

现场生成的金属纳米团簇催化的研究进展

张金羽^{†,a} 刘天芬^{†,b} 王 乐^{*,a} 王晓明^{*,b}^(a) 上海工程技术大学化学化工学院 上海 201620)^(b) 中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 在一个金属催化体系中, 不论催化剂前体是金属盐、金属络合物或纳米粒子, 在反应过程中都可能现场发生转变成单核络合物、多核团簇和纳米粒子等。综述了在一些代表性的金属催化的合成方法学中现场生成的纳米团簇粒子为催化活性物种的例子, 并讨论纳米团簇粒子的形成、表征以及其催化作用。

关键词 现场生成; 金属纳米团簇; 催化方法学; 过渡金属催化

Recent Process in the *in situ* Generated Metal Nanocluster CatalysisZhang, Jinyu^{†,a} Liu, Tianfen^{†,b} Wang, Le^{*,a} Wang, Xiaoming^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)^(b) Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract In transition metal catalyzed reactions using simple metal salts, metal complexes, or nanoparticles as catalyst precursors, the metal sources may transfer to other species *in situ*, such as mono metal species, metal clusters and nanoparticles. Herein, the representative examples of the *in situ* generated metal nanoclusters as the catalytically active species in synthetic methodologies are reviewed, including their *in situ* formation, characterization and effect in catalysis.

Keywords *in situ* generation; metal nanoclusters; catalytic methodology; transition-metal catalysis

催化作为一门面向重大能源、资源和环境问题的学科, 有极其重要应用背景和前景, 在化学科学研究和化工生产中扮演着无可替代的角色^[1]。随着人们对资源、能源和环境问题日益关切以及对可持续生产过程的迫切需求, 发展新的催化剂、研究催化剂的结构和性能之间的关系, 已经成为催化领域极为重要的研究课题。迄今为止, 多相、均相和仿生催化等各领域已经取得了长足的发展。而仿生、均相和多相催化的研究成果的融合, 并与金属有机化学、合成化学、表面化学等领域的技术和策略相结合, 将为催化科学的发展提供新的动力和源泉。

在均相金属催化反应中, 催化剂通常依赖于贵金属和有机配体形成的金属有机络合物, 其催化反应发生在单个金属中心上(图 1a)。然而, 在一些均相金属催化的反应中(尤其是在无配体条件下), 人们已经发现, 金属之间可能会发生簇集, 形成双核/多核的金属络合物, 或者进一步生成金属团簇和纳米粒子^[2]。因而催化反应的

真实活性物种可能是单核络合物、双核络合物、多核金属团簇或是金属纳米粒子(图 1b)。例如, 在钯催化 C—C 键偶联的催化体系中, 反应物、配体或者溶剂都有可能还原金属离子, 促使单核的金属离子簇集成几个原子组成的团簇, 甚至几十个原子组成的纳米粒子。同时预制备好的金属纳米粒子在反应条件下也可能解离为团簇或者单核物种(图 1c)^[2]。因此, 单核的钯络合物、钯团簇和钯纳米粒子之间是可以相互演变的。这种溶液中的金属物种的演化行为和多相催化中金属粒子的变化有相似之处。

认识均相金属催化反应中的真实活性催化物种, 对于理解反应机理、调控反应效率、控制选择性以及开发新型高效的催化体系具有重要的意义。尽管亚纳米尺度的负载型催化剂(包括单原子催化剂和亚纳米团簇催化剂)^[3]和结构确定的团簇催化剂^[4]是近年来催化领域的研究热点, 然而在催化体系中现场生成的非负载的纳米团簇催化的研究和认识尚处于起步阶段。多核纳米团簇

* Corresponding authors. E-mail: wangle316@sues.edu.cn; xiaoming@sioc.ac.cn

Received March 31, 2022; revised May 4, 2022; published online May 17, 2022.

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

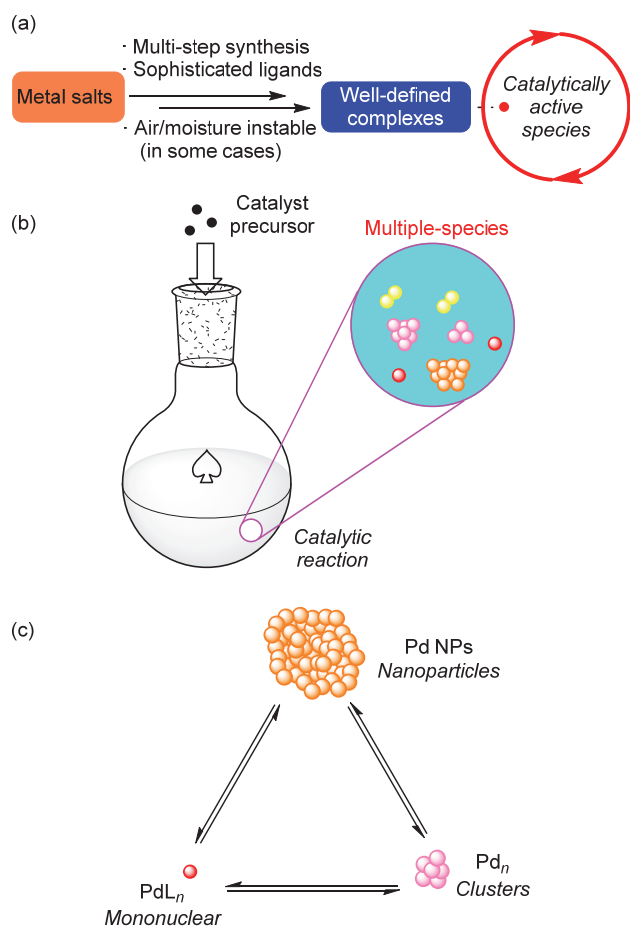


图1 均相金属催化体系中可能存在的金属物种
Figure 1 Possible metal species in homogeneous catalysis

中金属-金属之间的相互作用所造成的电子构造的变化(类似分子轨道的形式)和“尺寸效应”,可能使得这些物种具有特殊的催化性质^[3,4]. 本文将从均相金属催化合成方法学的角度,选取在催化反应中现场生成的纳米团簇为活性催化物种的代表性例子,对无载体的金属团簇或纳米粒子的现场产生、分析以及在合成方法学中的催化作用进行讨论.

1 现场生成的纳米团簇催化的氢化反应

芳烃的催化氢化是工业上非常重要的一个转化过程. 通常情况下,非均相催化剂催化苯环的氢化需要在 100 °C 以上和高于 5.06 MPa 氢气条件下发生. 早在 1977 年, Maitlis 和合作者^[5]报道了 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 为催化剂的芳烃和烯烃的氢化,在 50 °C 和 5.06 MPa 氢气压力下即可实现苯和取代苯的氢化. 之后关于该铑催化氢化体系的真实活性物种的研究,引起了人们极大的关注. 均相的单核铑物种、四核的铑团簇和铑纳米粒子等都被认为是可能的活性催化物种,并且与具体的反应条件紧密相关. 在最初的研究中, Maitlis 等通过光散射实验(light

scattering experiment),并未在反应体系中观察到金属粒子,因此该反应在当时被认为是均相单核金属铑催化的. 1984 年, Collman 等^[6]进一步发现,在 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 催化的芳烃的氢化还原中,存在 1~2 h 的诱导期,认为该反应具有与非均相催化相似的性质. 而对于更加温和条件下的烯烃氢化反应,作者认为,烯烃底物的氢化是由均相的铑催化剂催化的. 2005 年, Finke 和 Maitlis 等对 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 催化的苯的氢化进行了研究(50~100 °C, 5.05 MPa H_2). 反应动力学显示,反应存在明显的诱导期. 反应结束之后,将反应液过滤(0.2 μm 滤膜)后的滤液作为催化剂,反应迅速发生,没有经历一个诱导期. 而将黑色滤渣作为催化剂,反应并不能发生. 透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察由反应液所制备的样品,发现存在 1.9 nm 左右的 $\text{Rh}(0)_n$ 纳米粒子. 结合其他的一些实验,当时作者推测催化苯氢化反应的活性物种为铑纳米粒子. 2011 年, Linehan 和 Finke 等^[7]进一步研究了该体系,他们通过 X 射线吸收精细结构谱(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)、动力学以及定量动力学毒化实验,揭示了苯加氢真正的活性物种为一个或多个均相 Rh_4 簇,而不是纳米粒子(图 2). 除此之外,他们还对 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 催化的环己烯的氢化(22 °C, 374 kPa H_2)进行了深入地研究. 环己烯的氢化在相对温和的条件下进行,动力学显示反应过程不存在明显的诱导期,并且整个过程体系的颜色保持深红色,没有变黑,反应过程中也没有观察到金属沉淀. 结合其它一系列的表征,最终推测 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 催化的环己烯氢化的活性物种是均相的单核铑络合物.

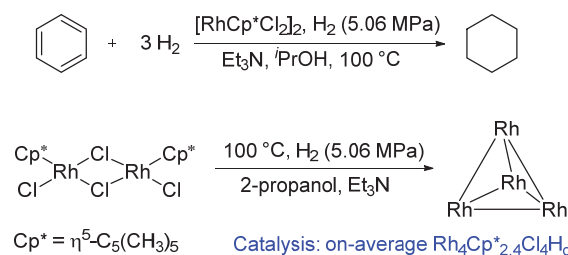


图2 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 为催化剂前体催化苯氢化反应
Figure 2 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ catalyzed hydrogenation of benzene

2019 年, Chirik 课题组^[8]报道了金属铑络合物 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{N-C})\text{H}]$ 催化 *N*-杂芳烃的氢化反应(图 3). 在 80 °C、0.4 或 3.6 MPa H_2 条件下使用 1~5 mol% $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{N-C})\text{H}]$ 催化剂可以高效催化 *N*-杂芳烃氢化,对于一些具有挑战性的取代吡啶衍生物(如 3-甲基吡啶)也同样能够高效氢化. 研究发现催化剂前体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{N-C})\text{H}]$ 在光照下或者加热下会先形成双核的铑络合物 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu_2, \eta^2\text{-bq})\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$, 随后

在氢气氛围下进一步转化为五核铑团簇 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{-Rh}_5\text{H}_7]$ 。作者通过核磁和单晶衍射确定了上述双核和五核铑团簇的结构。动力学研究表明,以吡啶为底物,用 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{N-C})\text{H}]$ 为预催化剂观察到约 3 h 诱导期,诱导期过后原料吡啶迅速反应,意味着催化剂前体转化为高活性的铑物种。Hg(0)存在的条件下反应显著被抑制,证明新产生的铑物种应该不是均相的单核络合物。使用双金属铑物种作为预催化剂的动力学研究同样观察到 3 h 诱导期,随后氢化反应迅速发生,与使用单核铑络合物的情况类似。而使用五核铑团簇 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_5\text{H}_7]$ 作为催化剂,在吡啶氢化中表现出更低的催化速率,在反应结束后通过核磁依旧能够观察到该五核铑团簇,而所回收的黑色固体也具有催化活性,但进一步低于五核铑团簇。因此作者推测,高活性催化物种是由单核的 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{N-C})\text{H}]$ 或双核的 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu_2, \eta^2\text{-bq})\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ 转化而来,且应该少于 5 个铑原子的多核团簇。

2005 年, Bertrand 课题组^[9]报道了基于环状(烷基)(氨基)卡宾(CAAC)配体的金属铑络合物的合成。2015 年,曾小明课题组^[10]将该络合物应用于芳香酮和取代苯酚的氢化中,选择性地还原苯环结构。之后, Glorius 课题组和曾小明课题组^[11]进一步将该 CAAC-Rh 催化剂应用于氟代苯、硅基取代的苯环、硼基取代的苯环以及杂环的氢化还原中(图 4)。

2018 年, Bullock 课题组^[12]研究了 CAAC-Rh 催化的二苯醚的氢化反应(图 5)。 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 与 *N*-杂环卡宾

配体(NHC)或者双 NHC 现场制备的催化剂在该反应中并没有活性。使用 CAAC 为配体时,反应能够给出苯环氢化的产物。作者制备了纯的 $[(\text{CAAC})\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$ 络合物,遗憾的是它在催化二苯醚的反应中没有任何催化活性。在 AgBF_4 为添加剂的条件下, $[(\text{CAAC})\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$ 能够催化二苯醚的氢化,但反应动力学显示,反应存在约 1 h 的诱导期,先生成苯基环己基醚中间体,再逐渐转化为二环己基醚。在诱导期结束的时候,体系中同时观察到黑色沉淀。反应结束之后,作者将反应液过滤得到黑色固体和滤液。将固体和滤液分别作为催化剂催化二苯醚的氢化,发现只有固体表现出催化活性,因此初步推测反应的活性催化物种是非均相的。进一步,通过毒化实验和 Rh K-edge XAFS 分析和红外实验等,作者认为 CAAC-Rh 纳米粒子最有可能是反应的催化活性物种,并且 CAAC 衍生物对纳米粒子的表面修饰对反应的高活性至关重要。2020 年, Glorius 课题组^[13]以分子筛或硅胶为添加剂条件下,对 CAAC-Rh 催化的取代苯环的氢化反应进行了深入的机理研究。他们通过汞毒化实验、过滤实验、回收实验、动力学实验(明显的诱导期)以及各类表面的表征技术,证明硅胶和 CAAC-Rh 络合物现场生成的纳米粒子,是反应的活性催化物种,并且也推测其表面的 CAAC 衍生物的修饰对于反应的选择性具有重要的影响。

烯烃氢化作为极为重要的一个有机转化过程,其反应通常依赖贵金属催化剂。由于铁具有储量丰富、环境友好、毒性低的优势,发展金属铁催化的氢化反应,具

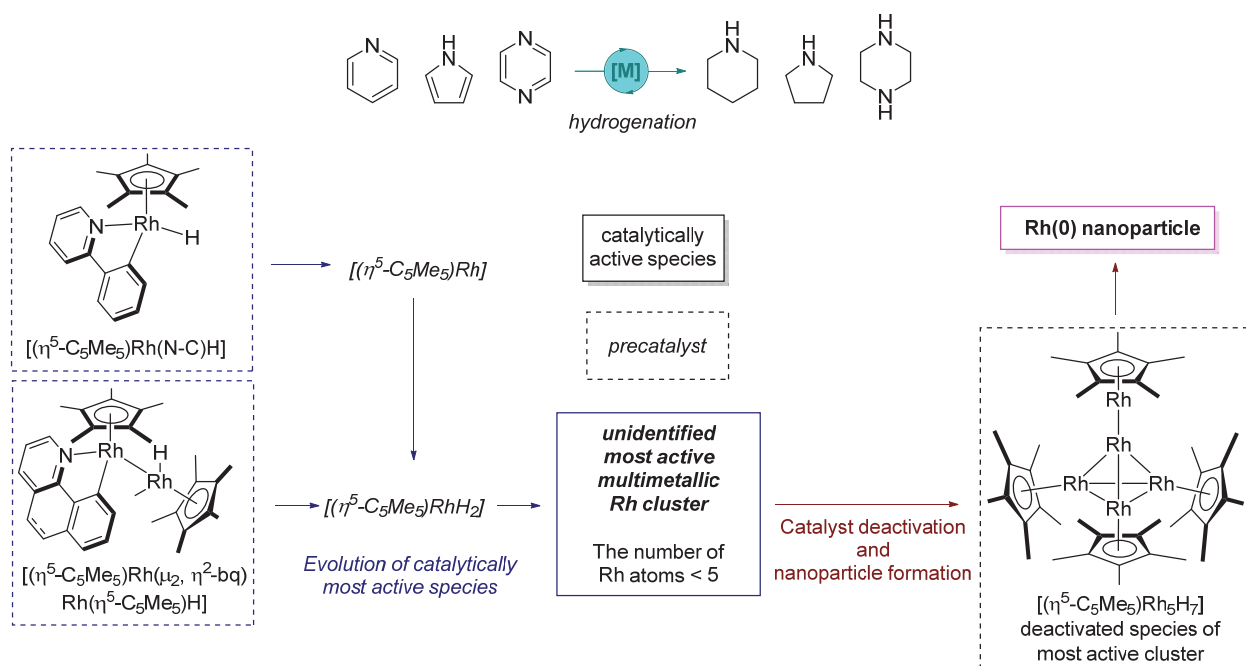


图 3 铑团簇催化 *N*-杂芳烃加氢反应

Figure 3 Rhodium clusters catalyzed the hydrogenation of *N*-heteroaromatic hydrocarbons

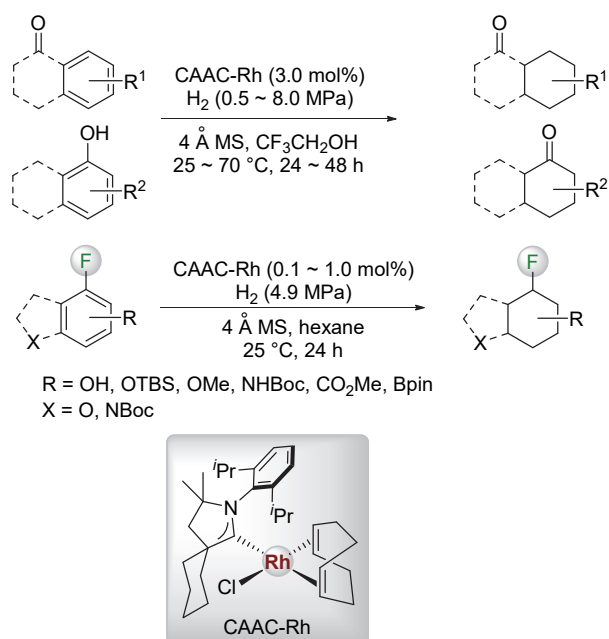


图4 CAAC-Rh 催化芳环加氢反应

Figure 4 CAAC-Rh catalyzed hydrogenation of aromatic rings

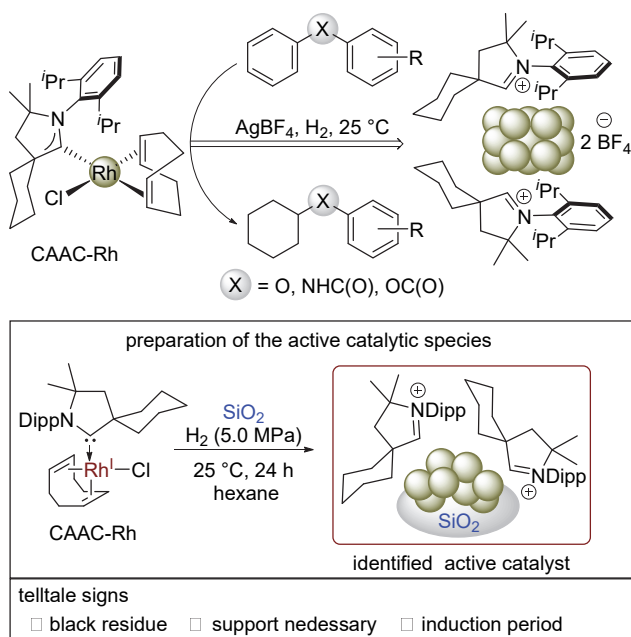


图5 芳环催化氢化反应中的铑纳米粒子

Figure 5 Formation of rhodium nanoparticles in the catalytic hydrogenation of aromatic rings

有重要的学术意义和应用价值。已报道的均相铁催化氢化反应通常需要膦配体或者含氮配体,并且氢气的压力较高。早在1978年就有工作报道,催化量的二价铁盐可以促进 LiAlH_4 或 NaBHET_3 对烯烃的还原。反应体系中被认为存在 Fe-H 物种。2015年, Wangelin 课题组^[14]使用 5 mol% FeCl_3 为催化剂, 5~10 mol% LiAlH_4 为活化试剂, 实现了常温和常压氢气下各种烯烃和炔烃的加氢反

应(图6)。在异丙烯基苯的催化氢化过程中加入过量的汞,对反应过程没有任何影响,说明反应并不是由非均相的 Fe 纳米粒子催化的。由于二苯并[a,c]环辛烯(dct)是一种刚性的桶状二烯烃,构象扭曲,二烯烃的内侧可以容纳分子络合物中的单个金属离子,常被用作定性的均相单金属中心催化剂的毒化试剂。当在反应过程中向催化体系添加催化剂 6 equiv. 的毒化试剂 dct, 反应被完全抑制。因此作者推测在反应开始阶段是由均相单核铁物种催化。在反应约 1 h 后,体系中能够明显观察到沉淀。在没有底物的情况下,动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)实验分析催化剂体系(5 mol% FeCl_3 - LiAlH_4 , THF, 室温)表明,催化剂在后期因催化剂老化形成 250~1500 nm 的纳米粒子,表现出较低的催化活性。进一步地,在 $-70\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{FeCl}_2(\text{tmeda})_2]$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine)和 LiAlH_4 反应可以生成深红色的多金属络合物 $[\text{Li}(\text{thf})_2\{\text{Fe}(\text{tmeda})_2(\text{AlH}_5)(\text{Al}_2\text{H}_9)\}]$ 。所得的深红色多金属络合物在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下并不能催化烯烃的氢化,而在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,该多金属络合物迅速分解放出氢气,生成的棕色顺磁性物种具有很好的催化氢化活性。这些结果说明多核的铁-铝-氢物种可能是形成具有催化活性的低价态铁物种的中间体。综合以上结果,作者最终推测,反应在起始阶段,催化的活性物种是均相的低价态的铁,在没有配体的情

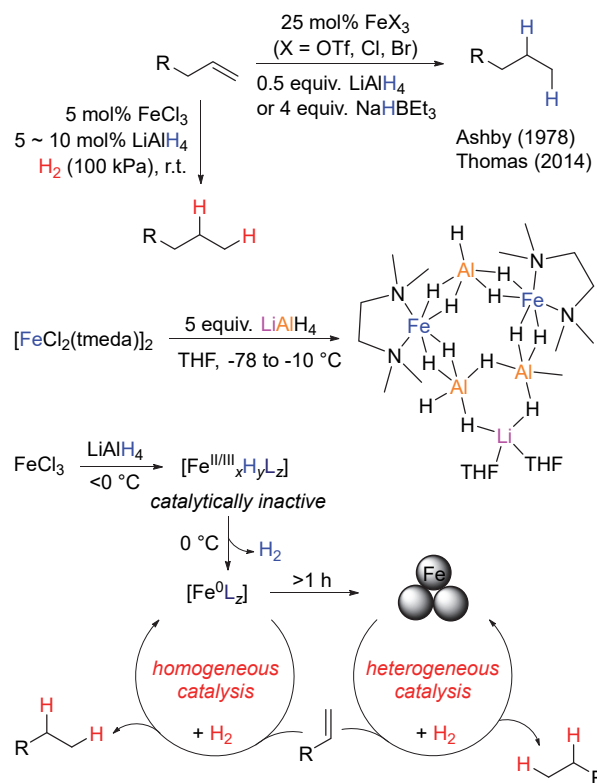


图6 铁催化烯烃和炔烃的加氢反应

Figure 6 Iron catalyzed hydrogenation of alkenes and alkynes

况下, 这些物种进一步簇集为活性相对较低的非均相铁粒子。

2017 年, Wangelin 课题组^[15]发现, 催化量的二价铁 $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 和 $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (Dibal-H) 组合, 可以在温和的反应条件下 (100~400 kPa H_2 , 20 °C) 高效地催化挑战性的三取代和四取代烯烃的氢化 (图 7)。动力学毒化实验表明, 使用 0.1 equiv. 的毒化试剂 PMe_3 (相对于 Fe 催化剂) 能明显抑制反应; 相反, 在反应体系中加入 4 equiv. 选择性均相催化剂毒化试剂二苯并[a,c]环辛四烯(dct, 相对于 Fe 催化剂) 没有显著影响, 只是发生竞争性氢化反应。因此, 作者推测反应可能由多核低价 Fe 催化剂催化的。 $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 与 Dibal-H 在甲苯和正己烷的混合溶剂或者纯正己烷中反应, 生成了低价的 Fe_4 , Fe_6 , Fe_7 团簇, 并通过单晶衍射确定了它们的结构, 同时分离的 Fe_4 簇在特定条件下也可以催化烯烃的氢化。尽管这些分离到的多核团簇在反应中的作用还不清楚, 但它们的发现和结构有助于理解铁团簇物种的形成。

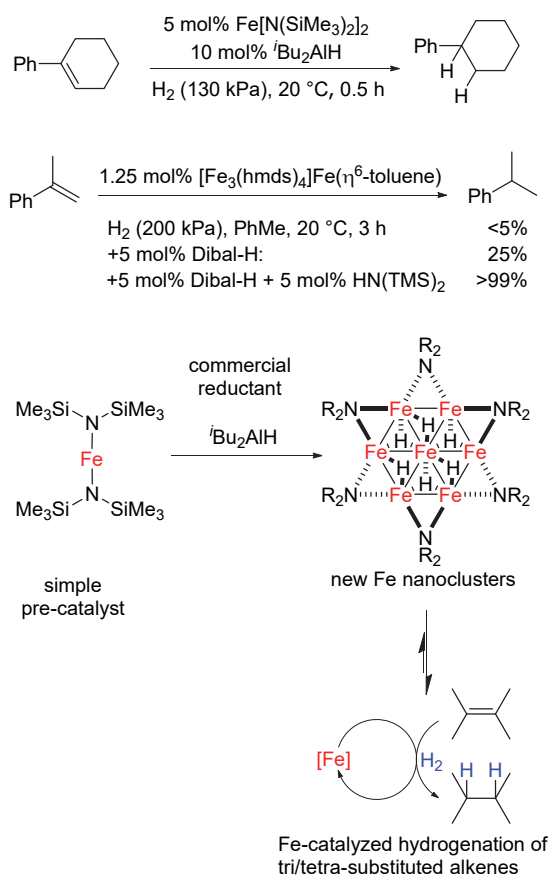


图 7 可溶性铁纳米团簇催化的烯烃氢化反应

Figure 7 Soluble iron clusters catalyzed hydrogenation of olefins

2018 年 Guan 课题组^[16]报道了钴催化腈类化合物的氢化反应 (图 8)。在有三齿配体和无配体两种情况下, 反

应体系分别形成了均相钴络合物催化剂和非均相的钴纳米粒子催化剂, 两个反应给出了完全不同的产物。具体在于, CoBr_2 和三齿配体 $i^i\text{PrPN}^i\text{P}$ 混合后加入 NaBHEt_3 形成均相催化体系, 主要催化苯甲腈加氢和缩合生成亚胺。在没有配体的情况下, CoBr_2 与 NaBHEt_3 反应立刻生成铁磁性的黑色固体, 可以高效高选择性地催化腈类化合物氢化还原生成伯胺。铁磁性的纳米粒子很容易实现回收和再利用, 表现出相似的催化效率, 但选择性明显降低。作者通过控制实验证明, 原位形成的纳米粒子包含一些 NaBr , 有利于反应选择性地生成伯胺。

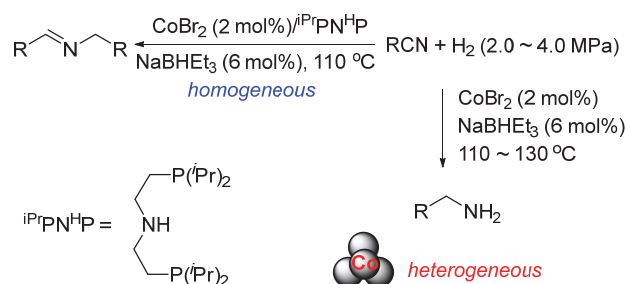


图 8 钴催化的选择性可控的腈基氢化反应

Figure 8 Cobalt-catalyzed controllable hydrogenation of nitriles

2018 年, Wangelin 和 Zweck 等^[17]发现, 在温和反应条件下 (3 mol% CoBr_2 , 0.2~1.0 MPa H_2 , 20~80 °C), 用 LiEt_3BH 还原 CoBr_2 形成 Co 纳米粒子催化剂, 可以实现烯烃、羰基、亚胺和杂芳烃氢化。该反应体系避免了复杂的配体、危险的还原剂、特殊的反应条件和复杂预催化剂的制备 (图 9)。在以 CoBr_2 为催化剂前体, LiBHEt_3 为活化试剂的情况下, 作者发现加料顺序明显影响催化反应的活性。将 CoBr_2 与 LiEt_3BH 先混合, 再加入烯烃底物, 所得的催化剂几乎没有活性并且伴随沉淀的生成。先加烯烃底物, 再依次加入 CoBr_2 和 LiEt_3BH , 所得的催化剂则具有很高的催化活性。这说明烯烃底物可能起到了稳定活性物种, 并防止其老化的作用。随后作者采用葱为添加剂, 在催化剂前体还原活化阶段稳定其空配位点, 从而阻止它们的簇集, 得到的催化剂溶液在室温下稳定保存几个小时, 依旧保持催化活性。动力学研究发现反应初期有明显的诱导期。使用 0.5 equiv. 的毒化试剂 $\text{P}(\text{OMe})_3$ (相对于 Co 催化剂) 能明显抑制反应; 相反, 在反应体系中加入 4 equiv. 选择性均相催化剂毒化试剂二苯并[a,c]环辛四烯(dct, 相对于 Co 催化剂) 影响产物生成速度, 但不会抑制反应, 原因可能在于在反应过程中发生竞争性氢化 dct 的反应。透射电子显微镜 (TEM) 和动态光散射 (DLS) 等进一步证实催化体系中存在钴纳米粒子。因此作者推测, 二价的钴盐在反应体系中被还原后逐渐簇集老化, 形成钴纳米粒子。

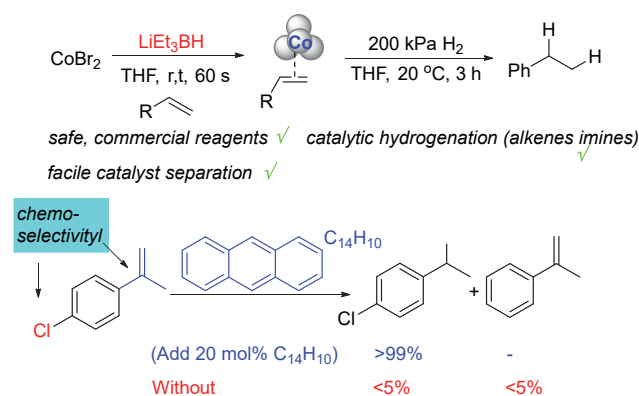


图9 钴纳米颗粒催化 C=C、C=O 和 C=N 键的加氢反应
Figure 9 Cobalt nanoparticles catalyzed hydrogenation of C=C, C=O and C=N bonds

2020 年, Wangelin 课题组^[18]使用 10 mol% 乙酰丙酮铬(III)作为催化剂前体, 30 mol% 二异丁基氢化铝为活化试剂, 在 200 kPa H₂ 和 30 °C 条件下实现了内式炔烃的顺式半氢化(图 10). 反应对于各种芳基炔烃和烷基炔烃, 包括带有卤素、酯和胺基官能团的底物都具有良好的立体选择性. 在没有配体和强还原性条件下, 高价的铬盐被还原为低价态的金属物种, 并且簇集成纳米粒子. 动力学研究发现, 在反应开始 30 min 后加入 0.5 equiv. 的毒化试剂 P(OMe)₃ 或者 PMe₃(相对于 Cr 催化剂), 反应速率明显降低, 但是不能完全抑制反应. 结合 X 射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)、透射电子显微镜(TEM)、能量色散 X 射线(energy dispersive X-ray)等, 作者推测二异丁基氢化铝可以还原乙酰丙酮铬(III)中的配体和铬盐, 同时活性的 Cr 物种在体系中可能是以均相物种和非均相物种同时存在, 并且可能在均相和非均相间达到平衡.

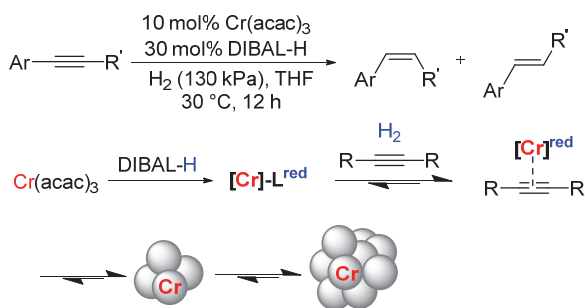


图10 铬催化炔烃的半氢化反应
Figure 10 Chromium-catalyzed semi-hydrogenation of alkynes

2 现场生成的纳米团簇催化的硅氢化、硼氢化和碳氢键硼化反应

2016 年, 胡喜乐课题组^[19]报道了室温下现场生成的镍纳米粒子催化烯烃与叔硅烷的硅氢化反应(图 11).

纳米颗粒催化剂由简单的催化剂前体 Ni(O^tBu)₂·xKCl 原位制备, 并且不需要额外的配体. 该催化剂不仅可以催化未活化的末端烯烃发生反 Markovnikov 硅氢化, 还可以使内部烯烃发生迁移异构化得到反 Markovnikov 硅氢化产物. 除此之外对于内式烯烃和末端烯烃的混合物, 同样可以高效合成单一末端烷基硅烷. 机理研究发现在反应中加入 (MeO)₃SiH 后, 反应液立即变成深棕色, 作者推测现场可能形成了胶体镍纳米粒子, 并且该纳米粒子可能是催化活性物种. 汞毒化实验发现在标准条件下加入 200 equiv. Hg(0)(相对于 Ni), 仅生成 20% 的目标产物. 随后在反应开始 4 min 转化率为 13% 时进行硅藻土过滤实验, 滤液搅拌过夜, 转化率同样为 13%, 这些实验进一步证明活性物质为非均相的镍纳米粒子. 将反应液进行透射电子显微镜(TEM)测试, 确实能够观察到平均尺寸 3.5 nm 的纳米粒子.

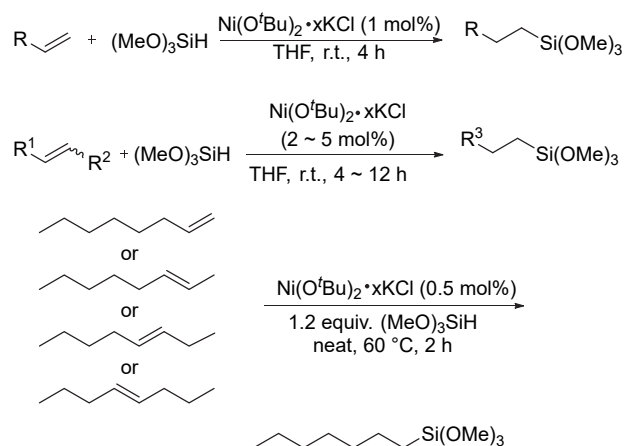


图11 镍催化烯烃与叔硅烷的硅氢化反应
Figure 11 An easily accessed nickel nanoparticle catalyst for alkene hydrosilylation with tertiary silanes

铂催化的端炔的硅氢化反应是金属铂在有机合成中的代表性应用之一, 通常生成的是反马氏加成的烯基硅烷. 2017 年, Corma 课题组^[20]发现, 在低铂催化剂 (Kardstedt's catalyst) 用量下 (0.005 mol%), 110 °C, 甲苯为溶剂, 端炔和硅烷发生了马氏选择性的硅氢化反应, 极为高效地生成 α-烯基硅烷(图 12). 作者通过电喷雾离子源-四极杆飞行时间质谱(ESI-QTOF)、UV-Vis、荧光光谱等证明反应过程中形成了 Pt₃₋₄ 簇. 对比验证实验证明无论是用简单的 Pt 化合物原位形成 Pt₃₋₄ 簇, 还是以 Chini 簇的形式 [NEt₄]₂[Pt₃(CO)₆]₃, Na₂[Pt₃(CO)₆]₅ 和 Na₂[Pt₃(CO)₆] 预制备后作为催化剂, 都可以催化末端炔烃得到 α-烯基硅烷. 同样使用 Kardstedt 催化剂, 在不同的条件下, 体系中的催化活性物种不同. 25 °C, 0.1 mol% Pt 时, 反应通常被认为是均相单核 Pt 催化的, 生成反马氏硅氢化产物; 在较高温度和极低的催化剂量

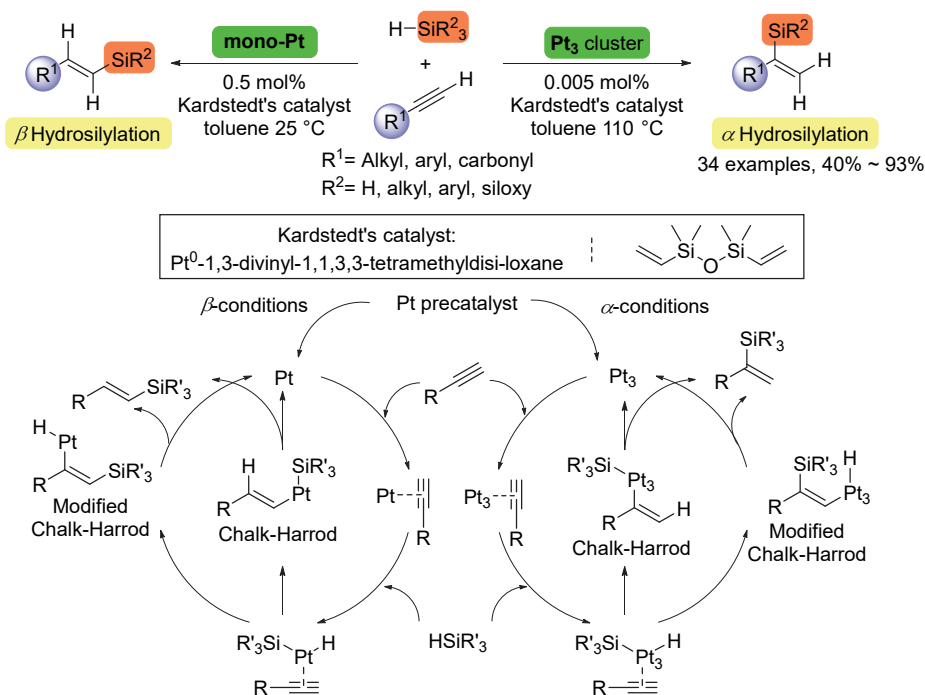


图 12 铂团簇催化炔烃马氏加成和反马氏加成选择性硅氢化反应

Figure 12 Anti-Markovnikov selective hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum clusters

量下, 体系现场生成 $\text{Pt}_{3,4}$ 物种, 反应的区域选择性变成了马氏加成. 由于 Pt 团簇粒子较大的位阻, 使得 Si-Pt 键插入炔烃时, Pt 团簇倾向于处于端位, 被认为是区域选择性翻转的原因之一.

复杂的配体和高活性的活化试剂一定程度上限制了均相金属钴络合物催化的硼氢化反应在大规模合成中的应用. 2021 年, 王晓明和郭寅龙等^[21]报道了简单钴盐为催化剂前体的不饱和键的选择性硼氢化反应(图 13). 在无配体的情况下, 催化量的碘化钴和叔丁醇钾的组合就可以催化苯乙烯的选择性硼氢化和腈的双硼氢化反应. 根据 Thomas 的工作^[22], 作者推测醇盐-频哪醇硼烷组合可以现场还原碘化钴(II)形成具有催化活性的亚稳态钴纳米团簇. 为了排除活性物种可能为 $\text{Co}(\text{O}^i\text{Bu})_2$, 使用 CoI_2 和 KO^iBu 制备的 $\text{Co}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ 盐催化苯乙烯的硼氢化反应没有很好的催化活性, 说明 $\text{Co}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ 不是活性物种. 动力学研究发现反应开始 1 min 后向反应体系中加入过量的 Hg , 反应速率几乎没有影响. 加入 0.3 equiv. 的毒化试剂 $\text{P}(\text{OMe})_3$ (相对于 Co 催化剂), 能明显抑制反应. 相反, 加入 2 equiv. 选择性均相催化剂毒化试剂二苯并[a,e]环辛四烯(dct, 相对于 Co 催化剂)对反应没有显著影响. 基于这些控制实验, 他们推测钴盐可能在反应过程中原位形成钴纳米团簇. 进一步地, 在反应开始 0.5 min 后, 溶剂辅助电喷雾离子化质谱(Solvent-assisted electrospray ionization)检测到明显的 m/z 为 408.9 信号, 推测这一信号可能为 $[\text{HBpin-Co}_3-$

苯乙烯 + $\text{H}]^+$. 随后透射电子显微镜(TEM)在反应开始 5 min 后检测到平均粒径为 2.5 nm 的钴纳米粒子, 而尺寸更小的钴物种可能无法被观察到. 1 h 后检测到平均颗粒尺寸为 3.9 nm 的纳米粒子, 说明钴物种可能在反应过程中逐渐聚集成较大的 Co 颗粒. 颜色变化实验发现在 CoI_2 和 KO^iBu 的四氢呋喃溶液中加入苯乙烯, 颜色不会发生任何变化, 加入 HBpin 后立即变成棕色溶液, 表明 HBpin 参与 Co 盐的活化以及活性催化剂的生成. 5 min 后, 颜色加深变成暗黑色, 进一步表明钴物种可能随着时间推移聚集成更大的粒子. 当反应体系在空气中暴露 30 min, 黑色褪去, 观察到一些颗粒沉淀, 这一现象说明原位形成的钴物种对空气敏感. 基于以上实验证据, 现场生成的亚稳态的钴纳米团簇被认为是该催化反应的活性物种.

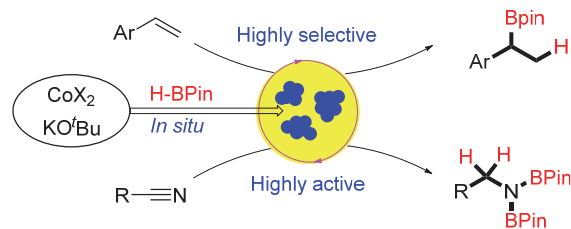


图 13 钴催化不饱和键硼氢化反应

Figure 13 Selective hydroboration of unsaturated bonds by an easily accessible heterotopic cobalt catalyst

2021 年, Wangelin 课题组^[23]使用 $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 为催化剂前体和稳定且廉价的硼化试剂 B_2pin_2 开发了条件

温和的苄基 C—H 键的硼化反应(图 14). 作者在标准条件下对催化剂浓度展开动力学研究, 得出催化剂的级数约为 1.2, 遵循一级动力学过程, 推测催化循环可能为均相单金属催化机制. 在含预催化剂 $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 的正己烷溶液中加入甲苯和 B_2pin_2 , 颜色立即从绿色变为蓝紫色, 在反应过程中溶液变成棕色. 在含预催化剂 $\text{Co}(\text{hmds})_2$ 的正己烷溶液中加入苯和 B_2pin_2 , 可以得到蓝色溶液, 室温搅拌 18 h 后加入 1,2-双(二环己基膦基)乙烷(dcpe), 经分离得到 $(\text{dcpe})\text{Co}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{-Bpin})$ 络合物. 再结合 UV-Vis 的结果, 作者推测反应过程中钴物种与芳烃可能存在 π -芳烃配位. 随后作者通过 X 射线吸收光谱(XAS)深入探究了反应条件下金属配合物的性质. X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure)展示了预催化剂 $\text{Co}(\text{hmds})_2$ 、 $\text{Co}(\text{hmds})_2 + \text{B}_2\text{pin}_2$ 和 $\text{Co}(\text{hmds})_2 + \text{B}_2\text{pin}_2 +$ 甲苯反应混合物的光谱特征, 表明钴中心与 Bpin 和甲苯存在明显的配位特征. 通过扩展 X 射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure)将 XANES 区域的光谱特征转化为结构参数, 观察到 $\text{Co}(\text{hmds})_2$ 单体和二聚体. 加入 B_2pin_2 后, 这种平衡完全转变为二聚体, 这一现象可以通过 Bpin 与钴的配位来解释. 除此之外, X 射线吸收近边结构光谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)还展示了光谱特征随反应时间的连续变化以及反应结束时 Co 纳米颗粒(NP)的形成. 动力学毒化实验发现分别添加 0.1、0.5、1.0 equiv. 的 PMe_3 (相对于 Co)或 4 equiv. 选择性均相催化剂二苯并[a,e]环辛四烯(dct, 相对于 Co 催化剂), 都会使反应完全抑制, 这一现象表明反应体系中可能存在均相 Co 催化物种和非均相 Co 催化物种之间的平衡转变. 基于以上证据, 作者提出可能涉及 Co(I)催化剂的反应机制: $\text{Co}(\text{hmds})_2$ 在 B_2pin_2 的条件下形成钴二聚体预催化剂, 随后 X 与甲苯交换形成 π -芳烃钴二聚体, 二聚体解离得到 Co(I)配合物(A), 紧接着 Co 对苄位 C—H 键插入得到 B, 产生的 HBpin 可以与另一个苄位 C—H 发生硼化或在钴催化下发生脱氢偶联得到 B_2pin_2 和 H_2 , 最后硼酸苄酯的消除可再生活性 Co(I)催化剂.

3 现场生成的纳米团簇催化的碳-碳键和碳-杂原子键形成反应

2012 年, Corma 课题组^[24]报道了室温下金催化酯辅助炔烃的分子间水合反应和富电子芳烃的溴化反应(图 15). 相比之前报道的例子, 其催化活性高出近五个数量级, 转换数(TON)值高达 10^7 左右和周转频率(TOF)值高达 10^5 h^{-1} 左右. 作者通过基质辅助激光解吸/电离-飞行时间质谱法(MALDI-TOF)和动力学探究了金物种在诱导期和反应期间的演化. 结果表明, 对于酯辅助炔

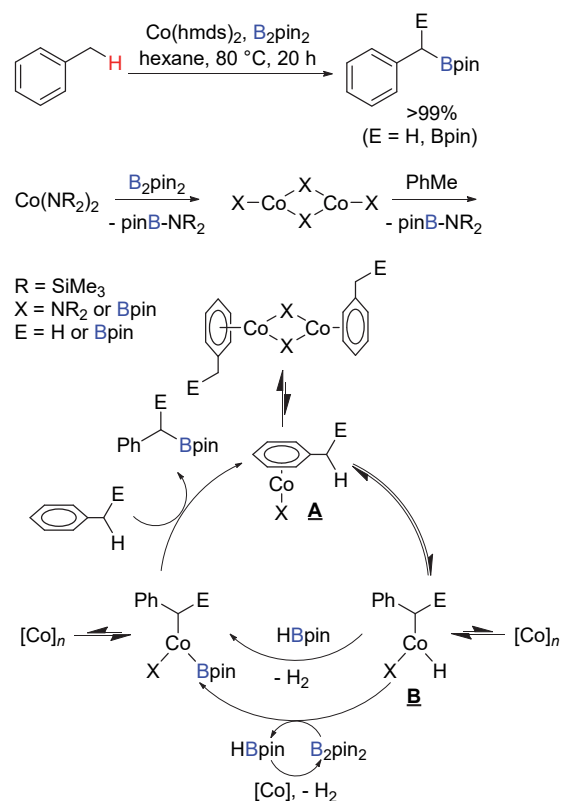


图 14 钴催化苄基 C—H 键的硼化反应
Figure 14 Selective benzylic C—H borylations by cobalt catalysis

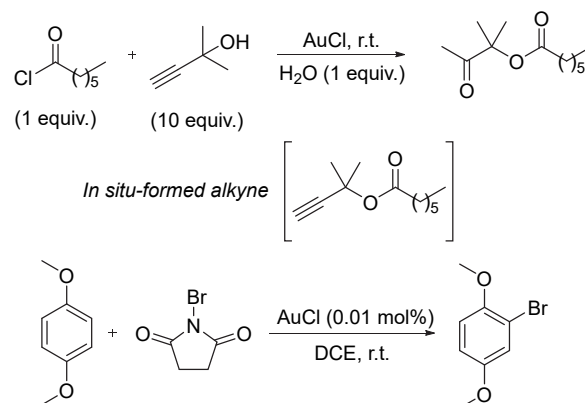


图 15 金催化酯辅助炔烃的分子间水合反应和富电子芳烃的溴化反应
Figure 15 Gold-catalyzed ester-assisted intermolecular hydration of alkynes and bromination of electron-rich arenes

2013 年, Corma 课题组^[25]研究了钯催化的不同芳基碘代物和溴代物的 Heck、Sonogashira、Stille 和 Suzuki 偶联反应(图 16). 在无水的条件下, 使用钯盐或者钯络合物为催化剂前体催化烯基溴与丙烯酸正丁酯的 Heck 反应时, 作者通过高分辨透射电子显微镜(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)和动态光散射(DLS)实验对反应液进行研究, 在开始的几

钟内能够观察到尺寸在 2~10 nm 的钯纳米粒子的生成。然而反应依旧需要经历 2 h 左右的诱导期。使用预先制备的钯纳米粒子作为催化剂,也需要经历类似的诱导期。这说明钯纳米粒子不是反应的真实活性物种。进一步,他们通过电喷雾电离质谱(ESI-MS)和基质辅助激光解吸飞行时间质谱(MALDI-TOF),分别对诱导期前后的反应液进行分析,发现只有分子量在 500 以下的钯团簇生成之后,催化反应才开始。有趣的是,当向体系加入水,反应的诱导期消失。通过紫外和荧光光谱的分析,作者推测活性的催化物种为 Pd_3 和 Pd_4 的团簇,水能够促进这些团簇的生成,并且能稳定它们。在 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂,加热条件下(130 °C),无论是简单的钯盐、金属钯络合物还是纳米颗粒作为催化剂前体,在反应中会现场生成无配体的三原子和四原子钯团簇,周转频率(TOF)高达 $10^5 \sim 10^6 \text{ h}^{-1}$ 。

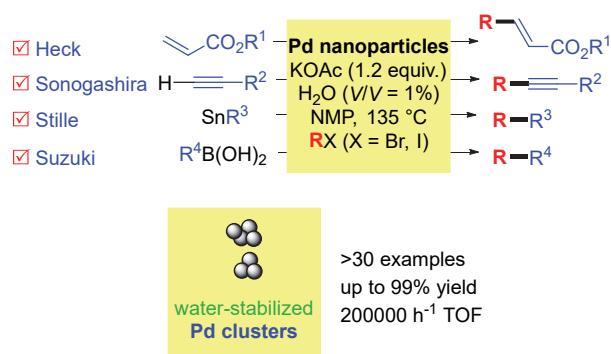


图 16 现场生成的钯团簇催化的高效偶联反应

Figure 16 *In situ* formed palladium clusters catalyzed coupling reaction

2015 年, Corma 和 Leyva-Pérez 等^[26]报道了 2~7 个原子的 Cu(I) 簇催化 C—N、C—C、C—O、C—S 和 C—P 键偶联反应(图 17)。他们发现在特定反应条件下,使用各种铜盐或者铜纳米颗粒原位还原形成亚纳米团簇,都可以选择性地催化 C—N、C—C、C—O、C—S 和 C—P 键形成反应。紫外可见吸收光谱显示,在诱导期铜盐吸收带消失,在偶联开始时出现新的吸收带。电喷雾电离质谱(ESI-MS)证实,在偶联反应开始时溶液中存在 2~7 个原子的 Cu 团簇,但在诱导期则没有看到。这说明碘苯和酰胺之间的偶联反应在开始前形成了具有催化活性的 Cu 团簇。溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)被认为通过两条可能的途径还原 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 为零价铜,进而发生簇集。除此之外,作者还制备了聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)稳定的 Cu 纳米颗粒,可以稳定存放数月,并可以在 Goldberg 偶联反应中保持高催化活性(TON 值高达 10^4)和优异的选择性。

2020 年, Wangelin 课题组^[27]将可见光催化与金属催化结合,报道了无配体参与,通过光氧化还原活化铁催

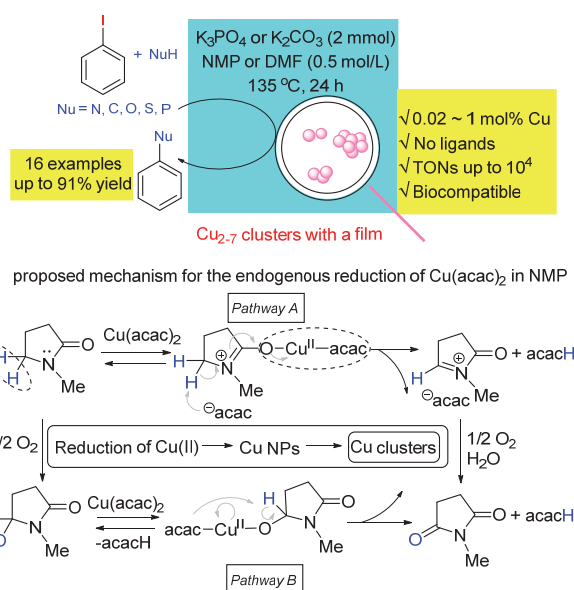


图 17 铜团簇催化的 Goldberg 偶联反应

Figure 17 Copper clusters catalyzed Goldberg coupling reactions

化剂的炔烃三聚反应(图 18)。该反应在温和的条件下(可见光, 20 °C, 1 h), 9,10-二苯基蒽(DPA, 0.4 mol%)作为光催化剂, FeCl_2 (1 mol%)作为金属催化剂前体, 以及二异丙基乙胺(DIPEA, 2 mol%)作为催化量的还原剂, 催化端炔生成三取代的苯。对于各类芳基端炔, 反应都能以极高的 1,2,4-选择性生成三取代苯(93 : 7 to >99 : 1)。然而, 对于烷基端炔, 产物的选择性较差。作者采用 UV/Vis、时间分辨荧光光谱法(time-resolved fluorescence spectrometry)和循环伏安法等多种手段对反应过程进行了系统的研究, 最终推测光催化过程不仅还原二价铁盐为低价态物种进而簇集, 同时还参与 Fe 活性物种催化的环三聚反应。动力学毒化实验发现在体系中加入 0.1 equiv. $\text{P}(\text{OMe})_3$ (相对于 Fe), 反应完全抑制, 且 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 不会淬灭光催化剂。均相催化剂毒试剂二苯并[a,e]环辛四烯(dct)则不影响环三聚化速率。这些表明活性铁催化剂可能是多核的铁物种。

2021 年, 王晓明和张攀科等^[28]将 HBpin/ KO^tBu 活化钴盐形成钴纳米团簇的策略, 成功应用于端炔的选择性三聚反应(图 19)。各类芳基端炔和带有官能团的烷基端炔, 都可以以极高的选择性生成 1,2,4-取代的苯环。研究发现, 在不加 HBpin 的条件下, 反应动力学显示存在约 5 min 的诱导期, 60 min 后仅检测到 47% 的目标产物。相比之下, 在反应体系中加入 1 mol% 的 HBpin, 发现诱导期消失, 且反应速率明显加快。这一现象表明 HBpin 可以与 KO^tBu 一起迅速促进 CoI_2 原位形成活性钴物种。为了探究催化活性物种, 他们进行了一系列动力学毒化实验。汞毒化实验发现, 在反应开始 4 min 后

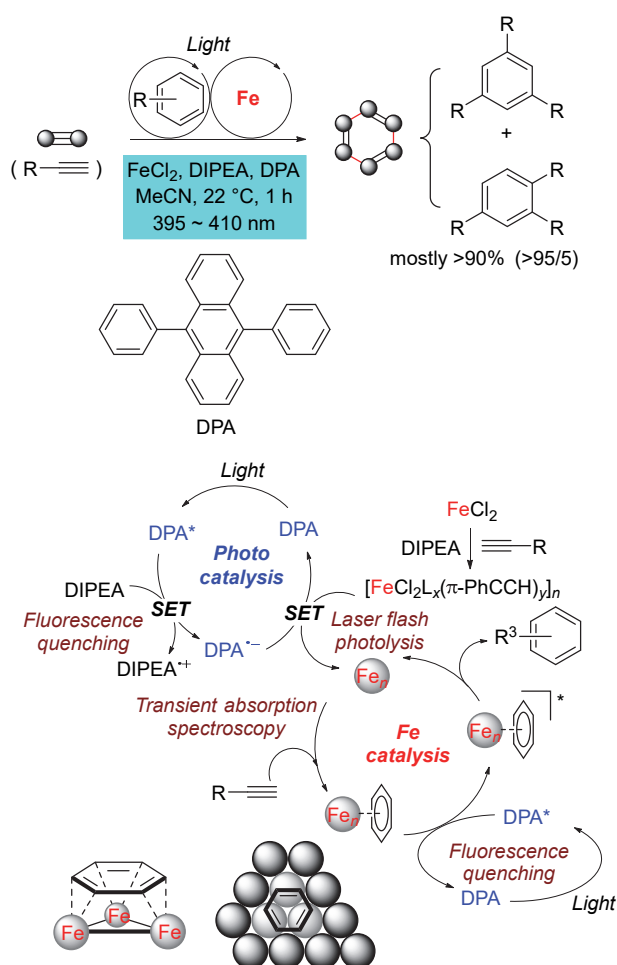


图 18 光催化与铁团簇协同催化炔烃三聚反应

Figure 18 Combined photoredox and iron catalysis for the cyclotrimerization of alkynes

加入过量汞对反应速率几乎没有影响。在反应开始 4 min 后加入 0.5 equiv. 的毒化试剂 $\text{P}(\text{OMe})_3$ (相对于 Co) 就能显著抑制反应。相反, 加入 2 equiv. 选择性均相催化剂毒化试剂二苯并[a,e]环辛四烯 (相对于 Co 催化剂) 不会显著影响炔烃三聚速率。这些结果表明, 现场生成的多核钴团簇可能是催化端炔三聚反应的活性物种。

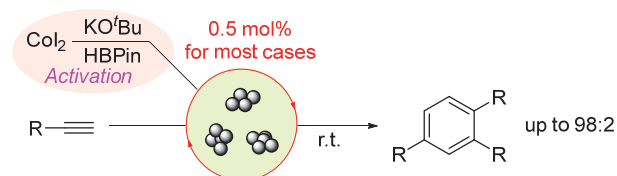


图 19 钴纳米团簇催化炔烃三聚反应

Figure 19 Heterotopic Co catalyst for highly selective cyclotrimerization of alkynes

4 总结与展望

本文选取了金属催化的合成方法学中的一些代表性的例子, 讨论和总结了现场生成的金属纳米团簇为反

应活性催化物种的工作。可以看到, 催化剂前体无论是金属络合物还是简单金属盐, 在反应体系中都有可能生成多种金属物种, 包括多核金属的团簇和纳米粒子等。在这些例子中, 真正的活性催化物种是现场生成的多核金属物种, 而不是通常认为的单核金属络合物。有别于目前已经引起广泛关注和研究的负载型金属纳米团簇催化剂和结构精确的金属团簇催化剂, 均相金属催化体系中现场生成的多核金属物种的分析、鉴定和催化作用的认识尚处于起步阶段, 研究这些多核金属物种形成过程、结构和作用的规律和调控手段, 是一个巨大的挑战。

致谢 感谢安徽大学罗其全教授和康熙教授对文稿提出的宝贵意见。

References

- [1] (a) Han, W. P. *Introduction to Catalytic Chemistry*, Science Press, Beijing, 2003 (in Chinese). (韩维屏, 催化化学导论, 科学出版社, 北京, 2003.)
(b) Tang, X. D.; Wang, H.; Wang, F. *Industrial Catalysis*, Chemical Industry Press, Beijing 2020 (in Chinese). (唐晓东, 王宏, 汪芳, 工业催化, 化学工业出版社, 北京, 2020.)
(c) Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [2] (a) Liu, L.; Corma, A. *Trends Chem.* 2020, 2, 383.
(b) Eremin, D. B.; Ananikov, V. P. *Coord. Chem. Rev.* 2017, 346, 2.
- [3] (a) Yang, X. F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1740.
(b) Liu, J. *ACS Catal.* 2017, 7, 34.
(c) Wang, A.; Li, Jun.; Zhang, T. *Nat. Rev. Chem.* 2018, 2, 65.
(d) Zhang, W.; Fu, Q.; Luo, Q.; Sheng, L.; Yang, J. *JACS Au* 2021, 1, 2130; (e) Liu, L.; Corma, A. *Chem. Rev.* 2018, 118, 4981.
(f) Li, Z.; Ji, S.; Liu, Y.; Cao, X.; Tian, S.; Chen, Y.; Niu, Z.; Li, Y. *Chem. Rev.* 2020, 120, 623.
- [4] (a) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* 2015, 115, 28.
(b) Tang, J.; Zhao, L. *Chem. Commun.* 2020, 56, 1915.
(c) Du, Y.; Sheng, H.; Astruc, D.; Zhu, M. *Chem. Rev.* 2020, 120, 526.
(d) Somorjai, G. A.; Contreras, A. M.; Montano, M.; Rioux, R. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006, 103, 10577.
(e) Polte, J. *CrystEngComm* 2015, 17, 6809.
- [5] Russell, M. J.; White, C.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 427.
- [6] Collman, J. P.; Kosydar, K. M.; Bressan, M.; Lamanna, W.; Garrett, T. J. *Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2569.
- [7] Bayram, E.; Linehan, J. C.; Fulton, J. L.; Szymczak, N. K.; Finke, R. G. *ACS Catal.* 2015, 5, 3876.
- [8] Kim, S.; Loose, F.; Bezdek, M. J.; Wang, X.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 17900.
- [9] Lavallo, V.; Canac, Y.; DeHope, A.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 7236.
- [10] Wei, Y.; Rao, B.; Cong, X.; Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 9250.
- [11] (a) Wiesenfeldt, M. P.; Nairoukh, Z.; Li, W.; Glorius, F. *Science* 2017, 357, 908.
(b) Wiesenfeldt, M. P.; Knecht, T.; Schlepphorst, C.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 8297.
(d) Wollenburg, M.; Moock, D.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 6549.
(e) Ling, L.; He, Y.; Zhang, X.; Luo, M.; Zeng, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 6554.

- (f) Zhang, X.; Ling, L.; Luo, M.; Zeng, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16785.
- (g) Nairoukh, Z.; Wollenburg, M.; Schlepphorst, C.; Bergander, K.; Glorius, F. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 264.
- [12] (a) Tran, B. L.; Fulton, J. L.; Linehan, J. C.; Lercher, J. A.; Bullock, R. M. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8441.
- (b) Tran, B. L.; Fulton, J. L.; Linehan, J. C.; Balasubramanian, M.; Lercher, J. A.; Bullock, R. M. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4106.
- [13] Hansen, M. R.; Glorius, F. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6309.
- [14] Gartner, D.; Stein, A. L.; Grupe, S.; Arp, J.; Jacobi von Wangelin, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10545.
- [15] Gieshoff, T. N.; Chakraborty, U.; Villa, M.; Jacobi von Wangelin, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3585.
- [16] Dai, H.; Guan, H. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9125.
- [17] Sandl, S.; Schwarzhuber, F.; Pollath, S.; Zweck, J.; Jacobi von Wangelin, A. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 3403.
- [18] Gregori, B. J.; Nowakowski, M.; Schoch, A.; Pöllath, S.; Zweck, J.; Bauer, M.; Jacobi von Wangelin, A. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 5359.
- [19] Buslov, I.; Song, F.; Hu, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12295.
- [20] Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Perez, A.; Corma, A. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 1702.
- [21] Li, C.; Song, S.; Li, Y.; Xu, C.; Luo, Q.; Guo, Y.; Wang, X. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3813.
- [22] (a) Docherty, J. H.; Peng, J.; Dominey, A. P.; Thomas, S. P. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 595.
- (b) Peng, J.; Thomas, S. P. *Synlett* **2020**, *31*, 1140.
- [23] Ghosh, P.; Schoch, R.; Bauer, M.; Jacobi von Wangelin, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202110821.
- [24] Oliver-Meseguer, J.; Cabrero-Antonino, J. R.; Domínguez, I.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *Science* **2012**, *338*, 1452.
- [25] Leyva-Pérez, A.; Oliver-Meseguer, J.; Rubio-Marqués, P.; Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11554.
- [26] Oliver-Meseguer, J.; Liu, L.; Garcia-Garcia, S.; Canos-Gimenez, C.; Dominguez, I.; Gavara, R.; Domenech-Carbo, A.; Concepcion, P.; Leyva-Perez, A.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3894.
- [27] Neumeier, M.; Chakraborty, U.; Schaarschmidt, D.; de la Pena O'Shea, V.; Perez-Ruiz, R.; Jacobi von Wangelin, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13473.
- [28] Song, S.; Li, C.; Liu, T.; Zhang, P.; Wang, X. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6925.

(Li, L.)