

综述

树枝状金属催化剂催化反应类型研究进展

兰天宇^{1,2,3}, 张作源^{2,3}, 李翠勤⁴, 藏 雨³, 祖立武³, 王 俊^{4*}

(1. 东北石油大学 应用技术研究院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 3. 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 4. 东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 树枝状金属催化剂是在树枝状大分子上负载金属活性中心制备的催化剂, 其不仅具有树枝状大分子的独特结构, 还具有金属配合物的功能性质, 兼具均相和非均相催化体系的特点, 在催化反应中具有协同效应, 并表现出较高的催化活性和良好的稳定性。该文首先简介了树枝状大分子的发展和类型; 然后, 重点综述了近年来国内外树枝状金属催化剂催化反应类型 (Kharasch 加成反应、Diels-Alder 反应、Stille 反应、烯丙基烷基化反应、烯烃加氢反应、烯烃复分解反应、Knoevenagel 缩合反应、Michael 加成反应、烯烃聚合反应) 的研究进展, 阐述了树枝状金属催化剂产生各种树枝状效应的原因; 最后, 从精确控制配体的空间构型和功能团位置、构建精确的动力学模型、探究树枝状结构与产物选择性间的构效关系三方面对树枝状金属催化剂的发展方向进行了展望。

关键词: 树枝状催化剂; 均相催化; 非均相催化; 过渡金属; 活性

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 05-0929-10

Research progress on dendritic transition metal catalysts

LAN Tianyu^{1,2,3}, ZHANG Zuoyuan^{2,3}, LI Cuiqin⁴, ZANG Yu³, ZU Liwu³, WANG Jun^{4*}

(1. Application Technology Institute, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 4. College of Chemical Engineering and Chemistry, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China)

Abstract: Dendritic metal catalysts, prepared by loading metal with active centers on dendritic macromolecules, not only have the unique structure of dendritic macro molecules, also have the functional properties of metal complexes and combine the features of both homogeneous and heterogeneous catalytic systems. The dendritic metal catalysts display synergistic effect, high catalytic activity and good stability in catalytic reactions. Herein, the development and types of dendritic macromolecules were introduced, with an emphasis on the research progress on dendritic metal catalysts in various catalytic reaction types (Kharasch addition, Diels-Alder, Stille reaction, allylic alkylation, hydrogenation of olefins, olefin metathesis, Knoevenagel condensation, Michael addition, polymerization of olefins) in the recent years. The reasons for the various dendritic effects produced by these catalysts were then described. Finally, the development direction of dendritic metal catalysts was discussed from the aspects of controlling the spatial configuration and functional group position of ligands precisely, constructing accurate kinetic model, and exploring the structure-activity relationship between dendritic structure and product selectivity.

Key words: dendritic catalysts; homogenous catalysis; heterogeneous catalysis; transition metals; activity

树枝状大分子^[1-6]作为一类结构对称、溶解性好的大分子化合物, 已在烯烃聚合催化剂领域崭露头

角, 这主要是因为, 树枝状大分子具有较致密的支端结构和多样的空腔造型, 可以将金属固定在不同

收稿日期: 2024-05-10; 定用日期: 2024-06-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240382

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52173202); 齐齐哈尔市科学技术计划重点项目 (ZDGG-202302); 黑龙江省省属本科高校基本科研业务费科研项目 (145409602)

作者简介: 兰天宇 (1986—), 男, 副教授, 博士后, E-mail: 409222743@qq.com。联系人: 王 俊 (1965—), 男, 教授, E-mail: wangjun1965@yeah.net。

位置,从而得到新颖的树枝状金属催化剂^[7-10]。目前,树枝状金属催化剂的研究涉及的催化类型比较广泛^[11-18],通过改变配体结构^[19-21]可以催化制备新的聚烯烃材料,更好地满足现代烯烃聚合工业的发展需求^[22-24]。如何选择合适的配体结构以及金属活性中心,制备出具有合成简单、反应条件温和、催化活性高等特点的树枝状金属催化剂,是目前主要的研究方向。

目前,常见的树枝状金属催化剂按其催化反应的类型不同,可分为 Kharasch 加成反应、Diels-Alder 反应、Stille 反应、烯丙基烷基化反应、烯烃加氢反应、烯烃复分解反应、Knoevenagel 缩合反应、Michael 加成反应、烯烃聚合反应催化剂。本文将首先简介树枝状大分子的发展和类型,然后重点综述近年来国内外树枝状金属催化剂催化反应类型的研究进展,最后对其发展方向进行展望。

1 树枝状大分子的发展和类型

1978 年,波恩大学的 FRITZ VÖGTLE 实验室首次对支化分子的合成进行了尝试。他们采用“放大化学”成功合成了小的分枝分子,并将其称为章鱼分子^[25]。1985 年,TOMALIA 等和 NEWKOME 等几乎在同一时间独立发表了这种由一个中心向外逐级扩散合成树枝状大分子的合成方法,由此开启了多支型大分子合成的新时代^[26-27],此后,多种结构各异

的多支型大分子陆续涌现。多支型大分子主要包括树枝状大分子、超支化大分子以及星型大分子。其中,树枝状大分子^[28-32]的研究领域是在 20 世纪 70 年代末和 80 年代初发展起来的^[33-35],并在过去的 10 年中迅速发展。这缘于它们在生物学和材料科学中具有巨大的应用潜力^[36-66]。事实上,树状大分子提供了一个独特的结构,它们兼具均相与非均相的优点,可以设计不同的树枝状大分子结构,并将催化中心定位在核心、外围或分支^[67-68](图 1)。

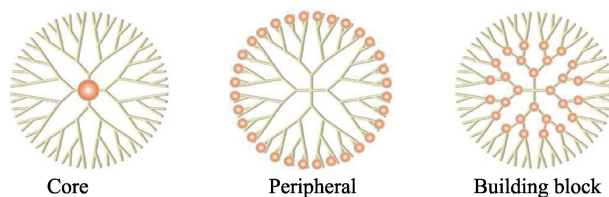


图 1 不同活性中心位置的树枝状金属催化剂结构示意图^[67-68]

Fig. 1 Schematic diagram of structures of dendritic metal catalysts at different active center location^[67-68]

合成树枝状金属催化剂常采用的树枝状大分子类型为聚酰胺-胺类、聚丙烯亚胺类、聚苯基醚类、聚碳硅烷类^[69-71](图 2)。目前,大多数的树枝状金属催化剂与均相催化有关,负载型和非均相树枝状催化剂占比较少。树枝状金属催化剂的研究成为了热点课题,受到人们的广泛关注。

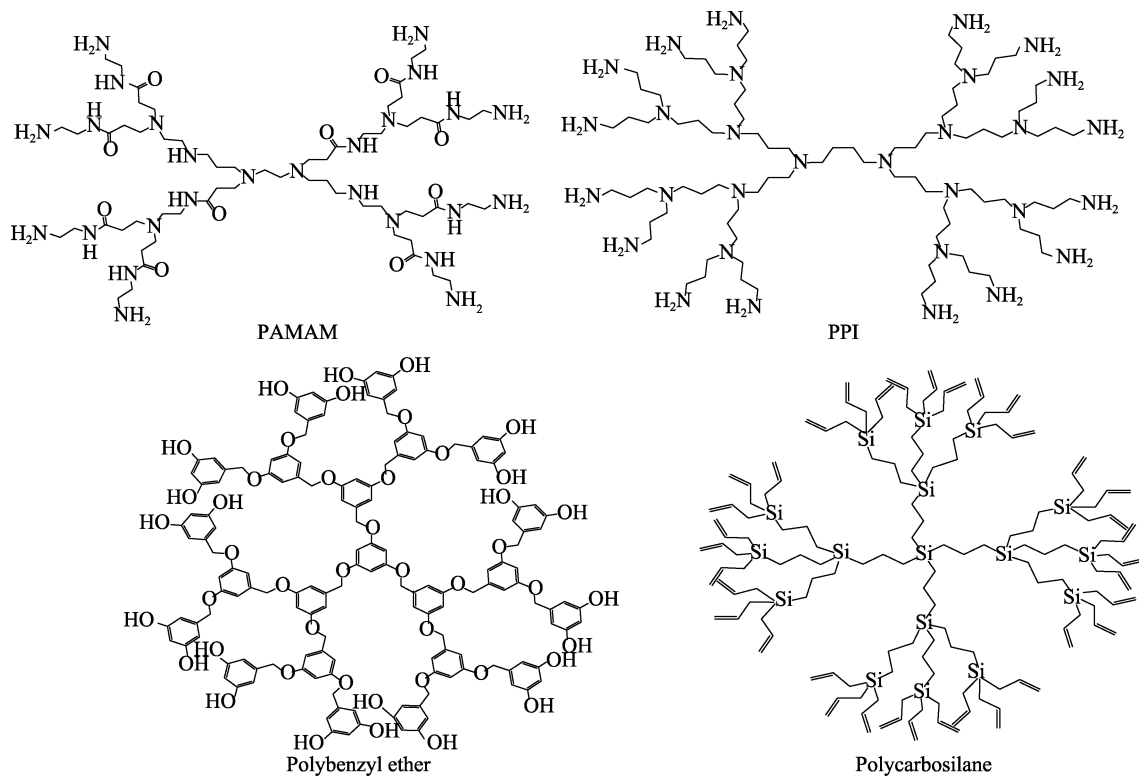


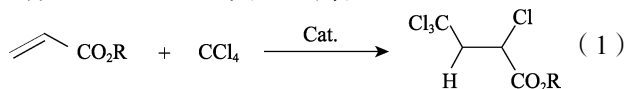
图 2 树枝状金属催化剂用大分子类型^[69-71]

Fig. 2 Types of dendritic macromolecules commonly used in transition metal catalysts^[69-71]

2 树枝状金属催化剂催化反应类型

2.1 Kharasch 加成反应

KOTEN 等^[72]制备了碳硅烷树状大分子, 其外围有 16 个支链, 含有二氨基丙烯镍(II)基团(图 3), 催化四氯化碳与甲基丙烯酸酯的 Kharasch 加成反应, 如反应式(1)所示, 这是一个遵循自由基机制的反 Markovnikov 典型示例。



这些树枝状催化剂的转换频率比小分子或聚碳类似物低 30%, 虽然损失了部分催化效果, 但因其独特的树枝状结构已经具备了超滤的可能, 可在膜

催化方面有所进展。作者发现, 以 Ni(II)为末端的树枝状大分子及其“钳形”芳基二氨基的阴性树突状细胞, 可以成为影响原子转移自由基加成反应的配体, 进而催化四氯化碳与甲基丙烯酸酯的 Kharasch 加成反应。12 和 36 个分支的金属树枝状聚合物进行催化反应时, 形成紫色至棕色沉淀, 从而失去催化活性。在这些沉淀中, Ni(II)位部分不可逆地氧化为 Ni(III)位, 表明 Ni(III)的反应带有产物自由基或带有初始自由基 $\text{CCl}_3\cdot$, 其活性位点随着时间的推移的效率降低。分子模拟表明, 金属树枝状大分子中的 Ni-Ni 点间距相对较小, 导致混合价中间体中的 Cl 桥连, 从而抑制了拥挤的金属树枝状大分子。初步研究表明, 这种催化系统在膜反应器连续过程中的应用是可能的。

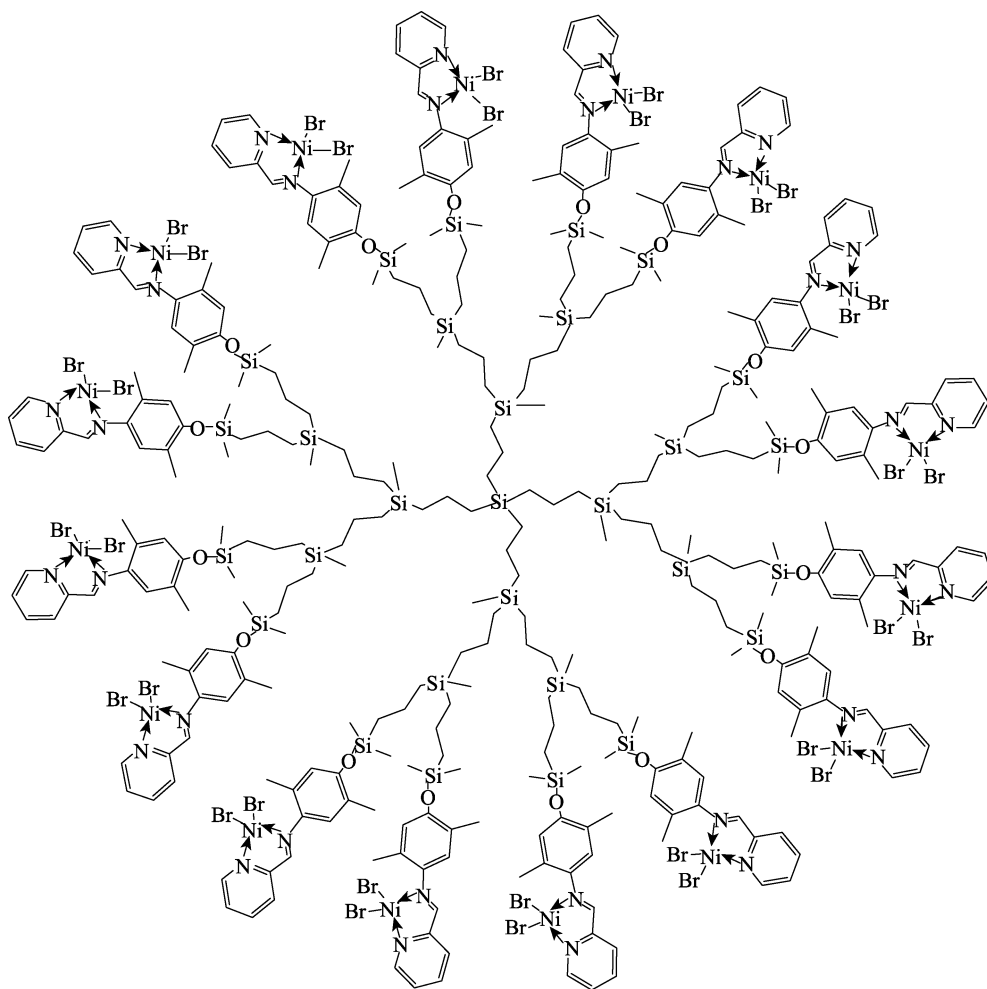


图 3 树枝状硅氧烷大分子催化剂的结构^[72]

Fig. 3 Structure of dendrimer siloxane macromolecule catalyst^[72]

KOTEN 等^[73]发现, 使用氨基酸树状大分子作为分子骨架, 通过尿素连接催化活性有机金属镍“钳形”络合物, 功能化后的此类树枝状催化剂在甲基丙烯酸甲酯与四氯化碳的 Kharasch 加成反应中的活性, 与其单核催化剂类似物 $[\text{Ni}(\text{CN})]$ 、碳硅烷树状

大分子或聚合物支持的复合物相当。因此, 极性官能团的存在不会对催化性能产生不利影响^[74]。

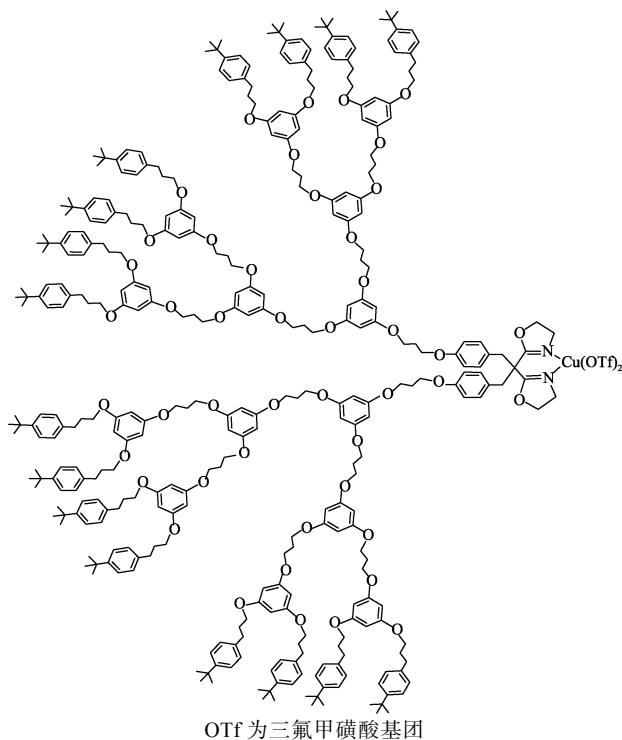
2.2 Diels-Alder 反应

MAK 等^[75]、KOPROWSKI 等^[76]制备了一种树枝状铜(II)-双(噁唑啉)催化剂(图 4), 用于环戊二

烯和巴豆酰亚胺之间的 Diels-Alder 反应,最后确定此反应的步骤,在反应过程中,催化剂亲双烯络合物的形成常数随着枝晶的产生逐渐减小。Diels-Alder 反应的速率在第 1 和第 2 代枝晶中保持不变,而在第 3 代枝晶中则突然降低。动力学研究表明,较大的枝晶扇形对催化剂与亲双烯分子的结合强度有较强的失稳作用。假设第 3 代枝晶的回流在催化部位产生了空间体积,会导致活性中心从外到内的转变,进而阻碍催化剂向亲双烯络合物的过渡。

2.3 Stille 反应

KOPROWSKI 等^[77]制备了树枝状亚氨基膦的钯催化剂(图 5),并评测其催化 Stille 偶联反应的性能,结果表明,与双环或三环形成的钯络合物相比,高代数树枝状亚氨基膦的钯配合物催化剂对 Stille 反应有更好的催化效果,催化效率极高。研究还发现,金属钯络合物的催化性能取决于 Stille 偶联反应中所用的试剂,此催化剂不但易于回收利用还可以提高碘代苯与三丁基锡反应中 γ -亚氨基膦钯络合物的催化活性。虽然高代数树枝状钯催化剂牺牲部分催化活性但其树枝状结构对活性中心的保护使其具有可回收再利用的优点。



OTf 为三氟甲磺酸基团

图 4 3 代树枝状铜(II)-双(噁唑啉)催化剂的结构^[75-76]

Fig. 4 Structure of 3rd generation dendritic copper(II)-bis(oxazoline) catalyst^[75-76]

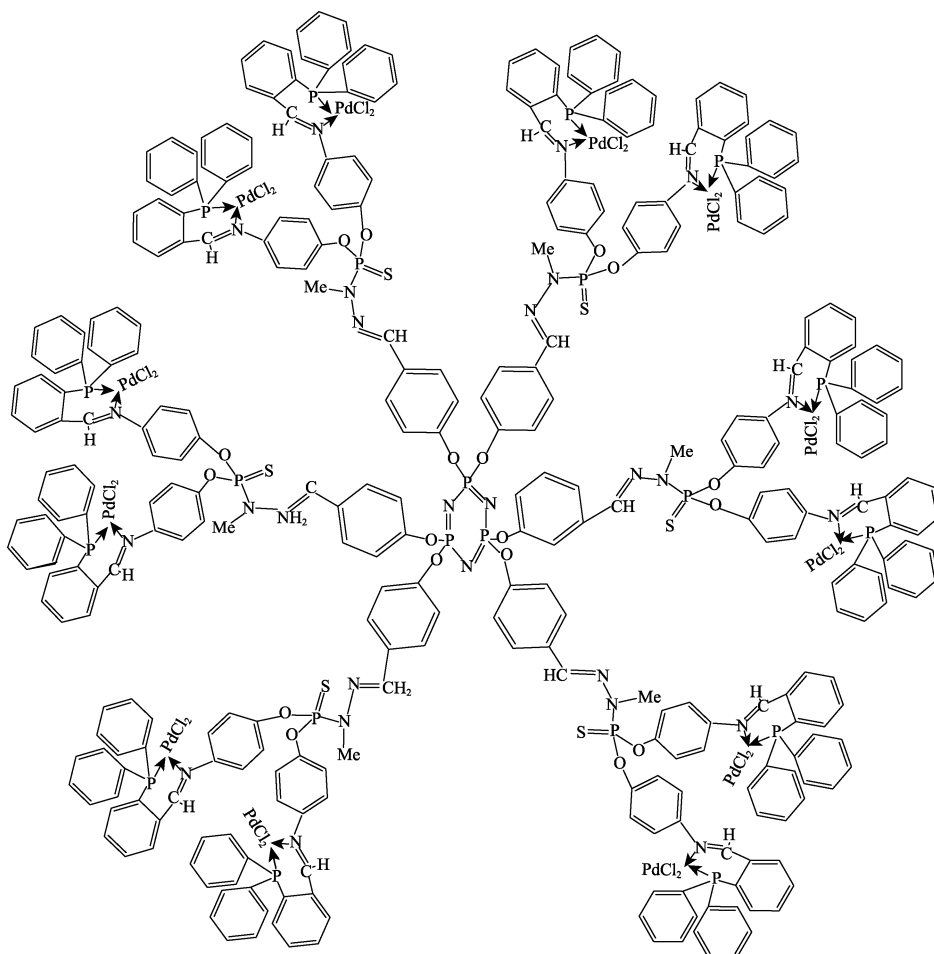


图 5 树枝状亚氨基膦的钯催化剂的结构^[77]

Fig. 5 Structure of palladium catalyst for dendrimer imino phosphine^[77]

此种结构各异的钯金属催化剂为 Stille 催化带来了新的研究方向, 即空间效应和配体电子的影响作用, 树状大分子大小(世代数)的影响, 以及树状大分子内部或表面上络合物的作用成为研究热点。

2.4 烯丙基烷基化反应

ERIC 等^[78]合成了一系列以 1,1-双二苯基膦-二茂铁为中心的二膦配体, 这些配体带有一个位于对芳基位置的树枝状碳硅烷取代基发散分子, 与 $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ 反应得到了以二茂铁为中心的螯合物(图 6)。

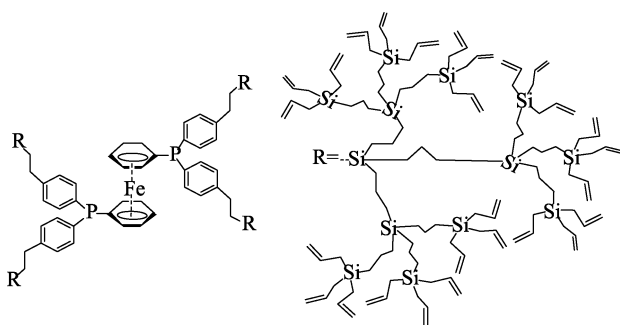


图 6 树枝状碳硅烷二苯基膦基二茂铁催化剂的结构^[78]
Fig. 6 Structure of dendritic carbosilane diphenylphosphine ferrocene catalyst^[78]

这些金属树枝状大分子在铁催化的烯丙基烷基化反应中表现出良好的催化性能, 并主要得到线型反式产物。然而, 随着树突状体的生成, 反应速率降低, 出现负枝晶效应, 这是因为, 随着枝晶楔体空间体积的增加, 质量传递更加困难, 从第 2 代到第 3 代时表现更为明显。值得注意的是, 金属树枝状大分子的结构也决定了烯丙基烷基化反应的选择性, 因为树枝状大分子阻碍了亲核试剂对铁烯丙基部分的攻击。分支间的空间相互作用和 $\text{P}-\text{Pd}-\text{P}$ 咬合角的增大优先导致生成线型产物。虽然树枝状大分子代数的增加影响催化活性, 但增强了产物的选择性。

DE GROOT 等^[79]合成了功能化碳硅烷树状大分子, 将其铁配合物用作连续膜反应器中烯丙基烷基化反应的催化剂。以第 2 代碳硅烷树状二苯基膦基大分子为出发点, 以氯二甲基硅烷或二氯硅烷为原料, 通过双键硅氢加成反应合成了第 0、1、2 代膦官能化树枝状大分子, 然后与 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li}$ /四甲基乙二胺(TMEDA)反应, 生成高代数的树枝状磷化氢。以单齿树枝状膦为配体, 使膦树状大分子与 $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_7)]_2$ 反应, 生成双齿钯膦树状大分子。以该树枝状金属大分子为催化剂, 考察其催化三氟乙酸烯丙酯与丙二酸二乙酯钠的烯丙基烷基化反应的性能。结果表明, 树枝状金属大分子催化剂在膜反应器中有良好的透过性, 并拥有良好的产物选择性。该反应首先在间歇过程中进行, 所有的树枝状

金属大分子都显示出非常高的催化活性。添加摩尔分数 0.2% 的树枝状金属大分子催化剂, 30 min 后硅烷楔形物产率 >80%, 不同催化剂条件下(温度、乙烯压强、助催化剂种类)反应速率差别不大。而在使用膜反应器的连续过程中, 含有 12 个计算体积约为 7.6 nm^3 的螯合铁原子的树枝状金属大分子催化剂在膜反应器中的保留率为 98.1%, 冲洗反应器 15 次后的活性计算值仅下降了 25%。实验发现, 从流动相中提取的催化剂样品没有催化活性, 证实了观察到的活性降低是铁络合物的分解而不是树枝状催化剂的损失所导致的。

2.5 烯烃加氢反应

MIZUGAKI 等^[80]制备了树枝状碳硅烷 Pd 催化剂 $[\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PdCl}_2]_{12}$ (图 7), 并用于共轭二烯选择性氢化为单烯的反应中。

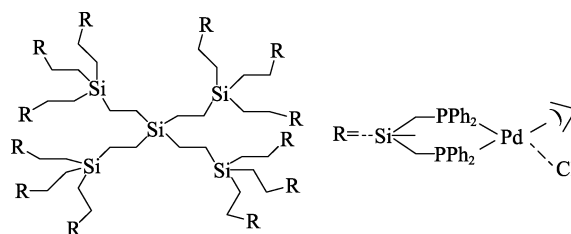
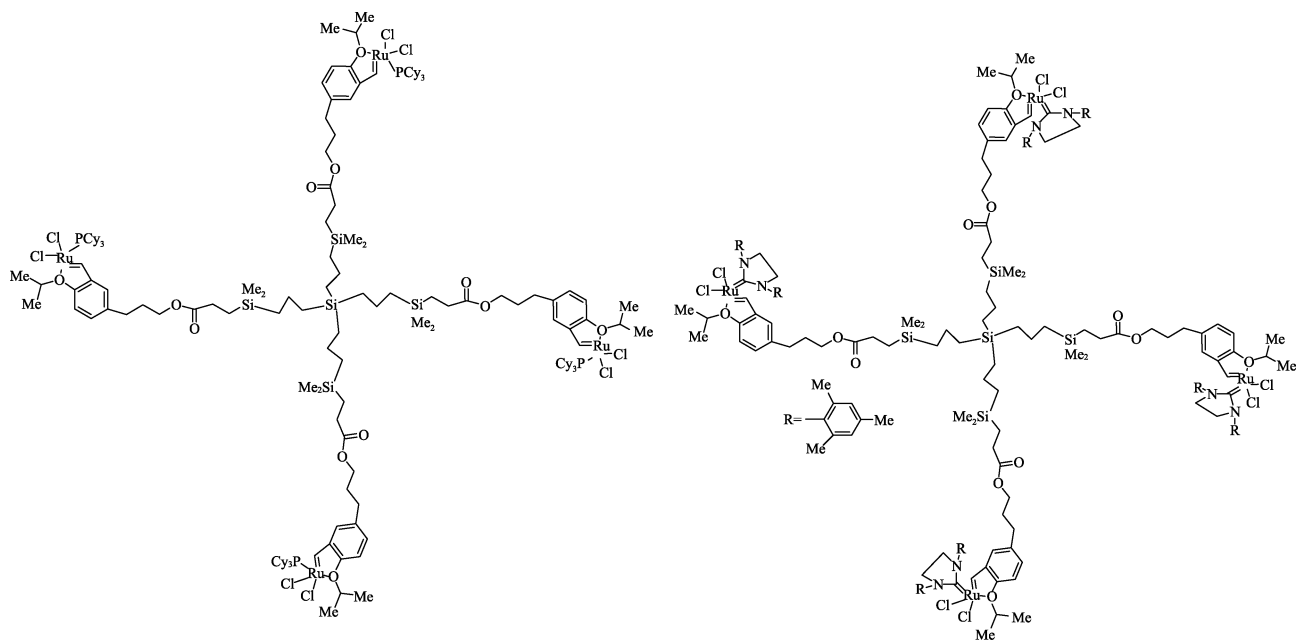


图 7 树枝状碳硅烷 Pd 催化剂的结构^[80]
Fig. 7 Structure of dendritic carbosilane Pd catalyst^[80]

通过将树枝状碳硅烷 Pd 催化剂负载到不同载体, 制得非交联的聚苯乙烯催化剂, 与非均相钯催化剂(Pd/C 和 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$)进行环戊二烯催化加氢反应性能对比。结果表明, 金属树枝状大分子催化剂对环戊二烯加氢制环戊烯具有良好的选择性, 其催化活性高于相应的低相对分子质量(简称分子量)络合物 $\{\text{PdCl}_2[\text{PhN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\}$ 和聚苯乙烯键合催化剂, 低于 Pd/C 和 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, 这是因为, 金属树枝状大分子催化剂的树枝状结构兼具均相与非均相特点, 其选择性与非均相催化剂互补但会牺牲部分催化活性。该体系的另一个显著特点是, 金属树枝状大分子催化剂催化 1,3-环辛二烯的加氢速率远高于单钯金属催化剂, 并在其不溶的乙醇溶剂中非常明显, 而在可溶的 N,N -二甲基甲酰胺溶剂中加氢速率降低, 这可能是因为, 多相催化剂的表面上更容易找到活性金属位, 异质化的差异使催化体系更有活性。因为树枝状催化剂结构对金属中心的保护作用, 通过离心分离很容易地从反应混合物中回收树枝状催化剂, 并且可以在没有太多活性损失的条件下重复使用。

2.6 烯烃复分解反应

GARBER 等^[81]合成了两种高效可回收的枝晶钌基复分解催化剂(图 8), 反应包括催化关环、开环和交叉复分解 3 个过程。

图 8 枝晶钌基复分解催化剂的结构^[81]Fig. 8 Structure of dendritic Ru-based metathesis catalysts^[81]

此枝晶钌基复分解催化剂的结构不同于 GRUBBS 等^[82]研发的催化剂 $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(=\text{CHPh})]$, 因为螯合卡宾(苯乙烯基醚)取代了苄叉和一个磷, 在以 Si 金属为活性中心的 4 支型树枝状大分子中, 支链是与苯乙烯基醚配体相连的一 $(\text{CH}_2)_3\text{—SiMe}_2\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{OC}=\text{O}(\text{CH}_2)_2$ 结构单元。在 Ru 摩尔分数为 5% 的树枝状催化剂的催化下, 对甲苯磺酰叠氮 (TSN) $(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 闭环复分解反应的最终产率为 99%。用摩尔分数 13% 的空白苯乙烯配体回收催化剂, 在回收催化剂的催化作用下 TSN $(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 的转化率达到 91%。树枝状金属催化剂在 6 次循环使用后, 结构中钌含量损失 59%, 但依然保持较高的催化活性, TSN $(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 环闭合复分解反应的产率仍能达到 87%。原因可能是, 金属树枝状大分子能够释放出一种高活性的单膦钌络合物到反应混合物中, 这种单膦钌络合物可以被树状大分子的苯乙烯基醚配体臂再次捕获, 因此, 通过回收利用, 保持多次反应的催化活性。

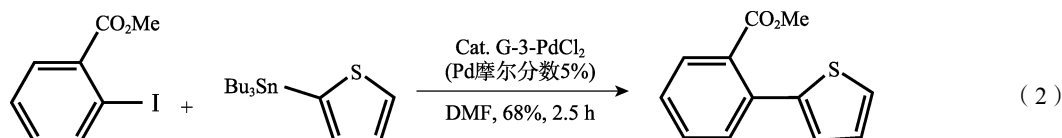
为了设计高效的下一代复分解催化剂, 他们还制备了另一种类似的 4 支型金属树枝状催化剂, 用 GRUBBS 等^[82]制备的二氨基卡宾取代了最后的膦配体, 这种树枝状催化剂比单钌金属催化剂表现出更高的催化活性, 因为它促进了三取代烯丙醇的形成, 并且回收率更高, Ru 含量仅损失 8%。它还可以催化串联开环反应/闭环复分解反应 (ROM/RCM), 并且由于其极性和较高的分子量, 易于从反应混合

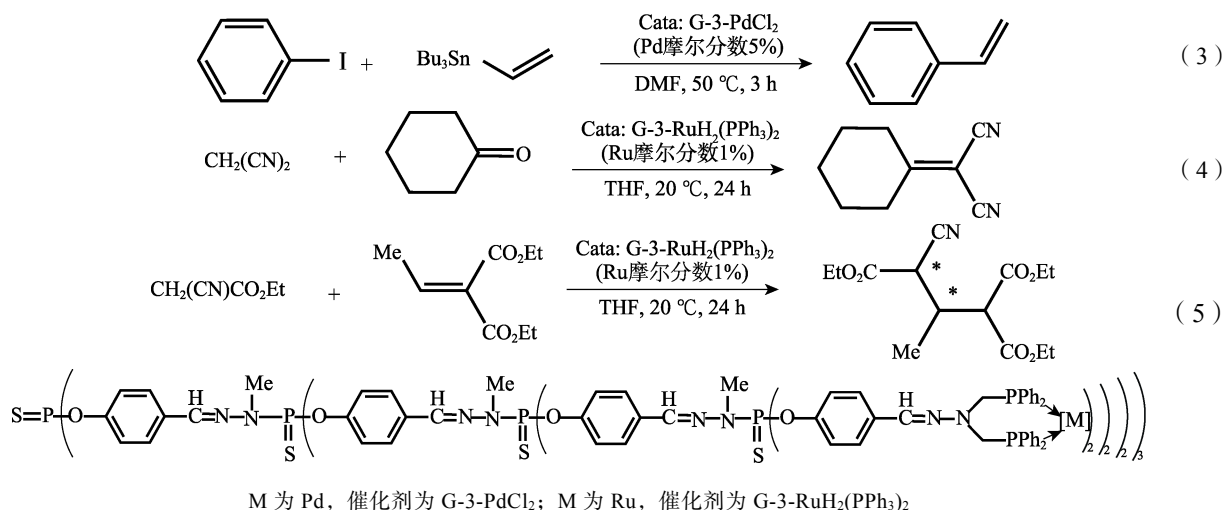
物中分离出来。

2001 年, TRNKA 等^[83]也实现了二乙基二烯丙基马来酸盐与 Ru 配位的螯合树突状配体的 RCM, 设计合成了含有 4 个支链的树枝状大分子 $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CHOH}(\text{CH}_3)\text{py}]_4$ (py 为吡啶) 和含有 12 个支链的树枝状大分子 $\text{Si}\{(\text{CH}_2)_3\text{—Si}[\text{SiMe}_2\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CHOH}(\text{CH}_3)\text{py}]_3\}_4$, 与 $[\text{Ru}(=\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2]$ 进行反应得到五配位的树状 Ru 络合物, 其中 O、N 化配体与烷氧基配体连接到 Ru 上在赤道位置, 吡啶配体在轴向位置。定量进行 RCM, 80 °C 下用摩尔分数 1% (以 Ru 计) 的树枝状 Ru 金属催化剂催化反应 30 min 后, 通过膜将催化剂从含有底物的溶液中分离出来, RCM 转化率 < 20%, 催化剂在容器中形成了黑色沉淀物, 这可能是因为, 催化剂被膜表面钝化所致。

2.7 Knoevenagel 缩合和 Michael 加成反应

MARAVALL 等^[84]使用分子结构中含有 24 个金属 (M = Pd 或 Ru) 的第 3 代二膦树状大分子 (图 9) 催化碘苯甲酸甲酯与 2-(三丁基锡)噻吩进行 Stille 偶联反应。反应过程中丙二腈和环己酮之间发生 Knoevenagel 缩合反应生成了相应的不饱和腈, 氰基乙酸乙酯和亚乙基丙酮二乙酯之间发生了 Michael 加成反应, 如反应式 (2) ~ (5) 所示。因为树枝状结构对活性中心具有保护性, 对金属的释放与再捕捉使其催化活性高于单金属催化, 可在再循环催化中保持显著活性。

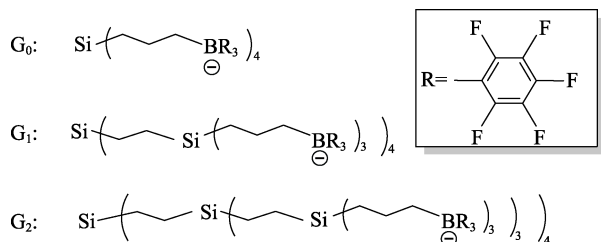


图 9 3 代二磷酸树状大分子的结构^[84]Fig. 9 Structure of 3rd generation dendritic diphosphine dendrimer^[84]

2.8 烯烃聚合反应

目前, 在催化烯烃聚合的工业化应用中, 树枝状金属催化剂的主要类型为聚碳硅烷型、聚丙烯亚胺型和聚酰胺-胺型三类树枝状大分子。

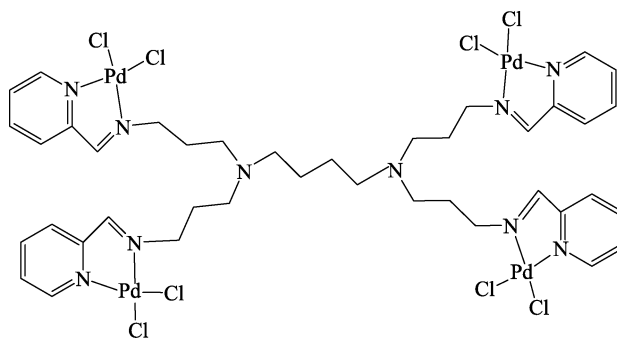
MAGER 等^[85]使用聚碳硅烷型树枝状大分子负载三(五氟苯)硼烷, 合成了多代端基功能不同的聚碳硅烷型三(五氟苯)硼烷的树枝状催化剂(图 10)。

图 10 聚碳硅烷型三(五氟苯)硼烷的树枝状催化剂^[85]Fig. 10 Dendrite catalyst of carbosilane type tris(pentafluorobenzene)borane^[85]

此催化剂的树枝状结构拥有不同端基, 可作为茂金属 Et(Ind)₂ZrMe₂ (Ind 为吲哚) 活化的助催化剂, 用于催化乙烯聚合以及乙烯/己烯或乙烯/丙烯的共聚合反应。结果表明, 这种助催化剂可以有效地活化茂金属 Et(Ind)₂ZrMe₂, 并在含有脂肪族溶剂的催化体系中仍具有高催化活性, 这是其与无负载反应的硼烷单分子催化剂的主要区别。在初始反应的 40 min 内具有持续稳定的活性, 可能是由于, 树枝状催化剂的金属活性中心和其表面的功能性阴离子基团的协同作用所致。这类催化剂的出现进一步促进了聚碳硅烷型树枝状大分子在烯烃聚合领域应用的发展。在此催化剂基础上, SCHLÖGL 等^[86]制备了聚碳硅烷超支化大分子负载双(五氟苯基)硼氢化物硼烷的枝状催化剂, 与碳硅烷型三(五氟苯)硼烷的树枝状催化剂类似, 茂金属可以被其活化用于催化丙

烯聚合反应(甲苯中丙烯浓度 3 mol/L、聚合温度 50 °C、反应时间 30 min)。结果表明, 这种聚合物负载的催化剂体系可以制备具有优异活性和良好分子量分布的聚丙烯。与使用分子分散的 B(C₆F₅)₃ 作为助催化剂的聚合反应比较发现, 双(五氟苯基)硼氢化物硼烷枝状催化剂显示出更高的催化活性。这可能是由于, 催化剂在超支化助催化剂基质内的流动性受阻, 导致活性物质在超支化纳米结构内的浓度更高。

SMITH 等^[87]通过氨基端基与 2-吡啶甲醛反应对第 1 代聚酰亚胺树枝状大分子进行氧化还原(H₂)改性, 然后与 PdCl₂ (氧化分解) 络合, 制备了一种外围具有 PdCl₂ 分子的聚丙烯亚胺型钯金属树枝状大分子催化剂(图 11)。

图 11 聚丙烯亚胺型钯金属树枝状大分子催化剂的结构^[87]Fig. 11 Structure of polypropylidene palladium dendrimer catalyst^[87]

此催化剂的表面上具有 4 个 PdCl₂ 基团, 以其为催化剂前驱体, 以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂进行活化, 然后进行乙烯聚合反应。结果表明, 此催化剂在 n(Al)/n(Pd)=500~1500 时, 对乙烯的催化活性为 0.870~118 kg/(mol·h)。当 n(Al)/n(Pd)=1000 时, 催化活性最高, 可能是由于, 多核前体中催化

中心的局部浓度增加所致。因树枝端基基团与其结构的协同效应使其催化产物为高重均相对分子质量聚乙烯 ($M_w=1.407\times 10^6$), 与茂金属和某些含钪配合物的催化活性相当。

王金凤等^[88]合成了 3 代聚酰胺-胺支化大分子化合物 (图 12), 然后用苯甲醛、苄基氯和三苯基甲基氯对其进行结构修饰, 使其外层的每个—NH₂

分别连接 1、2 或 3 个苯环, 最后将 TiCl₄ 与这些改性的化合物结合制备配合物, 将其用于催化 α -甲基苯乙烯的聚合反应, 发现此配合物不溶于单体, 因此, 引发的聚合反应是非均相的; 而当不加入配合物时, 聚合反应不发生。因此, 此树枝状金属配合物具有催化性能, 但引发聚合需要很长时间, 并且所得聚合物的重均相对分子质量较低、分布较窄。

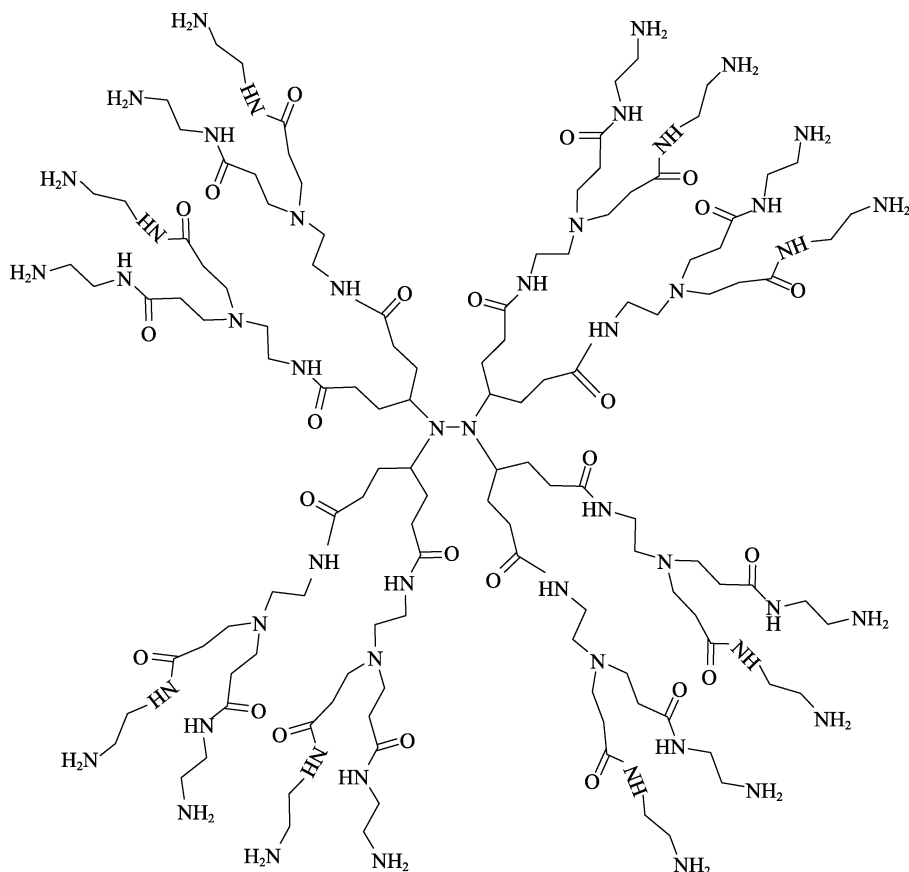


图 12 3 代聚酰胺-胺型树枝状化合物的结构^[88]

Fig. 12 Structure of 3rd generation polyamide-amine dendritic compound^[88]

3 结束语与展望

树枝状金属催化剂的合成方法相对简单, 反应条件相对温和, 其独特的三维分支结构提供了丰富的活性位点和优异的物质传递特性, 并根据结构调控制备不同性能的产物。目前, 不同的金属活性中心可以负载树枝状大分子构建不同结构的树枝状金属催化剂, 但这类催化剂在实际应用中也面临着稳定性不足、制备工艺复杂以及易受环境影响等挑战。未来, 通过精确调控催化剂的结构, 开发合成路径, 结合先进的表征和监测技术, 有望进一步优化树枝状金属催化剂的性能, 拓展其在化工、能源等领域的应用, 为实现可持续发展的催化技术奠定坚实基础。因此, 可从以下方面开展进一步的研究:

(1) 通过改变树枝状金属催化剂的负载配体类

型和金属活性中心, 精确控制配体的空间构型和功能团的位置, 实现对催化剂活性和选择性的高度定制化, 可控性催化聚合反应, 增加产品品类, 提高产品质量。

(2) 深入研究树枝状金属催化剂催化聚合的各项聚合机理、动力学因素, 结合实验数据和理论计算, 构建精确的动力学模型, 预测在不同操作条件下的催化剂性能, 为工业放大和优化提供依据。

(3) 着力于树枝状结构与产物选择性间的构效关系研究, 发展新型树枝状金属催化剂。

参考文献:

- [1] SOROKINA S A, SHIFRINA Z B. Dendrimers as anti-amyloid agents[J]. *Pharmaceutics*, 2022, 14(4): 760.
- [2] CRUZ A, BARBOSA J, ANTUNES P, et al. A glimpse into dendrimers integration in cancer imaging and theranostics[J]. *International*

- Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(6): 5430.
- [3] BABY A, JULIETRAJA K, XAVIER D A. On molecular structural characterization of cyclen cored dendrimers[J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2024, 44(2): 707-729.
- [4] SAWADA A, TACHI Y, KOZAKI M. Synthesis and metal-complexation of a trimer of dendrimers with bipyridine cores in the center of conjugated chains[J]. ChemistrySelect, 2023, 8(47): e202303500.
- [5] PERCEC V, SAHOO D, ADAMSON J. Stimuli-responsive principles of supramolecular organizations emerging from self-assembling and self-organizable dendrons, dendrimers, and dendronized polymers[J]. Polymer, 2023, 15(8): 1832.
- [6] DHULL A, YU C, WILMOTH A H, *et al.* Dendrimers in corneal drug delivery: Recent developments and translational opportunities[J]. Pharmaceutics, 2023, 15(6): 1591.
- [7] SHWETHA R, NAGARAJU D H, GEETHA R, *et al.* Dendritic ferroselite (FeSe_2) with 2D carbon-based nanosheets of rGO and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(12): 1-10.
- [8] GUO L L, WANG Q X, SHI Q Q, *et al.* Controlled synthesis of dendritic ruthenium nanostructures under microwave irradiation and their catalytic properties for *p*-chloronitrobenzene hydrogenation[J]. Transition Metal Chemistry, 2020, 4(46): 37-47.
- [9] LIU Y T, WANG Z H, GUO N, *et al.* Polydopamine-encapsulated dendritic organosilica nanoparticles as amphiphilic platforms for highly efficient heterogeneous catalysis in water[J]. Chinese Chemistry: English Version, 2021, 39(7): 8-16.
- [10] SIANG T J, JALILAA, HAMBALI H U, *et al.* Dendritic mesoporous Ni/KCC-1 for partial oxidation of methane to syngas[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 808(1): 012006.
- [11] ATIQUILLAH M, AL-SARKHI A H, AL-THENAYAN F M, *et al.* Energy-saving UHMW polymeric flow aids: Catalyst and polymerization process development[J]. Catalysts, 2019, 9(12): 1002.
- [12] SIVANESAN D, SEO B, LIM C S, *et al.* An additional potential donor-bearing alkylidene-containing latent NHC-ruthenium-based catalyst for olefin metathesis polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(14): 2511-2518.
- [13] ZHANG H C, FANG Y X, HUANG M L, *et al.* Effect of ligand steric hindrance on catalytic polymerization of cycloolefin polymer (COP)[J]. ChemistrySelect, 2023, 8(25): e202300651.
- [14] SHWETHA R R. Dendritic ferroselite (FeSe_2) with 2D carbon-based nanosheets of rGO and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(12): 1-10.
- [15] MU A, CAO Z, HUANG D, *et al.* Effects of the major formaldehyde catalyzer adh5 on phenotypes of fanconi anemia zebrafish model[J]. Molecular Biology Reports, 2023, 50(10): 8385-8395.
- [16] WICKAKSONO G, DJORDJEVIC I, SHAH A H, *et al.* Photoreology of bioadhesive dendrimer polycaprolactone composites[J]. Polymer Testing, 2019, 80: 106099.
- [17] ASTRUC D. The supramolecular redox functions of metallomacromolecules[J]. Leather Science and Engineering, 2020, 2(1): 1186-1202.
- [18] SMITH R J, FABIANI T, WANG S Y, *et al.* Exploring the physicochemical and morphological properties of peptide dized dendrimers (Dendri Peps) and their aggregates[J]. Journal of Polymer Science, 2020, 58(16): 1-14.
- [19] STICOZZI C, BELMONTE G, FROSINI M, *et al.* Correction to: Nitric oxide/cyclic GMP-dependent calcium signalling mediates IL-6 and TNF- α -induced expression of glial fibrillary acid protein[J]. Journal of Molecular Neuroscience, 2021, 71(4): 1-2.
- [20] MEMARIAN P, SOLOUK A, BAGHER Z, *et al.* Ionic conductive nanocomposite based on poly(L-lactic acid)/poly(amidoamine) dendrimerelectrospun nanofibrous for biomedical application[J]. Biomedical Materials, 2022, 17(1): 015007.
- [21] PATTERSON C M, BALACHANDER S B, GRANT I, *et al.* Design and optimisation of dendrimer-conjugated Bcl_2/x_L inhibitor, AZD0466, with improved therapeutic index for cancer therapy[J]. Communications Biology, 2021, 4(1): 1-12.
- [22] CHEN S J, HUANG S T, LI Y, *et al.* Recent advances in epsilon-poly-L-lysine and L-lysine-based dendrimer synthesis, modification, and biomedical applications[J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 659304.
- [23] LIU Y T, WANG Z H, GUO N, *et al.* Polydopamine-encapsulated dendritic organosilica nanoparticles as amphiphilic platforms for highly efficient heterogeneous catalysis in water[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39(7): 1975-1982.
- [24] SUI R H, CHARPENTIER P A, MARRIOTT R A. Metal oxide-related dendritic structures: Self-assembly and applications for sensor, catalysis, energy conversion and beyond[J]. Nanomaterials, 2021, 11(7): 1686-1707.
- [25] CHOW H F, MONG T K K, NONGRUM M F, *et al.* The synthesis and properties of novel functional dendritic molecules[J]. Tetrahedron, 1998, 54(40): 8543-8660.
- [26] TOMALIA D A, BAKER H, DEWARD J, *et al.* A new class of polymers: Starburst dendritic macromolecules[J]. Polymer Journal, 1985, 17: 117-132.
- [27] NEWKOME G R, YAO Z Q, BAKER G R, *et al.* Cascade molecules: A new approach to micelles[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1985, 50(11): 2003-2004.
- [28] WU J S, LI J X, SHU N, *et al.* A polyamidoamine (PAMAM) derivative dendrimer with high loading capacity of TLR7/8 agonist for improved cancer immunotherapy[J]. Nano Research, 2022, 15(1): 510-518.
- [29] IZADI M, MARDANI H, ROGHANI-MAMAQANI H, *et al.* Effect of poly(amidoamine) dendrimer-grafted silica nanoparticles and different chain extenders on thermal properties of epoxy-modified polyurethane composites[J]. Bulletin of Materials Science, 2021, 44(3): 199-211.
- [30] RAPELANG P, JI-HYANG N, REINOUT M, *et al.* Determination of maximum loading capacity of polyamidoamine (PAMAM) dendrimers and evaluation of Cu_{55} dendrimer-encapsulated nanoparticles for catalytic activity[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2018, 50(10): 693-704.
- [31] HAMPEL H, GAO P, CUMMINGS J, *et al.* The foundation and architecture of precision medicine in neurology and psychiatry[J]. Trends in Neurosciences, 2023, 46(3): 176-198.
- [32] HABIB M A, MANDAVKAR R, BURSE S, *et al.* Design of boron-based ternary W_3CoB_3 electrocatalyst for the improved HER and OER performances[J]. Materials Today Energy, 2022, 26: 101021.
- [33] RIBEIRO E F, MORELL P, NICOLETTI V R, *et al.* Protein and polysaccharide-based particles used for Pickering emulsion stabilisation[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 119(2): 106839.
- [34] LIU Z, HU M, ZHANG S, *et al.* Oil-in-water Pickering emulsion stabilization with oppositely charged polysaccharide particles: Chitin nanocrystals/fucoidan complexes[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(7): 3003-3012.
- [35] LI F F, LI X H, HUANG K L, *et al.* Preparation and characterization of Pickering emulsion stabilized by hordein-chitosan complex particles[J]. Journal of Food Engineering, 2021, 292: 110275.
- [36] SU J Q, GUO Q, CHEN Y L, *et al.* Characterization and formation mechanism of lutein Pickering emulsion gels stabilized by β -lactoglobulin-gum arabic composite colloidal nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105276.
- [37] SOUSA A M, PEREIRA M J, MATOS H A. Oil-in-water and water-in-oil emulsions formation and demulsification[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 210: 110041.
- [38] SOUNDARARAJAN K, JEYARAJAN H R M, KAMARAJAPURATHU R S, *et al.* Facile and innovative catalytic protocol for intramolecular Friedel-Crafts cyclization of Morita-Baylis-Hillman adducts: Synergistic combination of chiral (salen) chromium(III)/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ catalysis[J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2021, 17: 2186-2193.
- [39] ANTONOV A A, SUN W H, BRYLIAKOV K P. New family of single-component Ni catalysts for ethylene polymerization to high and ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. Science China Chemistry, 2020, 63(6): 2-11.

- [40] CHOW H F, MAK C C. Dendritic bis(oxazoline) copper (II) catalysts. 2.1 Synthesis, reactivity, and substrate selectivity[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1997, 62(15): 5116-5127.
- [41] CHEN A, LIAO D H, CHEN C L. Promoting ethylene (co)polymerization in aliphatic hydrocarbon solvents using *tert*-butyl substituted nickel catalysts[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2022, 40(2): 215-222.
- [42] HU X D, SHAN B Q, TAO R, *et al.* Interfacial hydroxyl promotes the reduction of 4-nitrophenol by Ag-based catalysts confined in dendritic mesoporous silica nanospheres[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(4): 2446-2453.
- [43] WANG X, LIU S, HOU C, *et al.* Simultaneous detection of Pb²⁺ and Cu²⁺ based on catalytic etching of agnts@aunhs colorimetric nanoprobe[J]. Microchemical Journal, 2024, 196: 109576.
- [44] DU H Y, WANG K, TSIKARAS P, *et al.* Excavated and dendritic Pt-Co nanocubes as efficient ethylene glycol and glycerol oxidation electrocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 258: 1-19.
- [45] PEKKARI A, SAY Z, SUSARREY-ARCE A, *et al.* Continuous microfluidic synthesis of Pd nanocubes and PdPt core-shell nanoparticles and their catalysis of NO₂ reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 1-39.
- [46] TANG Y Q, CHEN F, WANG S, *et al.* Porous organic phenanthroline-based polymer as an efficient transition-metal-free heterogeneous catalyst for direct aromatic C—H activation[J]. Chemistry-A European Journal, 2021, 27(34): 8684-8688.
- [47] WANG Y X, ZHOU Q F, HE X X, *et al.* Dithienylethene metalodendrimers with high photochromic efficiency[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(3): 1613-1618.
- [48] STANEVA D, GRABCHEV I. Dendrimer as antimicrobial agents[J]. Dendrimer-Based Nanotherapeutics, 2021, 8: 363-384.
- [49] SHAO J Y, LI D, SHI J, *et al.* Recent progress in perovskite solar cells: Material science[J]. Science China Chemistry, 2023, 66(1): 10-64.
- [50] RIBUL M, GOLDSWORTHY K, COLLET C. Material-driven textile design (MDTD): A methodology for designing circular material-driven fabrication and finishing processes in the materials science laboratory[J]. Sustainability, 2021, 13(3): 1268.
- [51] OZDEN B. Incorporating sustainability in material science education: Adapting computer aid programs in teaching materials sustainability[J]. MRS Communications, 2021, 11: 685-691.
- [52] SHARMA P, GUPTA V, SOOD S K. Analyzing the contribution of material science in quantum cryptography: A scientometric study[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2024, 124(1): e27280.
- [53] BEZERRA M P A, JAVARINI C L, VALIM T C, *et al.* Triazole: A new perspective in medicinal chemistry and material science[J]. Current Organic Chemistry, 2022, 26(18): 1691-1702.
- [54] KIMMIG J, ZECHEL S, SCHUBERT U S. Digital transformation in materials science: A paradigm change in material's development[J]. Advanced Materials, 2021, 33(8): 2004940.
- [55] LIU Y H, LI B W, MA C Q, *et al.* Recent progress in organic solar cells (Part I material science)[J]. Science China Chemistry, 2022, 65: 224-268.
- [56] DURAN M, SERRANO A, NIKULIN A, *et al.* Microcapsule production by droplet microfluidics: A review from the material science approach[J]. Materials & Design, 2022, 223: 111230.
- [57] TRIVIÑO V. Towards a characterization of metaphysics of biology: Metaphysics for and metaphysics in biology[J]. Synthese, 2022, 200(5): 428.
- [58] ALDULIJAN I, BEAL J, BILLERBECK S, *et al.* Functional synthetic biology[J]. Synthetic Biology, 2023, 8(1): ysad006.
- [59] HEINEMANN M, PANKE S. Synthetic biology-putting engineering into biology[J]. Bioinformatics, 2006, 22(22): 2790-2799.
- [60] SPASSER L, BRIK A. Chemistry and biology of the ubiquitin signal[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(28): 6840-6862.
- [61] MACKELPRANG R, ADAMALA K P, AURAND E R, *et al.* Making security viral: Shifting engineering biology culture and publishing[J]. ACS Synthetic Biology, 2022, 11(2): 522-527.
- [62] STILLMAN N R, MAYOR R. Generative models of morphogenesis in developmental biology[J]. Seminars in Cell & Developmental Biology, 2023, 147: 83-90.
- [63] HRICOVÍNI M, OWENS R J, BAK A, *et al.* Chemistry towards biology-instruct: Snapshot[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(23): 14815.
- [64] DONG R, YANG X X, WANG B H, *et al.* Mutual leveraging of proximity effects and click chemistry in chemical biology[J]. Medicinal Research Reviews, 2023, 43(2): 319-342.
- [65] MAJORAL J P, ZABLOCKA M, CIEPLUCH K, *et al.* Hybrid phosphorus-viologen dendrimers as new soft nanoparticles: Design and properties[J]. Organic Chemistry Frontiers, 2021, 8(16): 4607-4622.
- [66] KULIKOVA T, SHAMAGSUMOVA R, ROGOV A, *et al.* Electrochemical DNA-sensor based on macrocyclic dendrimers with terminal amino groups and carbon nanomaterials[J]. Sensors, 2023, 23(10): 4761.
- [67] RODRIGUEZ-PRIETO T, MICHLEWSKA S, HOŁOTA M, *et al.* Organometallic dendrimers based on ruthenium(II) *N*-heterocyclic carbenes and their implication as delivery systems of anticancer small interfering RNA[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2021, 223: 111540.
- [68] HE P, XIA K, SONG Y F, *et al.* Synthesis of multivalent sialyllactose-conjugated PAMAM dendrimers: Binding to SARS-CoV-2 spike protein and influenza hemagglutinin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 246: 125714.
- [69] MORGADO A, NAJERA F, LAGUNAS A, *et al.* Slightly congested amino terminal dendrimers. The synthesis of amide-based stable structures on a large scale[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(36): 5168-5177.
- [70] GOSSAGE R A, KUIL L A V D, KOTEN G V. Diaminoarylnickel(II) "pincer" complexes: Mechanistic considerations in the Kharasch addition reaction, controlled polymerization, and dendrimeric transition metal catalysts[J]. Cheminform, 1998, 29(7): 423-431.
- [71] VAN D K L A, GROVE D M, ZWIKKER J W, *et al.* New soluble polysiloxane polymers containing a pendant terdentate aryldiamine ligand substituent holding a highly catalytically active organometallic nickel(II) center[J]. Chemistry of Materials, 1994, 6(10): 1675-1683.
- [72] KOTEN G V, JASTRZEBSKI J T B H. Periphery-functionalized organometallic dendrimers for homogeneous catalysis[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 1999, 146(1): 317-323.
- [73] KOTEN G V, GOSSAGE R A, JASTRZEBSKI J T B H, *et al.* Synthesis and catalytic application of amino acid based dendritic macromolecules[J]. Tetrahedron Letters, 1999, 40(7): 1413-1416.
- [74] LIU Q, LI Z, LI J, *et al.* Three dimensional BaTiO₃ piezoelectric ceramics coated with TiO₂ nanoarray for high performance of piezo-photoelectric catalysis[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107267.
- [75] MAK C C, CHOW H F. Dendritic catalysts: Reactivity and mechanism of the dendritic bis(oxazoline) metal complex catalyzed Diels-Alder reaction[J]. Macromolecules, 1997, 30(4): 1228-1230.
- [76] KOPROWSKI M, ALEKSANDRA S, MARAVAL V, *et al.* α -Hydroxy ketones in high enantiomeric purity from asymmetric oxidation of enol phosphates with (salen)manganese(III) complex[J]. Cheminform, 2004, 36(17): 2599-2602.
- [77] KOPROWSKI M, SEBASTIÁN R M, ZABLOCKA M. Iminophosphine palladium complexes in catalytic stille coupling reactions: From monomers to dendrimers[J]. Organometallics, 2002, 21(22): 4680-4687.
- [78] ERIC OOSTEROM G, VAN HAAREN R J, REEK J N H, *et al.* Catalysis in the core of a carbosilane dendrimer[J]. Chemical Communications, 1999(12): 1119-1120.
- [79] DE GROOT D, DE WILDE J C, VAN HAAREN R J, *et al.* Palladium complexes of phosphine functionalised carbosilane dendrimers as catalysts in a continuous flow membrane reactor[J]. Chemical Communications, 1999(17): 1623-1624.
- [80] MIZUGAKI T, OOE M, EBITANI K, *et al.* Catalysis of dendrimer-bound Pd(II) complex: Selective hydrogenation of conjugated dienes to monoenes[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 145(1): 329-333.