米颗粒与活性中心连接. 目前用于修饰磁性纳米粒子的硅烷偶联剂主要有(3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTS)和(3-氨丙基)三甲氧基硅烷(AAPS).

Wang 等^[20]采用(3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTS)修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子为载体制备了一种 $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米催化剂(图 4). $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4$ 对碘苯与丙烯酸的 Heck 反应具有较高的催化活性(反应产率大于 80%). $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4$ 具有较高的磁响应性, 在外加磁场作用下能迅速与催化体系分离, 用于下一步的循环反应. 然而, 磁性纳米催化剂的重复使用性能却不是很好, 循环使用过程中催化活性下降较大. 进一步研究发现导致催化剂在循环使用过程中活性下降的原因并不是钯的浸出, 而是钯的聚集.

一般来讲, 硅烷偶联剂修饰的磁性纳米粒子直接负载钯催化剂活性往往较低, 为提高载体与活性组分钯之间的结合力, 目前多采用氮杂环卡宾配体(N-heterocycle carbene, 简称 NHC)、离子液体和杂环胺等对硅烷偶联剂修饰的磁性纳米粒子进一步处理, 以制备高催化活性的磁性纳米催化剂.

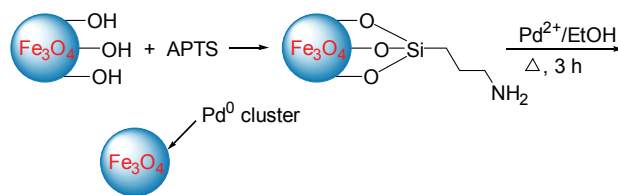


图 4 磁性催化剂 $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4$ 的制备过程

Figure 4 Procedure of the preparation of magnetic catalyst $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4$

NHC 是一类具有优良的给电子特性, 且能与金属形成反馈键的多用途新型金属配体. 由于 NHC 独特的配位性质, 在钯催化的偶联反应中既可稳定金属中心, 防止钯黑的形成, 避免加入过量的配体, 又可活化金属中心, 且与常用膦配体比较, 有毒性小和稳定性高等特点, 近年来成为钯催化的有机反应中最重要的配体之一.^[21,22]

Gao 等^[23]就以氮杂环卡宾为配体、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为载体制备了一种磁性纳米粒子负载氮杂环卡宾钯催化剂(图 5). 研究表明磁性纳米催化剂能较好的催化芳基卤代物与芳基硼酸、丙烯酸丁酯和苯乙炔的 Suzuki 反应、Heck 反应和 Songogashira 反应, 在温和条件下产物产率均大于 90%. 此外, 磁性纳米催化剂还具有较好的重复使用性能, 催化剂使用 5 次后, 活性几乎不变. 进一步他们还比较了磁性纳米催化剂与传统聚苯乙烯树脂负载的卡宾配体钯催化剂和没有负载钯的磁性纳米粒子的催化活性. 实验发现, 对于氮杂环卡宾配位的磁性纳米钯催化剂, 反应 60 min 后就有 35% 的 4-碘苯乙酮转化为产物, 对于普通聚苯乙烯负载卡宾配体钯催化剂, 反应 180 min 后检测不到有产物生成, 而对于没有负载钯的磁性纳米粒子, 即使将反应时间延至 14 d, 仍检测不到有产物生成.

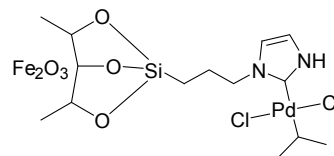


图 5 磁性纳米粒子钯催化芳基硼酸与卤代芳香烃的反应

Figure 5 Coupling reaction between aryl borate and aryl halides catalyzed by palladium supported on MNPS

随后 Gao 等^[24]又将该氮杂环卡宾配位的磁性纳米催化剂应用于催化固相的 Suzuki 反应中, 他们将磁性纳米颗粒扩散到溶胀的固体树脂中, 树脂上先接了卤代的芳香族羧酸酯, 纳米颗粒外表连接的 Pd 催化外来的芳香基硼酸与树脂上的卤代芳香族反应, 得到取代的联苯化合物, 催化剂在反应完成后可用磁铁吸出回收.

近年来, 利用离子液体替代传统溶剂作为反应介质

的研究成为新的热点,并在许多有机反应中得到成功的应用^[25]。尽管如此,离子液体作为替代传统溶剂的新介质,尚存在使用量较大和潜在的环境污染问题,将其固载或分散于载体表面是减少离子液体用量的一个有效、可行的办法,且催化剂与产物的分离十分容易,无论是从经济上还是操作上,使用负载型离子液体催化剂都是有利的,因而负载型离子液体催化剂(Supported ionic liquid-phase catalysts, 简称 SILPC)成为近年的研究热点之一^[26]。

Jin 等^[27]采用离子液体对硅烷偶联剂修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子表面进行化学修饰,并以为为载体制备了一种新型的磁性纳米钯催化剂(图 6)。该磁性纳米催化剂化学稳定性较好,能高效催化以水为反应溶剂的溴苯和芳基硼酸的 Suzuki 反应,此时溴苯的活化基团与钝化基团对产物的分离产率影响不大(反应产率大于 87%)。同时他们还以对甲氧基溴苯与芳基硼酸的 Suzuki 反应考察了磁性纳米催化剂的重复使用性能。研究发现磁性纳米催化剂具有非常好的重复使用性能,催化剂使用 4 次后

活性几乎不变。究其原因,可能是因为离子液体与钯纳米粒子具有非常强的相互作用的缘故。同年该课题组^[28]又分别将含有咪唑基团的三甲氧基硅烷及氮杂环卡宾钯键合到羟基功能化的磁性纳米粒子(MNPS)上,制备出具有磁性的氮杂环卡宾钯纳米粒子。研究表明,在以水作溶剂的反应体系中,催化剂可高效催化芳基硼酸与芳基溴之间的 Suzuki 反应,联苯产物产率在 92%~98%之间。此外,催化剂还具有非常好的循环使用性能,连续使用 5 次后, Suzuki 反应产率仍能维持在 93%左右。

此外 Phan 等^[29]还报道了一种双齿氮配位的磁性纳米钯催化剂的制备方法。他们首先采用微乳液法制备了一种 CoFe_2O_4 纳米粒子,席夫碱对其进行化学修饰后,再经钯盐 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 络合得到了一种双齿氮配位的磁性纳米钯催化剂(图 7)。磁性催化剂平均粒径大约为 30~40 nm, BET 比表面积约为 $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 催化剂具有超顺磁性。在优化实验条件下,磁性纳米催化剂能较好的催化芳基苯与苯乙炔的 Sonogashira 反应,催化剂重复使用 5 次后,活性基本不变。

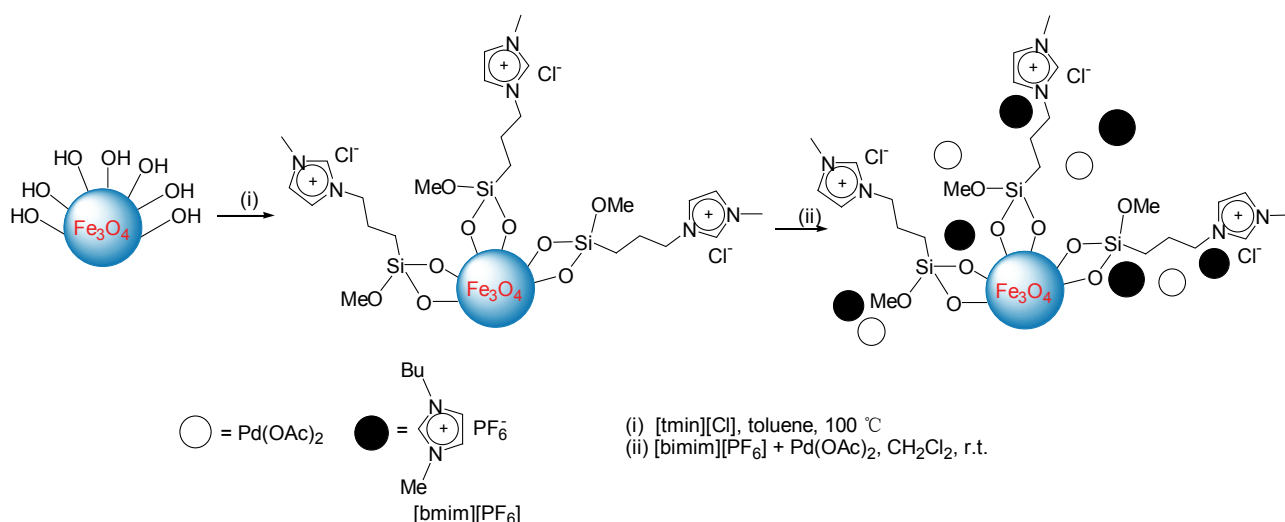


图 6 磁性纳米催化剂制备过程
Figure 6 Synthesis of the magnetic catalyst

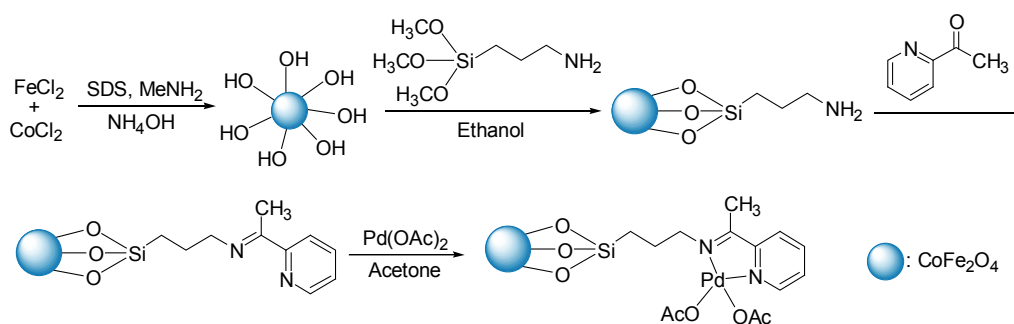


图 7 双齿磁性纳米催化剂制备过程
Figure 7 Synthesis of the bidentate magnetic catalyst

2.2 有机胺修饰的磁性纳米粒子负载钯催化剂

由上可以看出, 硅烷偶联剂修饰的磁性纳米粒子经氮杂环卡宾配体处理后制备的催化剂具有较好的催化性能和重复使用性能, 但是这些卡宾配体大都存在合成困难及价格昂贵等问题. 于是选用价格低廉, 含有供电子基团的化合物作为钯的配体仍是该领域的研究热点. 与氮杂环卡宾和离子液体相比, 胺不但合成容易, 而且价格低廉, 可从商业途径中大量购买. 胺本身作为碱或底物在钯催化的偶联反应中已经获得大量使用, 2003年, Boykin 等^[30]又证实二环己基胺能够作为配体促进钯催化的有机反应, 此后, 随着研究的不断深入, 很多类型的胺都相继被发现可用作配体促进钯催化的有机合成反应. 目前用于修饰磁性纳米粒子的有机胺多为多巴胺、杂环胺和三乙烯四胺等.

多巴胺(Dopamine, DA)可有效地将具有催化活性的金属纳米粒子负载在磁性纳米粒子表面. 如 2007 年 Manorama 等^[31a]分别以多钯胺修饰的磁性纳米粒子 Fe_3O_4 和 NiFe_2O_4 为载体制备了两种磁性纳米催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DA-Pd}$ 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$, 并以加氢反应评价了磁性纳米催化剂的催化活性和重复使用性能. 研究发现这两种磁性纳米催化剂均可高效催化肉桂酸酯、肉桂酸以及硝基苯等反应物的加氢反应(产物产率大于 95%)(图 8). 此外, 这两种磁性纳米催化剂均具有较好的重复使用性能, 催化剂重复使用 10 次后, 活性基本不变.

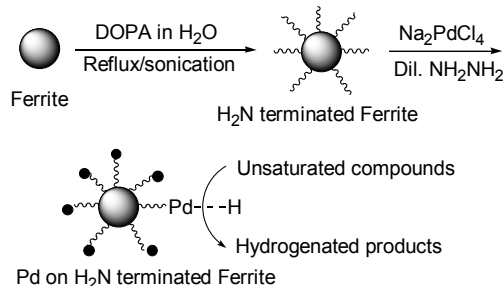


图 8 催化剂 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$ 制备过程

Figure 8 Synthesis of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$

随后该课题组^[31b]又采用 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$ 分别催化了芳基卤与苯硼酸的 Suzuki 反应(图 9). 实验发现 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$ 可较好地催化活化的氯苯和未活化的氯苯与硼酸的 Suzuki 反应, 产物联苯的产率分别大于 90% 和 76%. 对于芳基溴和芳基碘, 在温和的反应条件下产物联苯的产率就可大于 90%. 同时还采用 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$ 对芳基卤与苯乙烯的 Heck 反应进行了研究. 结果发现芳基碘和芳基溴的活性很强, 在反应温度为 45~65 °C, 反应时间为 24~30 h, Heck 反应产物的产率

就可大于 90%; 芳基氯的 Heck 反应则对反应条件要求较高, 即使在反应温度为 130 °C、反应时间为 36 h 的实验条件下, 产物产率仅为 72% 左右. 进一步实验发现 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$ 还具有较好的重复使用性能, 催化剂连续使用 3 次后, 活性几乎不变.

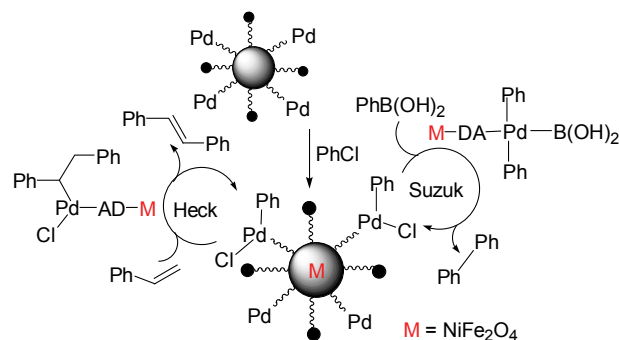


图 9 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$ 催化 Heck 和 Suzuki 反应示意图

Figure 9 Scheme of Heck and Suzuki reaction catalyzed by $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-DA-Pd}$

近年来, 为进一步提高磁性纳米粒子载体与钯之间的相互作用力, 很多具有特殊结构的磁性纳米粒子相继被合成. 如 2008 年 Varma 等^[32]采用微波辐照法合成的“微松结构”的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为载体, 多巴胺为配体制备了一种具有“微松结构”的氮配位的磁性纳米钯催化剂. 磁性纳米催化剂不仅能高效催化芳基卤代物的 Suzuki, Heck 和 Sonogashira 反应, 还可高效催化炔烃和烯烃的加氢反应. 同时磁性纳米钯催化剂对碘苯与芳基硼酸的 Suzuki 反应、碘苯与甲基丙烯酸甲酯的 Heck 反应和碘苯与苯乙炔的 Sonogashira 反应均具有较好的重复使用性能, 催化剂循环使用 5 次后, 活性几乎没有任何损失. 进一步研究表明, 导致磁性纳米催化剂具有较高的催化活性和较好的重复使用的性能的原因是由于磁性纳米粒子具有“微松结构”. “微松结构”的存在可大大提高载体与钯的相互作用力, 使得催化剂在使用过程中几乎没有钯的浸出, 真正起催化作用的是负载在磁性纳米粒子表面的钯.

此外, Wei 等^[33]亦合成了一种氮配位的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子负载钯催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bpy-Pd}(\text{OAc})_2$, 并将其应用于催化芳基卤与芳基硼酸的 Suzuki 反应. 研究发现, 在优化的实验条件下, 该催化剂能较好地催化芳基溴、芳基碘与苯硼酸的 Suzuki 反应(产物产率大于 99%). 而对于活性较低的芳基氯, 即使反应 12 h 后, 产物产率仍小于 35%. 同时他们还比较了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bpy-Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pd-NHC}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{polymer/Pd-NHC}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{polystyrene resins/Pd-NHC}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{G3-melamine dendrimers/Pd}^{\text{II}}\text{-phosphine}$ 和 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{Bpy})$ 几种催化剂

的活性大小. 结果表明在这几种负载型催化剂中, 磁性纳米催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bpy-Pd}(\text{OAc})_2$ 的活性最大. 此外, 他们还研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bpy-Pd}(\text{OAc})_2$ 的重复使用性能进行了评价, 结果表明催化剂重复使用 4 次后, 活性下降比较明显, 继续使用时催化剂活性基本保持不变, 进一步研究发现, 导致催化剂活性下降的原因不是钯的浸出, 而是钯的聚集.

以上所述的有机胺修饰的磁性纳米钯催化剂虽具有较高的催化活性和较好的重复使用性能, 但制备过程大都比较繁琐, 须采用多步反应才能得到, 因此成本较高, 不利于其大规模工业化应用. 为缩短制备步骤, 节约成本, 一种新型的“一锅法”被发现并被用于磁性钯催化剂的制备, 具有很强的操作性. 如 2010 年 Li 和 Ma 等^[34]采用“一锅法”即溶剂热法制备了一种氮配位的磁性纳米钯催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-Pd}$ (图 10). 表征结果显示 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-Pd}$ 粒径约 35 nm 左右, 比饱和磁化强度为 $60.7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 具有超顺磁性. 催化实验表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-Pd}$ 可高效催化硝基苯的加氢反应(反应产率大于 92%)和卤代苯的 Heck 反应(反应产率大于 93%). 对于溴苯与苯乙烯的 Heck 反应, 催化剂重复使用 8 次后, 产物产率仍可达到 96%. 此外, 2012 年 Ma 等^[35]亦采用溶剂热法制备了一种氮配位的磁性纳米钯催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-Pd}(0)$. 该磁性纳米催化剂可高效催化碘代苯和丙烯酸酯的 Heck 反应(反应产率大于 92%).

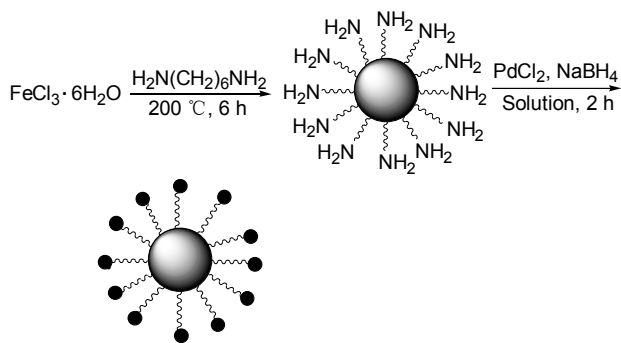


图 10 胺基磁性纳米粒子负载钯催化剂的制备

Figure 10 Preparation of palladium nanoparticles supported on amine functionalized magnetite nanoparticles.

总体来看, 有机小分子修饰的磁性纳米粒子负载钯虽具有较高的催化活性和重复使用性能, 然而由于许多催化反应发生在强酸或弱酸环境中, 这对以上载体很不利, 此外, 磁性纳米颗粒的等电点在 pH 为 7 左右, 这就使得所制备催化剂在 pH 为 6~10 的反应溶剂中稳定性变差, 容易发生团聚^[36], 这在一定程度上限制了有机小分子修饰的磁性纳米粒子负载钯催化剂的应用, 为进一步提高磁性纳米粒子的稳定性, 采用无机纳米材料和聚合物材料对磁性纳米粒子进行包覆处理就引起了人们

的特别关注.

3 无机纳米材料包覆的磁性纳米粒子负载钯催化剂

目前用于修饰 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的无机材料主要有 SiO_2 、碳和羟基磷灰石等.

3.1 SiO_2 包覆的磁性纳米粒子负载钯催化剂

与有机小分子修饰相比, 二氧化硅修饰的磁性纳米粒子更具优势. 这主要是因为磁性纳米颗粒表面包覆二氧化硅不仅可以阻断磁性纳米颗粒团聚, 同时还可将其等电点降至 $\text{pH}=3$, 在很大程度上提高磁性纳米粒子的稳定性. 此外, 经二氧化硅修饰的磁性纳米粒子表面还含有大量羟基, 非常方便采用硅烷偶联剂进行表面修饰, 从而更容易与催化剂活性物质结合^[37]. 因此, 近年来, 以二氧化硅修饰的磁性纳米粒子为催化剂载体已成为研究的热点^[38].

Ying 等^[39]分别以(3-巯丙基)-三甲氧基硅烷(MPS)和 *N*-(2-胺乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷(AAPS)修饰的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为载体制备了 $\text{Pd}/\text{HS-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd}/\text{H}_2\text{N-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 两种磁性纳米催化剂(图 11), 并以硝基苯的加氢反应考察了这两种磁性纳米催化剂的催化活性和重复使用性能. 硝基苯的加氢反应研究表明 $\text{Pd}/\text{H}_2\text{N-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的催化活性和重复使用性能均优于 $\text{Pd}/\text{HS-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. 进一步研究表明, 导致 $\text{Pd}/\text{H}_2\text{N-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 活性更高的原因主要是因为胺基与钯的作用更强的缘故.

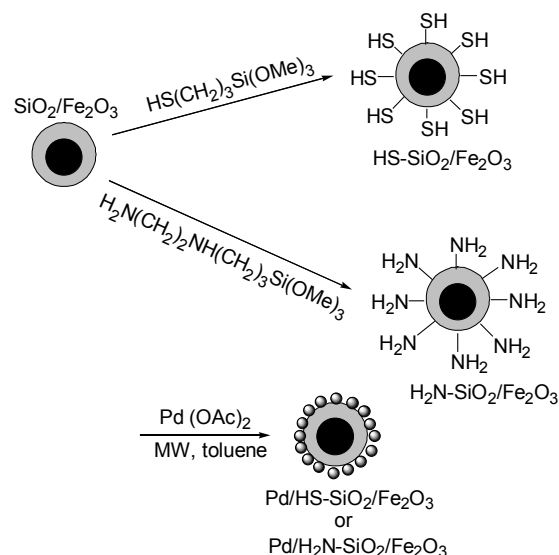


图 11 催化剂 $\text{Pd}/\text{HS-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd}/\text{H}_2\text{N-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 制备示意图

Figure 11 Scheme of the preparation of $\text{Pd}/\text{HS-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd}/\text{H}_2\text{N-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

受 Ying 等工作启发, Rossi 等^[40,41]先后采用(3-氨丙基)三乙氧基硅烷和 3-巯丙基三甲氧基硅烷修饰的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米粒子为载体制备了两种磁性纳米催化剂 $\text{FFSi-NH}_2\text{-Pd}$ 和 $\text{Pd/HS-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (图 12). 实验表明 $\text{FFSi-NH}_2\text{-Pd}$ 在水溶液的缓冲溶液中具有较好的催化活性, 催化剂重复使用 4 次后, 活性基本不变; 环己烯的加氢催化反应表明, 在相同的反应条件下, 磁性纳米催化剂 $\text{Pd/HS-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比普通负载钯催化剂具有更高的催化活性. 此外, $\text{Pd/HS-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 还具有非常好的重复使用性能, 催化剂重复使用 20 次后, 活性几乎没有下降, 钯亦没有发生浸出.

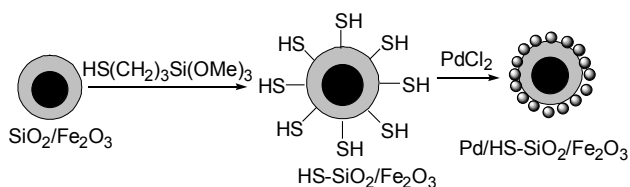


图 12 催化剂 $\text{Pd/HS-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 制备示意图

Figure 12 Scheme of the preparation of catalyst $\text{Pd/HS-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

此外, He 等^[42]亦采用(3-氨丙基)三乙氧基硅烷 (APTS)修饰的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米粒子为载体制备了一种磁性纳米钯催化剂. 不过与 Ying 和 Rossi 等制备的磁性纳米钯催化剂相比, 该催化剂的重复使用性能稍差, 催化剂使用 6 次后, 催化剂活性下降很大. 进一步研究表明, 导致催化剂重复性能较差的原因是在催化过程中钯发生了较为明显的浸出和聚集.

此外, 为进一步增加催化剂的催化活性和重复使用能力, 目前多采用钯的高效配体含磷化合物对硅烷偶联剂修饰的 Pd@SiO_2 磁性纳米粒子进行处理. 如 2010 年 Thiel 等^[43]就以 Pd@SiO_2 为载体, 三芳基膦为配体制备了一种新型的膦配位的 Pd@SiO_2 负载钯催化剂 Pd@SMP . 在给定的实验条件下(二氧六环为反应溶剂, 反应温度 80°C , 反应 15 h, Cs_2CO_3 为碱) Pd@SMP 可高效催化碘苯和溴苯等芳基卤代物与芳基硼酸的 Suzuki 反应. 此外, Pd@SMP 还具有较好的重复使用性能, 对于溴苯和芳基硼酸的 Suzuki 反应, 催化剂重复使用 7 次后, 产物产率仍可达 92%.

同年 Rossi 等^[44]亦报道了一种膦配位的 $\text{SiO}_2@\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米粒子钯催化剂的制备方法. 他们采用反相微乳液法制备的 $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米粒子为载体, 经 3-(氨丙基)三乙氧基硅烷修饰后再与 Pd(OAc)_2 与 2-(二芳基膦)苯甲醛反应产物反应 24 h 得到 $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 负载亚胺膦钯催化剂. 催化实验结果表明该磁性纳米催化剂可较好地催化芳基硼酸与芳基卤代物的 Suzuki 反应, 催化剂使用 10 次后, 产物的选择率没有任何下降,

钯亦没有发生任何浸出.

受 Thiel 和 Rossi 等工作启发, Jin 等^[45]亦制备了一种氮、膦双齿配位的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米钯催化剂, 并以低活性的芳基氯的 C—C 偶联反应考察了该催化剂的催化性能和重复使用性能(图 13). 实验表明双齿配位的磁性纳米催化剂在较温和的反应条件下就能较好地催化带有活化功能基团的氯苯及其衍生物的 C—C 偶联反应, 产物产率大于 90%. 对于带有供电子基团的氯苯及其衍生物, 催化活性则稍低. 循环使用试验表明, 催化剂重复使用 10 次后, 活性基本不变. 对使用 10 次后的磁性纳米催化剂的分析表明催化剂重复使用 10 次后, 只有微量的钯发生了浸出, 且钯在载体表面未有明显的聚集. 这说明载体 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与钯及氮、膦之间存在较强的作用力, 可阻止金属脱落和聚集.

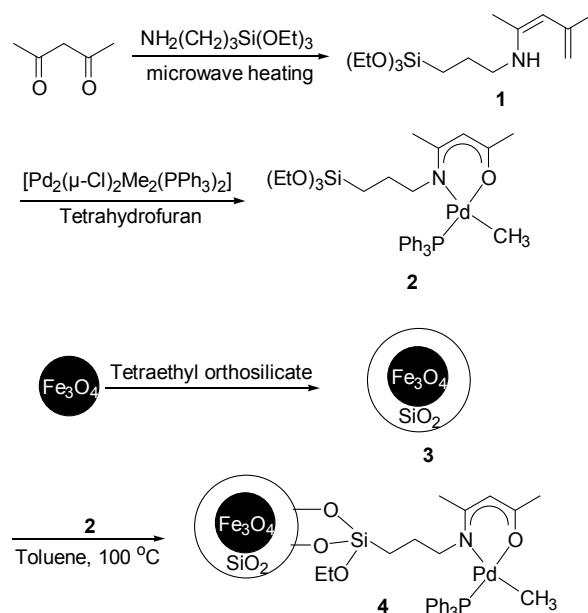


图 13 磁性纳米粒子负载(β -oxoiminato)(膦)钯络合物 4 的制备

Figure 13 Synthesis of magnetic nanoparticles-supported (β -oxoiminato)(phosphanyl) palladium complex 4

膦配位的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 负载钯催化剂虽具有较高反应活性, 但由于通常使用的含膦配体大多数对水和空气比较敏感, 从而使反应条件苛刻; 并且反应中含膦配体在升温过程中容易发生分解生成膦酸盐等^[46]. 在此情况下, 采用非膦配体替代传统的膦配体这一思路就得以提出和发展. 常见的用于修饰磁性纳米粒子的非膦配体主要有树状大分子(dendrimer), 氮杂环卡宾(NHC)和氮杂环胺等.

dendrimer 是由一个核出发, 经过有限次的重复以后得到的像树一样的分子. 将有催化活性的配合物嫁接到树状分子上面, 由于其特殊的结构而使得这一类催化

剂具有催化反应活性位点多以及催化活性可控等优点,但由于这类催化剂亦具有均相催化剂的缺点,为此就有学者提出先将树状大分子先固载到磁性纳米粒子表面,再用其和钯盐进行络合.这样制备的催化剂一方面具有催化活性高,同时又比较容易从反应体系中分离出来.如 Gao 等^[47]以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 为载体,以树状聚酰胺-胺为配体制备了一种新型的磁性纳米粒子负载树状胺钯催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Gn-PAMAM-Pd(0)}$,并以丙烯醇的加氢反应研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Gn-PAMAM-Pd(0)}$ 的催化活性和重复使用性能.研究表明,由于树状分子聚酰胺-胺与钯具有较强的配位作用,使得磁性纳米催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Gn-PAMAM-Pd(0)}$ 具有较好的催化活性和重复使用性能,催化剂使用 5 次后,几乎没有钯发生浸出.同时他们还发现随着树状分子聚酰胺-胺的代数增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Gn-PAMAM-Pd(0)}$ 活性将不断减小,究其原因,可能为树状分子的代数越大,底物分子就越难扩散至催化活性点的缘故.

2011 年 Yang 等^[48]以氮杂环卡宾为配体,以反相胶束法制备的 SiO_2 包覆的磁性纳米粒子为载体制备了一种新型的氮杂环卡宾配位的磁性纳米钯催化剂.该催化剂即使对于反应活性很低的氯苯与芳基硼酸的 Suzuki 反应仍具有很高的反应活性,在较温和反应条件下(反应温度为 80°C ,催化剂用量为 $0.32\text{ mol}\%$,反应时间为 8 h)联苯产率最高可达 92.0% .此外,该催化剂还具有超顺磁性,在外加磁场作用下可快速进行分离,不经任何处理即可循环使用.磁性纳米催化剂重复催化对氯苯甲酰和苯硼酸的 Suzuki 反应 6 次后,活性未见明显损失.进一步研究表明,由于催化剂具有较高的传质速率,其催化活性比介孔硅负载钯催化剂 Pd/Meso-IPr 和 Pd/C 活性都要高出很多.

除采用氮杂环卡宾和树状大分子对 SiO_2 包覆的磁性纳米粒子进行处理外,目前亦有学者采用杂环胺替代树状分子和氮杂环卡宾对 SiO_2 包覆的磁性纳米粒子进行处理以制备高效磁性纳米催化剂.这主要是考虑到与氮杂环卡宾等相比,氮杂环胺不仅合成容易,同时亦是钯的高效配体.如 Gao 等^[49]利用叠氮与炔基之间的“点击”反应,将叠氮功能化的 $\text{Pd}@\text{SiO}_2$ 的磁性纳米粒子与炔基功能化的二吡啶基甲醇连接起来,然后利用吡啶与 Pd 之间的配位作用,制备出 $\text{Pd}@\text{SiO}_2$ 负载钯磁性纳米催化剂(图 14),并采用溴苯与苯硼酸的 Suzuki 反应评价了该催化剂的催化活性.研究表明,磁性纳米粒子负载钯催化剂能很好地催化芳基硼酸与芳基溴之间的 Suzuki 反应,合成含有取代基的联苯型芳香化合物的产率范围在 $85\%\sim 99\%$ 之间.此外,该类催化剂具有较强的超顺磁性,在外加磁场作用下非常容易回收,循环实

验表明该磁性纳米催化剂具有较好的重复使用性能,催化剂重复使用多次后,活性未见明显下降.

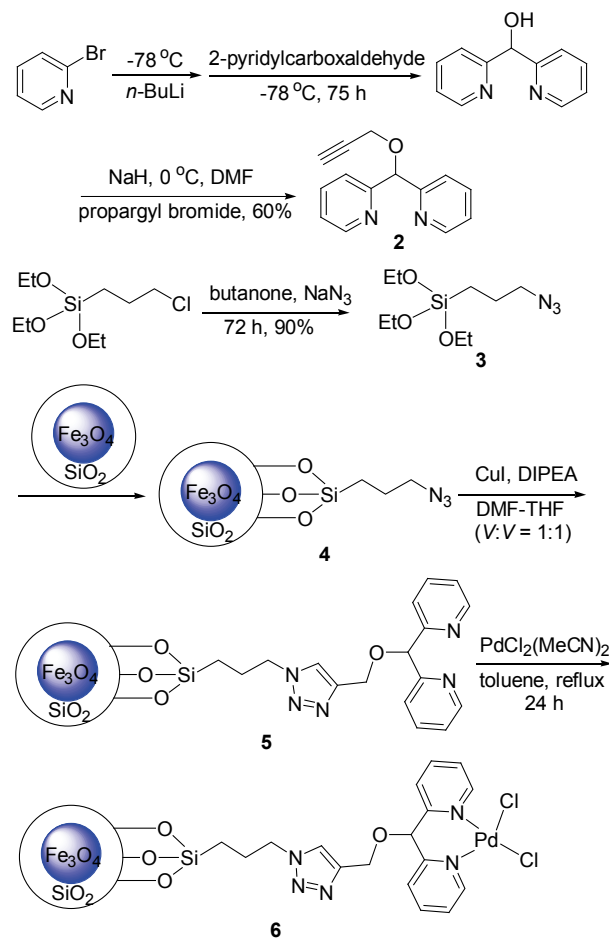


图 14 磁性纳米粒子负载双(2-吡啶)钯络合物的制备
Figure 14 Preparation of magnetic nanoparticles-supported di(2-pyridyl)methanol-Pd complex

近年来,磁性核壳介孔氧化硅作为一种新型功能材料,因其复合内核和壳层的功能独特的磁响应性、较大的比表面积、较低的毒性、孔道的发散性以及表面可化学修饰性等特点,已在磁性酸性催化、C—C 偶联反应、加氢催化和光催化等领域得到广泛的应用^[50].如沈斌等^[51]采用溶胶-凝胶法制备出介孔二氧化硅包裹四氧化三铁纳米复合颗粒,在其表面修饰巯基,并以此为载体通过 SCH_2 化学键嫁接长链的膦钯环络合物,利用透射电镜和傅立叶红外光谱等手段对磁性介孔催化剂进行了表征,通过 Heck 反应对催化剂的活性进行了评价.表征结果显示所制备的磁性纳米颗粒直径约为 150.0 nm ,比表面积为 $287.0\text{ m}^2/\text{g}$,且具有大小为 3.5 nm 呈不规则的孔道结构,催化剂呈超顺磁性.对于碘代苯与丙烯酸乙酯之间的 Heck 反应, 2.5 h 后碘代苯的转化率可达到 99.0% ,催化剂在重复使用 6 次后能保持很高的催化活性(碘代苯转化率为 95.0%).催化剂可稳定分散于

反应体系中,并可在外磁场作用下快速与反应体系分离。

3.2 碳修饰的磁性纳米粒子负载钯催化剂

碳修饰的磁性纳米粒子由于具有较大的比表面积,对贵金属钯具有较好的吸附作用而常用作催化剂载体负载钯纳米粒子。如沈彬等^[52]就以水热法合成的碳包埋磁性纳米复合颗粒 C/(Au@Fe)为载体制备了一种纳米钯催化剂,并评价了催化剂对 Heck 反应的催化活性。结果表明,对于碘代苯与丙烯酸之间的 Heck 反应,在乙酸钠或三乙胺碱性条件下反应 4 h,碘代苯转化率可达 95%以上。催化剂重复使用 10 次后仍可保持很高的催化活性(碘代苯转化率 88%)。对于其它不同反应底物之间的 Heck 反应,催化剂同样显示有较高的催化活性。催化剂可稳定分散于反应体系中,并可在外磁场作用下快速与反应体系分离。Tang 等^[53]亦制备了一种粒径范围在 10~30 nm 的碳包埋的铁-镍磁性纳米粒子,并以之为载体制备了一种碳包埋的磁性纳米粒负载钯催化剂。硝基苯的加氢催化实验表明在相同的反应条件下,碳包埋的磁性纳米粒子钯催化剂比普通的 Pd/C 具有更强的催化活性。进一步研究表明,导致碳包埋的磁性纳米粒子钯具有高催化活性的原因主要是因为钯在磁性碳纳米粒子表面的高分散性以及较快的传质速率所致。徐玲等^[54]亦以多元醇法制备的单分散 Fe₃O₄ 纳米粒子修饰多壁碳纳米管(MVNT)的磁性复合材料为载体制备了一种磁性纳米催化剂 Pd/Fe₃O₄-MCNT,并以肉桂醛加氢为探针反应研究了 Pd/Fe₃O₄-MCNT 的催化性能,结果表明该催化剂表现出良好的催化加氢性能,在外加磁场下催化剂能与液相反应体系高效分离,循环使用 4 次后,催化性能没有明显下降,显示了良好的循环利用性能。

必须指出的是,由于碳修饰的磁性纳米粒子与活性钯之间的作用力大都采用物理吸附作用,因此其作用力往往比较弱,在一定程度上会影响其活性和重复使用性能,对碳修饰的磁性纳米粒子进行修饰引入功能基团虽可提高载体与钯纳米粒子之间的作用力,但功能基团的引入往往又会破坏碳修饰的磁性纳米粒子之间的机械稳定性。而杂原子掺杂碳纳米管,特别是氮原子,不需进一步修饰即可增强催化剂和载体间的作用力。如 Jang 等^[55]就采用铁掺杂的聚吡咯纳米粒子作为碳的前躯体,与 Pd(NO₃)₂ 进行络合得到了一种氮配位的磁性碳纳米粒子负载钯催化剂 Pd/N-MCNPS。催化实验表明, Pd/N-MCNPS 在 80~120 °C 下,反应 3 h 可高效催化卤代物与苯乙烯、芳基硼酸和苯乙炔的 Heck, Suzuki 和 Sonogashira 反应,产物产率分别为 97.6%, 94.2% 和 91.2%。而普通市售的 Pd/C 催化剂催化的碘苯与苯乙烯的 Heck 反应在相同的条件下即使反应 24 h 后,产物产

率仅为 53%。Pd/N-MCNPS 还具有较好的重复使用性能,催化剂反复使用多次后活性没有下降。进一步实验表明导致 Pd/N-MCNPS 具有较好的催化活性和重复使用性能主要是因为该催化剂具有纳米结构以及氮与钯之间发生了较强的配位所致。

3.3 羟基磷灰石包埋的磁性纳米粒子负载钯催化剂

除以上无机纳米材料外,羟基磷灰石(HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)因为结构的稳定性对于高性能非均相催化剂亦是很有用的载体。如 2007 年 Kaneda 等^[56]以羟基磷灰石(HAP)包埋的 γ-Fe₂O₃ 为载体制备了一种新型的磁性纳米催化剂 Pd^{II}HAP-γ-Fe₂O₃,以氯苯的脱氯反应评价了 Pd^{II}HAP-γ-Fe₂O₃ 的催化活性(图 15)。在优化的实验条件下 Pd^{II}HAP-γ-Fe₂O₃ 可高效催化氯苯及其衍生物的脱氯反应,产物产率大于 95%。此外 Pd^{II}HAP-γ-Fe₂O₃ 还具有超顺磁性,可在外加磁场作用下快速从反应体系中进行分离,催化剂重复使用 3 次后,产物产率仍大于 99%。

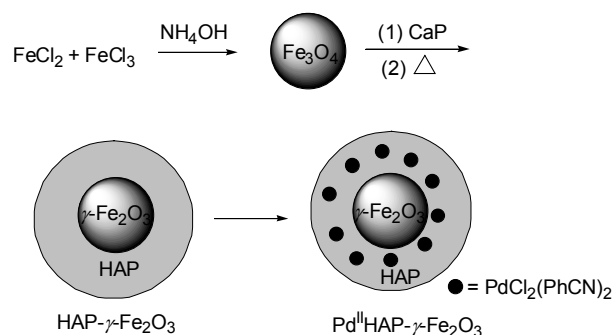


图 15 Pd^{II}HAP-γ-Fe₂O₃ 合成
Figure 15 Synthesis of Pd^{II}HAP-γ-Fe₂O₃

4 有机高分子修饰的磁性纳米粒子负载钯催化剂

采用有机高分子修饰磁性纳米粒子也是提高其耐酸性与稳定性的一种有效手段。根据有机高分子修饰的磁性纳米粒子的形状不同,又可分为磁性高分子微球和聚合物磁性纳米管两种。

4.1 磁性高分子微球负载钯催化剂

磁性高分子微球是指将磁性无机纳米粒子(铁或铁的氧化物)与有机高分子相结合形成的具有高分子微球的众多特性和磁响应性的复合微球,它不但能通过共聚或表面改性等方法使其表面带有特殊功能基团(如 OH, COOH, CHO, NH₂ 和 SH 等),同时还能在外加磁场作用下迅速方便分离,因此在医学、分子生物学、生物化学等领域均具有广泛的应用前景^[57~59]。与普通 Fe₃O₄ 等无机磁性纳米粒子相比,有机高分子修饰的磁性纳米粒子还具有以下特点:(1)聚合物分子链的空间立体效应能

有效提高 Fe_3O_4 的分散程度,在很大程度上可阻止其发生团聚;(2)聚合物表面通常还可带有环氧基、氯甲基等功能性基团,非常容易与钯的高效配体如卡宾、膦基和胺基等进行化学反应,可进一步增强磁性纳米微球与钯的作用力。因此,近年来,研究人员更多目光集中在以磁性高分子微球为载体的研究上。

目前用于负载钯催化剂的载体的磁性高分子微球的制备方法主要有层层自组装法和聚合法两种。所谓聚合法是指在磁性纳米粒子和单体存在下,加入引发剂和稳定剂等进行聚合反应,得到内部包含有磁性微粒的高分子微球。目前多采用乳液聚合法和无皂乳液聚合技术制备用于负载钯的磁性高分子微球。如 Gao 等^[60]以微乳液聚合法制备了核-壳型的磁性纳米复合微球,经 1-甲基咪唑修饰后得到了磁性纳米复合微球负载的 *N*-甲基咪唑鎓盐,用碳酸钠去质子化再与金属钯络合即得到磁性纳米复合微球负载的卡宾/Pd 催化剂(图 16)。催化剂可较好的催化芳基卤代物与苯硼酸的 Suzuki 反应,产物平均分离产率为 82%。该催化剂具有超顺磁性,在外磁场作用下可快速与反应体系分离进行下一步循环使用。催化剂重复使用 5 次后,活性基本不变。进一步实验还表明磁性纳米钯催化剂的催化性能要比传统的氯甲基化的聚苯乙烯树脂负载纳米钯的催化活性要高很多。

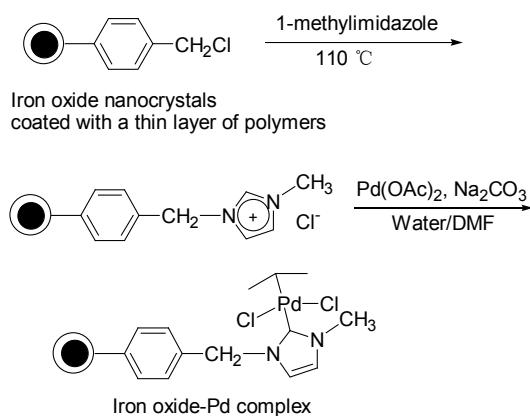


图 16 氧化铁纳米颗粒负载氮杂环卡宾钯络合物制备过程示意图

Figure 16 Schematic representation of the preparation of iron oxide nanoparticle-supported Pd-NHC complexes

为进一步提高催化剂的催化活性,Heuze 等^[61]还以法国 Adembads 公司生产的一种牌号为“Carboxyl-Adembads”的磁性高分子微球为载体,以树形膦为配体制备了一种磁性纳米复合微球负载树形膦钯催化剂(图 17)。在优化实验条件下,该催化剂可高效催化碘苯和溴苯与芳基硼酸的 Suzuki 反应(转化率最高可达 100%),磁性纳米催化剂对反应活性较低的氯苯与芳基硼酸的 Suzuki 反应,亦具有中等催化活性(转化率可达

79%)。催化剂重复使用实验表明,对碘苯与芳基硼酸的 Suzuki 反应,磁性纳米催化剂重复使用 25 次后,活性几乎没有任何下降。究其原因,可能是由于树形膦配体与钯之间发生了较强的相互作用的缘故。

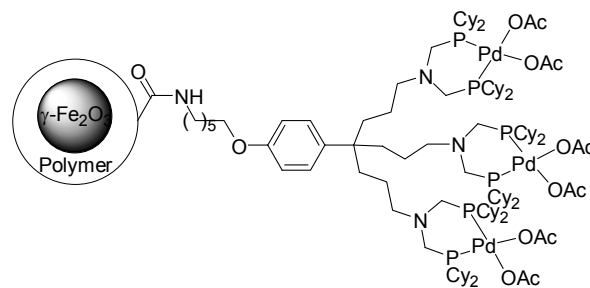


图 17 氧化铁纳米颗粒负载氮杂环卡宾钯络合物制备过程示意图

Figure 17 Schematic representation of the preparation of iron oxide nanoparticle-supported Pd-NHC complexes

总体来看,与二氧化硅修饰的磁性纳米粒子等载体相比,目前关于聚合法制备的磁性纳米复合微球为载体合成负载型钯催化剂的报道并不多见,究其原因,主要是因为现有聚合技术制备的磁性复合微球的磁含量大都较低,相应的磁响应性不高,且在制备过程中大都使用表面活性剂和乳化剂等物质,制得的磁性复合微球的表面洁净度不是很好,所有这些问题都极大地限制了磁性纳米复合微球作为催化剂载体的使用。为解决上述问题,2010 年 Yuan 等^[62]报道了无皂乳液聚合技术制备的环氧基磁性纳米复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-AA-MMA})$ 为载体的催化剂制备。他们以一定比例的丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为共聚单体,并以其为载体制备了一种磁性纳米催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-AA-MMA})\text{-Pd}(0)$ 。表征结果显示催化剂具有较好的球形结构,平均粒径约 500 nm,比饱和磁化强度为 $8.26 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,具有较好的磁响应性。与 Gao 和 Heuze 等制备的磁性纳米催化剂相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-AA-MMA})\text{-Pd}(0)$ 不仅具有较高的催化活性和重复使用性能,同时由于制备过程中,不需添加任何乳化剂,因此催化剂表面非常洁净。

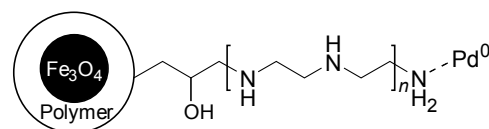


图 18 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-AA-MMA})\text{-Pd}(0)$ 的示意图

Figure 18 Scheme of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-AA-MMA})\text{-Pd}(0)$

层层自组装(layer-layer self-assembly, LBL)是 20 世纪 90 年代快速发展起来的一种简易、多功能的表面修饰方法。LBL 技术可形成纳米级聚合物层状有序结构。

如 Lee 等^[63]就采用 LBL 技术制备了一种聚电解质包裹的聚丙烯酸修饰的 CoFe_2O_4 磁性纳米粒子负载钯催化剂 $\text{MNP@PAA}[\text{PEI-Pd(0)/PAA}]_n$, 并以不饱和醇的加氢反应研究了 $\text{MNP@PAA}[\text{PEI-Pd(0)/PAA}]_n$ 的自组装层数 n 对催化活性的影响. 实验表明随着磁性纳米催化剂自组装层数 n 的增加, 催化剂的 TOF 值将不断减小, 其原因可能为聚合物膜限制了底物分子向钯纳米粒子活性点的扩散速率. 进一步 Lee 等还对自组装层数 n 为 1 的磁性纳米催化剂 $\text{MNP@PAA}[\text{PEI-Pd(0)/PAA}]_1$ 的催化活性和重复使用性能进行了研究. 结果表明 $\text{MNP@PAA}[\text{PEI-Pd(0)/PAA}]_1$ 对于丙烯醇的加氢反应不仅具有较高的催化活性, 同时还具有较好的重复使用性能(催化剂重复使用 10 次后, 活性未见明显损失).

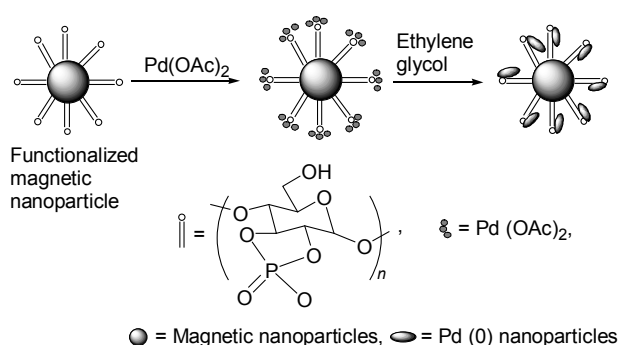


图 19 磁性纳米粒子负载膦钯络合物的制备

Figure 19 Synthesis of magnetic nanoparticles supported phosphine palladium complex

此外, Zhu 等^[64]还以天然高分子淀粉修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子为载体制备了一种膦配位的磁性纳米粒子负载钯催化剂(图 19). 该磁性纳米催化剂能较好地催化溴苯和苯硼酸的 Suzuki 反应(产物产率为 83%), 催化剂使用 3 次后, 活性未见明显损失. 此外该磁性纳米催化剂在较温和的反应条件下还能较好地催化活性较低的溴苯与苯乙烯的 Heck 反应(产率为 56%), 催化剂使用 5 次后, 活性没有任何下降, 钯几乎没有发生浸出. 进一步对膦配位的磁性纳米催化剂的催化机理研究表明, 真正起催化作用的是负载在磁性纳米粒子表面的钯, 而非溶解在反应溶剂中的纳米粒子钯.

4.2 聚合物纳米管修饰的磁性纳米粒子负载钯催化剂

聚合物纳米管作为纳米管研究的一个重要分支, 以其独特的结构和优异的电学、磁学、光学等性能, 在微电子学、医药学等领域有着诱人的应用前景和巨大的潜在应用价值. 近年来, 随着催化技术的不断发展, 亦有学者提出采用聚合物纳米管为载体负载贵金属催化有机合成反应, 但该催化体系亦存在分离较为困难的问题, 采用磁性聚合物纳米管为载体负载钯催化剂则可较

好的解决上述问题.

Jang 等^[65]首次报导了磁性功能聚合物纳米管为载体负载钯催化 Heck 反应的研究. 他们首先采用气相沉积聚合(VDP)制备了磁性聚合物纳米管, 用钯盐与其表面的羧基进行络合后经 H_2 还原即得到磁性功能聚合物纳米管为载体负载钯催化剂 Pd/MCPPy NT . 表征结果表明 Pd/MCPPy NT 直径约为 100 nm, 壁厚 10~20 nm, 比饱和磁化强度为 $6.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有超顺磁性, 钯纳米粒子在磁性功能聚合物纳米管表面分散较为均匀. Pd/MCPPy NT 在较温和的实验条件下即可高效催化芳基碘与丙烯酸丁酯和苯乙烯的 Heck 反应(GC 产率大于 97%), 且芳基碘上的吸电子基团和供电子基团对产物产率影响不是很大. 此外, 磁性纳米催化剂 Pd/MCPPy NT 对于未活化的芳基碘的 Heck 反应具有非常好的重复使用性能, 催化剂重复使用 10 次后, 产物产率几乎没有任何下降, 催化剂的形貌也几乎没有任何变化.

5 结论与展望

本文从普通负载型钯催化剂存在的传质速度慢、催化活性以及选择性低等问题出发, 主要综述了磁性纳米粒子负载钯催化剂在有机反应中的应用, 比较了各类磁性纳米粒子为载体制备的磁性纳米钯催化剂的发展状况和使用情况. 通过上述介绍可以发现, 使用磁性纳米粒子负载钯催化剂促进有机反应是近年来的研究热点, 在继续探索高性能催化剂在有机合成反应中的应用将会是一个备受关注的领域. 同时我们认为未来将会有越来越多的研究兴趣集中在磁性纳米粒子结合有机高效配体以调控和促进有机合成化学反应.

References

- [1] Wang, Z.-T.; Zhang, Y.-S.; Wang, S.-C.; Xia, D.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 27, 143 (in Chinese). (王宗廷, 张云山, 王书超, 夏道宏, 有机化学, **2007**, 27, 143.)
- [2] Zhou, S.-L.; Xu, L.-W.; Xia, C.-G.; Li, J.-W.; Li, F.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, 24, 1501 (in Chinese). (周少林, 徐利文, 夏春谷, 李经纬, 李福伟, 有机化学, **2004**, 24, 1501.)
- [3] Molnar, A. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2251.
- [4] Polshettiwar, V.; Luque, R.; Fihri, A.; Zhu, H. B.; Bouhrara, M.; Basset, J. M. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3036.
- [5] Heck, R. F. *Org. React.* **1982**, 27, 345.
- [6] Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 133.
- [7] Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2945.
- [8] Cai, M. Z.; Sha, J. C. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1691.
- [9] Yao, C. F.; Li, H. G.; Wu, H. H. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1099.
- [10] Jonathan, D. W.; Stephanie, M. Q.; Kevin, M. E. *J. Catal.* **2007**, 252, 97.
- [11] Yuan, D. Z.; Zhang, Q. Y.; Dou, J. B. *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21, 1062.
- [12] John, M. R.; Christopher, W. J. *J. Catal.* **2007**, 251, 80.
- [13] Shylesh, S.; Schunemann, V.; Thiel, W. R. *Angew. Chem., Int. Ed.*

- 2010, 49, 3428.
- [14] Teunissen, W.; Groot, F. M. F.; Geus, J. J. *Catal.* **2001**, 204, 169.
- [15] Liu, J. M.; Peng, X. G.; Sun, W.; Zhao, Y. W.; Xia, C. G. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3933.
- [16] Laska, U.; Frost, C. G.; Price, G. J.; Plucinski, P.-K. *J. Catal.* **2009**, 268, 318.
- [17] Liu, S.-Y.; Wu, J.-S.; Jiang, H.-Z.; Jin, Z.-N.; Jiang, X.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 1587 (in Chinese).
(刘诗咏, 吴家守, 蒋华江, 金正能, 姜玄珍, 有机化学, **2009**, 29, 1587.)
- [18] Jang, Y. J.; Chung J. Y.; Kim, S. Y.; Jun, W. J.; Kim, B.-H.; Lee, D.-W.; Kim, B.-M.; Hyeon, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2512.
- [19] Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schuth, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 1222.
- [20] Wang, Z. F.; Shen, B.; Zou, A. H.; He, N. G. *Chem. Eng. J.* **2005**, 113, 27.
- [21] Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4101.
- [22] Kantchev, E. A. B.; Peh, G.-R.; Zhang, C.; Ying, J. Y. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3949.
- [23] Stevens, P. D.; Li, G. F.; Fan, J. D.; Yen, M.; Gao, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 4435.
- [24] Zheng, Y.; Steven, P. D.; Gao, Y. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 537.
- [25] Lancaster, N. L.; Liopis-Mestre, V. *Chem. Commun.* **2003**, 2812.
- [26] Yang, Y.; Deng, C.; Yuan, Y. *J. Catal.* **2005**, 232, 108.
- [27] Jung, J. Y.; Kim, J. B.; Taher, A.; Jin, M. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30, 3082.
- [28] Taher, A.; Kim, J. B.; Jung, J. Y.; Ahn, W. S.; Jin, M. J. *Synlett* **2009**, 2477.
- [29] Phan, N. T. S.; Le, H. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 334, 130.
- [30] (a) Tao, B.; Boykin, D. W. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4330
(b) Tao, B.; Boykin, D. W. *Tetrahedron. Lett.* **2003**, 44, 7993
- [31] (a) Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1419.
(b) Baruwati, B.; Guin, D.; Manorama, S. V. *Org. Lett.* **2007**, 9, 5377.
- [32] Polshettiwar, V.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. *Chem. Commun.* **2008**, 6318.
- [33] Zhang, Y. Q.; Wei, X. W.; Yu, R. *Catal. Lett.* **2010**, 135, 256.
- [34] Zhang, F. W.; Jin, J.; Zhong, X.; Li, S. W.; Niu, J. R.; Li, R.; Ma, J. T. *Green Chem.* **2011**, 13, 1238.
- [35] Ma, M. L.; Zhang, Q. Y.; Yin, D. Z. *Catal. Commun.* **2012**, 17, 168.
- [36] Wang, Z.-F.; Yang, W.; He, N.-Y. *Prog. Chem.* **2009**, 21, 2053 (in Chinese).
(王志飞, 杨雯, 何农跃, 化学进展, **2009**, 21, 2053.)
- [37] Liu, Y.-H.; Zhou, L.-C.; Hui, X.-P.; Zhao, G. H.; Li, Y. H. *Prog. Chem.* **2012**, 24, 133 (in Chinese).
(刘艳红, 周林成, 惠新平, 赵光辉, 李彦锋, 化学进展, **2012**, 24, 133.)
- [38] Caruso, F.; Spasova, M.; Sussha, A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 109.
- [39] Yi, D. K.; Lee, S. S.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2459.
- [40] Nangoi, I. M.; Kiyohara, P. K.; Rossi, L. M. *Appl. Catal., B* **2010**, 100, 42.
- [41] Rossi, L. M.; Silva, F. P.; Vono, L. L. R.; Kiyohara, P. K.; Duarte, E. L.; Itri, R.; Landers, R.; Machado, G. *Green Chem.* **2007**, 9, 379.
- [42] Wang, Z. F.; Xiao, P. F.; Shen, B.; He, N. Y. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2006**, 276, 116.
- [43] Shylesh, S.; Wang, L.; Thiel, W. R. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 425.
- [44] Costa, M. J. S.; Kiyohara, P. K.; Monteiro, A. L.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Rossi, L. M. *J. Catal.* **2010**, 276, 382.
- [45] Jin, M. J.; Lee, D. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 1119.
- [46] Xie, Y.-X.; Li, J.-H.; Yin, D.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 1155 (in Chinese).
(谢叶香, 李金恒, 尹笃林, 有机化学, **2006**, 26, 1155.)
- [47] Jang, Y. J.; Jiang, J. H.; Gao, Q. M.; Ruan, M. L.; Yu, H. M.; Qi, L. *J. Nanotechnology* **2008**, 19, 075714.
- [48] Yang, H. Q.; Wang, Y. W.; Qin, Y.; Chong, Y. Z.; Yang, Q. Z.; Li, G.; Zhang, L.; Li, W. *Green Chem.* **2011**, 13, 1352.
- [49] Lv, G.; Mai, W. P.; Jin, R. Z.; Gao, L. X. *Synlett* **2008**, 141.
- [50] Fu, Q.-T.; He, T.-T.; Yu, L.-Q.; L, Y.-J.; Chai, Y.-M.; Liu, C.-G. *Prog. Chem.* **2010**, 22, 1116 (in Chinese).
(付庆涛, 和婷婷, 于廉清, 刘勇军, 柴永明, 刘晨光, 化学进展, **2010**, 22, 1116.)
- [51] Shen, B.; Wang, Y.-A.; Wang, Z.-F.; Zhang, L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, 26, 1860 (in Chinese).
(沈彬, 王永安, 王志飞, 张玲, 物理化学学报, **2010**, 26, 1860.)
- [52] Shen, B.; Li, Y.; Wang, Z.-F.; He, N.-Y. *Chin. J. Catal.* **2007**, 28, 509 (in Chinese).
(沈彬, 李游, 王志飞, 何农越, 催化学报, **2007**, 28, 509.)
- [53] Tang, S. C.; Caps, V.; Paraskevas, I.; Chadwick, D.; Thomspett, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 5645.
- [54] Xu, L.; Shen, X.-X.; Xiao, Q.; Zhong, Y.-J.; Ye, S.-F.; Ye, X.-N.; Zhu, W.-D. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, 27, 1956 (in Chinese).
(徐玲, 沈晓旭, 肖强, 钟依均, 叶素芳, 叶向荣, 朱伟东, 物理化学学报, **2011**, 27, 1956.)
- [55] Yoon, H.; Ko, S.; Jang, J. *Chem. Commun.* **2007**, 1468.
- [56] Hara, T.; Kaneta, T.; Mori, K.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Ebittani; Kaneda, K. *Green Chem.* **2007**, 9, 1246.
- [57] Zhang, H. P.; Zhang, Q. Y.; Zhang, B. L.; Guo, F. G. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, 321, 3921.
- [58] Zhang, Q. Y.; Zhang, H. P.; Xie, G. Zhang, J. P. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 1, 140.
- [59] Guo, F. G.; Zhang, Q. Y.; Zhang, B. L. *Polymer* **2009**, 50, 1887.
- [60] Stevens, P. D.; Fan, J. D.; Gardimalla, H. M. R.; Yen, M.; Gao, Y. *Org. Lett.* **2005**, 7, 2085.
- [61] Amorin, D. R.; Wang, X.; Gaboyard, M.; Clerac, R.; Nlate, S.; Heuze, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12636.
- [62] Yuan, D. Z.; Zhang, Q. Y.; Dou, J. B. *Catal. Commun.* **2010**, 11, 606.
- [63] Wang, Y. H.; Lee, J. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 263, 163.
- [64] Zhu, Y. H.; Ship, C. P.; Emi, A.; Su, Z. S.; Monalisa; Richard, A.-K. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1917.
- [65] Ko, S.; Jang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 7564.

(Li, L.)