



温敏聚合物负载钯催化剂的制备及其催化性能

张 硕^a, 华来玉^a, 周 磊^a, 徐振凯^a, 陈 涛^{a,b,c}, 王际平^{a,b,c}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;

b. 教育部生态染整工程技术研究中心; c. 国家纺织与日用化学国际科技合作基地, 杭州 310018)

摘 要: 以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)和 4-乙烯基三苯基膦(DPPS)为单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 通过溶液自由基聚合制备温敏聚合物 P(NIPAAm-co-DPPS); 然后将醋酸钯引入到 P(NIPAAm-co-DPPS), 并加入 NaBH₄ 还原, 可得到温敏聚合物负载钯催化剂 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)。通过调控 NIPAAm 与 DPPS 的摩尔投料比, 可得到一系列不同转变温度的温敏聚合物; 利用¹H NMR、³¹P NMR、GPC 对温敏聚合物的结构进行表征, 利用³¹P NMR、XRD 和 TEM 对所得催化剂进行表征, 并通过 TG 对 Pd 含量进行分析; 以水相中对硝基苯酚(4-NP)的还原为模型反应, 研究温度、催化剂用量以及循环使用次数对催化性能的影响。结果表明: P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0) 中 Pd 纳米粒子具有良好的分散性且含量为 2.8 wt%; 当温度低于其转变温度时该催化剂具有较高的催化活性, 转化率较高, 且在循环使用 10 次后, 转化率仍保持在 98%, 而当温度高于其转变温度时转化率显著降低。

关键词: 自由基聚合; 温敏聚合物; 负载型 Pd 催化剂; 对硝基苯酚; 还原

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)05-0333-08

Preparation of palladium catalyst supported by thermo-responsive polymer and its catalytic performance

ZHANG Shuo^a, HUA Laiyu^a, ZHOU Lei^a, XU Zhenkai^a, CHEN Tao^{a,b,c}, WANG Jiping^{a,b,c}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

c. National Base for International Science and Technology Cooperation in Textiles and Consumer-Goods Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Thermo-responsive polymers P(NIPAAm-co-DPPS) were synthesized with solution free-radical copolymerization by using N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and 4-vinyltriphenylphosphine (DPPS) as monomers and azodiisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. Then, palladium acetate was introduced into P(NIPAAm-co-DPPS) and reduced by NaBH₄ to obtain thermo-responsive polymer supported by palladium catalyst P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0). A series of thermo-responsive polymers with different transformation temperatures were obtained by adjusting the molar ratio of NIPAAm and DPPS. The thermo-responsive polymers were well characterized by ¹H NMR, ³¹P NMR and GPC; the catalyst was characterized by ³¹P NMR, XRD and TEM, and the content of Pd was analyzed by TG. The reduction of p-nitrophenol (4-NP) in the aqueous phase was used as a model reaction to study the effects of temperature, catalyst dosage and cycle number on catalytic performance. The results showed that the Pd nanoparticles in P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0) had good dispersity and the content was 2.8 wt%; when the

收稿日期: 2018-09-25 网络出版日期: 2018-12-01

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY17B020013); 浙江省重点科技研发项目(2017C03016)

作者简介: 张 硕(1993-), 男, 河南许昌人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成方面的研究。

通信作者: 陈 涛, E-mail: tao.chen@zstu.edu.cn

temperature was below its transformation temperature, the catalyst had high catalytic activity, and the conversion rate was high. Besides, the conversion rate still remained at 98% after 10 cycles, but it decreased significantly when the temperature was above its transformation temperature.

Key words: free-radical copolymerization; thermo-responsive polymer; supported Pd catalyst; p-nitrophenol; reduction

0 引言

在有机合成化学中,三苯基膦作为一种非常重要的有机金属配体或催化剂有着许多用途,对于将三苯基膦引入到聚合物载体上的研究备受研究者重视。目前,各种不同结构的聚合物载体化的三苯基膦在有机合成化学中得到了广泛应用,促进了小分子叔膦类化合物参与的化学反应的发展^[1-2]。利用含有乙烯基结构单元的 4-乙烯基三苯基膦单体,通过自由基聚合的方法可以直接获得含膦的有机高分子材料。这种含膦的有机高分子材料可以用于制备高分子负载型的金属催化剂如:高分子负载 Pd^[3]、Ru^[4]、Au^[5]和 Rh^[6]等过渡金属催化剂,并可将其应用于众多的有机催化反应^[7-10]。除此之外,贵金属催化剂在催化降解水资源中有毒有害污染物方面也有着广泛的应用,成为国内外的研究热点^[11-13]。

温敏高分子是指对外界温度刺激产生响应行为的智能型高分子^[14-16],如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚(甲基)丙烯酸酯类、聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)等均具有温敏特性。温敏高分子具有温度响应性的原因是侧链结构中往往同时含有一定数量的亲水基团和疏水基团,是一种两亲性的聚合物,在水溶液中存在一个低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST)^[17]。当环境温度低于 LCST 时,温敏高分子结构中的亲水基团能够与水分子之间形成氢键^[18],溶解于水中形成均相体系;当环境温度上升高于 LCST 时,温敏高分子与水分子间的氢键被破坏,温敏高分子间趋向于自身聚集,溶液发生相分离而变浑浊^[19]。本文通过改变 NIPAAm 与 DPPS 的摩尔投料比,利用自由基聚合的方法得到一系列具有不同 LCST 的温敏聚合物,以温敏聚合物作为 Pd 的载体制备具有高催化活性的温敏聚合物负载钯催化剂 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0),并将其应用于催化纯水体系中对硝基苯酚(4-NP)的还原反应,研究催化剂用量、反应温度以及循环使用次数对催化活性的影响。其中,温度是一种影响化学反应的重要因素,传统的有机催化反应往往随着温度的升高而反应速率加快。然

而对于温敏高分子负载型的催化剂,当环境温度高于其转变温度时,温敏聚合物链段发生收缩将催化活性位点包裹,使得催化活性降低,反应速率也大大降低。因此,本文的研究对于设计智能型催化剂具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm, 97%)购买于 Sigma-Aldrich,使用前经正己烷多次重结晶;偶氮二异丁腈(AIBN, 重结晶, 99%)、4-溴代苯乙烯(95%)均购买于麦克林试剂有限公司;1,4-二氧六环(99%)、醋酸钯(Pd(OAc)₂, 分析纯)、硼氢化钠(NaBH₄, 98%)、二苯基氯化膦(97%)、对苯二酚(HQ, 分析纯)、对硝基苯酚(4-NP, 98%)、氘代氯仿(CDCl₃, 分析纯)均购买于上海阿拉丁试剂有限公司;乙酸乙酯(分析纯)、正己烷(分析纯)、四氢呋喃(THF, 分析纯)均购买于杭州高晶精细化工有限公司,四氢呋喃经钠丝除水后备用;实验室去离子水。未说明的试剂均为市售试剂,均为分析纯。

1.2 仪器与设备

D-91128 型温控加热磁力搅拌仪(德国 Heidolph 公司),ARA 520 型电子精密天平(奥豪斯国际贸易(上海)有限公司),AVANCE AV 400 MHz 型傅里叶变换核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司),Lambda 35 型紫外分光光度计(珀金埃尔默仪器上海有限公司),UV-8000 型紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司),Waters-breeze 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),ARLXTRA 型 X 射线衍射仪(美国热电公司),PYRIS 1 型热重分析仪(美国 Perkin Elmer 公司),Q2000 型差示扫描量热仪(DSC, 美国 TA 公司),JEM-2100 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)。

1.3 4-乙烯基三苯基膦(DPPS)的合成

4-乙烯基三苯基膦(DPPS)根据文献^[20]报道的方法合成,其合成过程如图 1 所示。利用核磁共振波谱仪对 DPPS 的结构进行分析,¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ =7.69~7.43(m, 14H), 6.74

(dd, $J = 10.8, 17.6$ Hz, 1H), 5.85(d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.38(d, $J = 10.8$ Hz, 1H); ^{31}P NMR(CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = -4.73$ 。

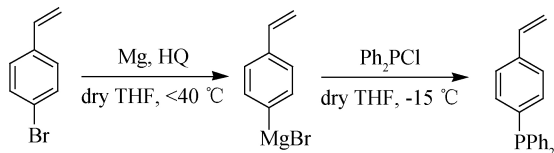


图1 4-乙炔基三苯基膦(DPPS)的合成

1.4 温敏聚合物 P(NIPAAm-co-DPPS)的合成

以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)为温敏单体, 4-乙炔基三苯基膦(DPPS)为共聚单体, AIBN 为引发剂, 采用溶液自由基聚合的方法制备具有不同 LCST 的温敏聚合物 P(NIPAAm-co-DPPS)。其中, NIPAAm 链段为共聚物提供温敏响应特性, DPPS 为 Pd 粒子提供配位络合的位点, 实现 Pd 的原位还原, 并且其作为一类疏水性的单体, 还可以起到调节温敏共聚物 LCST 的作用。设置 NIPAAm 与 DPPS 的摩尔投料比分别为 5:1、10:1、15:1 和 20:1, 制备一系列具有不同 LCST 的温敏共聚物并依次标记为样品 I、II、III、IV, 实现温敏聚合物的 LCST 设计可控。图 2 为 P(NIPAAm-co-DPPS)的合成过程示意图。制备细节如下: 分别称取 NIPAAm(0.57 g, 5.00 mmol), DPPS(0.14 g, 0.50 mmol)于 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 5 mL 1,4-二氧六环溶解, 通氮气除氧 30 min, 再加入引发剂 AIBN(6.6 mg, 0.04 mmol), 继续通氮气除氧 5 min, 将烧瓶转移到 75 °C 油浴中反应 48 h。反应结束后, 旋蒸除去有机溶剂得到粗产物。然后加入少量的 THF 溶解粗产物, 大量的正己烷进行沉淀, 重复此纯化过程 3 次, 40 °C 真空干燥得到白色固体产物 P(NIPAAm-co-DPPS)。

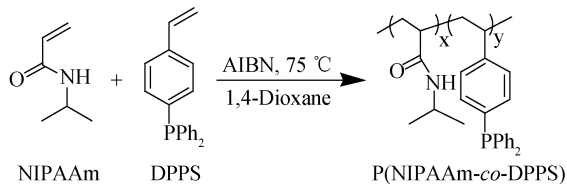


图2 P(NIPAAm-co-DPPS)的合成

1.5 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)催化剂的制备

以温敏聚合物作为 Pd 的载体, 通过 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与 DPPS 进行配位反应, 在 NaBH_4 的还原作用下得到温敏聚合物负载 Pd 催化剂, 如图 3 所示。操作细节如下: 称取 250.0 mg P(NIPAAm-co-DPPS)(样品 II, DPPS 的摩尔量为 0.10 mmol)加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 再量取 20 mL THF 缓慢加入到烧瓶中,

在室温下搅拌 2 h 使其充分溶解。在搅拌的同时, 将 22.0 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 缓慢加入到上述溶液中, 待溶液由无色变为黄色, 室温下继续搅拌 12 h, 再称取 38.0 mg NaBH_4 缓慢加入到上述溶液中, 室温下继续搅拌 12 h, 当溶液由黄色变为黑色后, 加入活性炭颗粒充分搅拌 12 h, 吸附未配位的 Pd。过滤去除活性炭颗粒, 然后旋蒸除去有机溶剂并用正己烷洗涤 3 次, 40 °C 真空干燥, 即得黑色粉末状物质 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)。

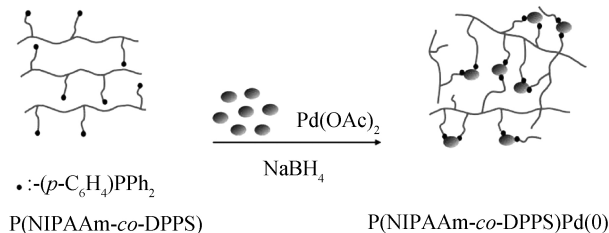


图3 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)催化剂的制备过程

1.6 温敏聚合物的 LCST 测试

利用 UV-Vis 或 DSC 测定温敏聚合物的 LCST。分别称取 10.0 mg 的样品 II、III、IV 溶解于 10 mL 的去离子水中得到 1 mg/mL 的聚合物水溶液, 使用配备循环水浴的 Lambda 35 型 UV-Vis 测定其 LCST。设定温度范围为 20~40 °C, 每一温度下稳定 5 min, 记录 500 nm 处透过率随温度的变化情况。聚合物的 LCST 定义为在 50% 透过率时的温度。利用 DSC 测试 LCST 低于室温的样品 I, 测试方法如下: 取 10.0 mg 样品 I, 氮气氛围下在 -10~40 °C 范围内以 5 °C/min 的升温速率测定其 LCST, 并将热流-温度曲线上最低点处的温度作为其 LCST。

1.7 4-NP 催化还原实验

4-NP 能够在 Pd 催化剂的催化下被某些还原剂还原为 4-AP(如图 4 所示), 4-AP 是目前应用比较广泛的一种精细有机化工中间体。在 UV-Vis 谱中, 加入 NaBH_4 的 4-NP 溶液的特征吸收峰位于 400 nm 处, 而 4-AP 的特征峰出现在 300 nm 处^[21]。因此, 在反应过程中可以通过检测 400 nm 处特征吸收峰的变化, 判断反应进程。操作细节如下: 在 100 mL 的圆底烧瓶中, 将 14.0 mg 4-NP 溶于 50 mL 去离子水中, 加入 380.0 mg NaBH_4 搅拌至完全溶解, 最后加入 5.0 mg P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0) (Pd 含量 2.8 wt%), 开始计算反应时间, 每隔 10 min 用针筒吸取反应液 1 mL, 经过滤器过滤除去催化剂并稀释 50 倍, 采用 UV-8000 型 UV-Vis 测定在 400 nm 处吸光度, 监测反应进行程度。以 4-

NP 转化率来表征催化剂的活性,公式如下:

$$X_{4\text{-NP}}/\% = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \tag{1}$$

其中: C_0 表示反应前 4-NP 的吸光度; C 表示反应后 4-NP 的吸光度。

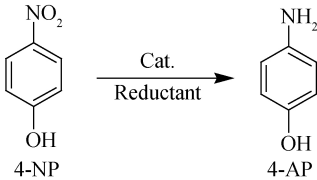


图4 4-NP 催化还原为 4-AP 的过程

2 结果与讨论

2.1 P(NIPAAm-co-DPPS)的结构表征

将成功制备的不同投料比例的 P(NIPAAm-co-DPPS)溶解于氘代氯仿(CDCl_3)中,利用核磁共振波谱(测试条件:AVANCE AV, 400 MHz)测定其 ^1H NMR 图,结果如图 5 所示。在 5.38 ppm 至 6.74 ppm 范围内未出现烯烃双键的信号,表明最终产物中没有残留的单体。对于 P(NIPAAm-co-DPPS)(样品 II),在 4.01 ppm 处出现的单峰(1H, $-\text{CH}-$)表明 NIPAAm 单体已经掺入到聚合物中,在 7.43 ppm 至 7.69 ppm 的区域中观察到芳环信号(14H, $\text{Ph}_2\text{P-Ph-}$),表明 DPPS 单体也掺入到聚合物中。表 1 展示了合成不同投料比的 P(NIPAAm-co-DPPS)的相关测试数据。发现:利用 GPC 测得聚合物的分子量在 3300~36000 之间,其中 P(NIPAAm-co-DPPS)(样品 II,投料比 10:1)的分子量为 9746。聚合物中 NIPAAm 摩尔量与 DPPS 摩尔量的实际比例由 ^1H NMR 确定,通过计算 NIPAAm 中的 $-\text{CH}-$ (4.01 ppm)和 DPPS 中的 $\text{Ph}_2\text{P-Ph-}$ (7.43~7.69 ppm)的积分面积比例可知,两种单体具有良好的共聚性能。

表 1 P(NIPAAm-co-DPPS)的相关数据

编号	NIPAAm 与 DPPS 投料比	DPPS 含量/%	分子量 (Mn)	分子量分 布(PDI)	LCST /℃
I	5:1	16.5	3362	1.49	10
II	10:1	5.4	9746	1.41	29
III	15:1	4.7	15497	1.59	31
IV	20:1	2.4	35970	1.47	32

注:DPPS 含量根据 ^1H NMR 计算;聚合物的分子量 Mn 及 PDI 由 GPC 测试;聚合物样品 II、III 和 IV 的转变温度由 UV-Vis 测试,样品 I 的转变温度由 DSC 测试。

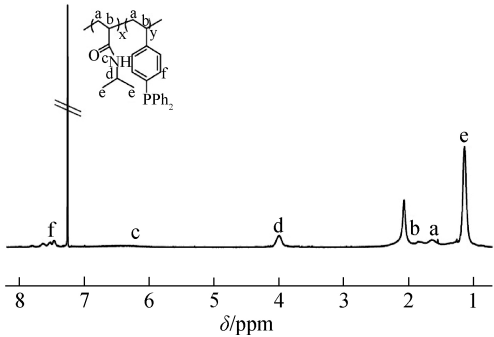
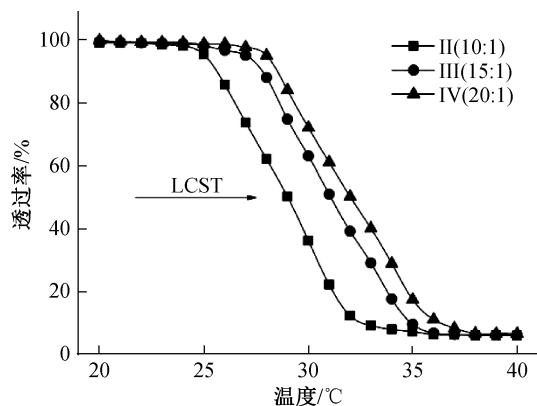


图5 P(NIPAAm-co-DPPS)的 ^1H NMR 图

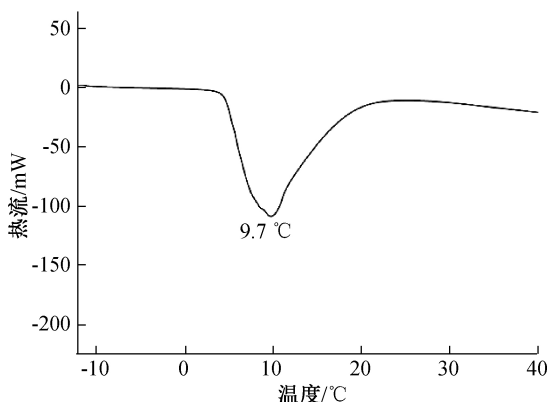
2.2 P(NIPAAm-co-DPPS) 的 LCST 及 ^{31}P NMR 分析

LCST 是温敏聚合物的一个重要特征,PNIPAAm 的 LCST 在 33 ℃左右,并且可通过引入亲水性或疏水性的共聚单体来进行调节。DPPS 是一种疏水性较强的共聚单体,与 NIPAAm 共聚可以起到调节共聚物 LCST 的作用,这种可调节性为其在催化领域的应用提供了方便。图 6(a)为温敏聚合物样品 II—IV 的水溶液透过率随温度变化的曲线,图 6(b)为 DSC 测试的温敏聚合物样品 I 的热流与温度的关系图。结果表明:DPPS 作为疏水性共聚单体与 NIPAAm 共聚,使得 PNIPAAm 的 LCST 都有不同程度的降低(表 1,样品 I—IV)。在这种情况下,由于疏水链段引入到共聚物中,更加有利于聚合物链段从亲水性转变为疏水性,使 LCST 向较低的温度转变。因此,可以通过改变投料中单体的摩尔比来实现温敏共聚物的 LCST 可控,以满足不同的应用需求。

在合成的一系列含有三苯基膦的温敏共聚物中,样品 II 的 LCST 为 29 ℃,在室温下可以溶解在水溶液中,并且可以通过升高温度($>\text{LCST}$)实现与水的相分离,这一特性应用于水相中的有机催化反应可以使体系由均相转变为非均相,对于控制反应的进行有着重要的意义。另一方面,三苯基膦作为一种优良的有机配体可以与各种过渡金属如钯、钌和铑等进行配位。因此,选择 P(NIPAAm-co-DPPS)(样品 II)与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 进行络合,通过加入还原剂 NaBH_4 将钯原位还原。为了证实磷原子与钯的配位成功,以 85% 的 H_3PO_4 作为外标,用 ^{31}P NMR 对 P(NIPAAm-co-DPPS)络合前后的样品进行表征,如图 7 所示。在-3.12 ppm 处观察到 P(NIPAAm-co-DPPS)的磷原子化学位移信号,当磷原子与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 发生络合后,磷原子信号转移到 24.52 ppm,发生了明显的化学位移变化^[22-23]。



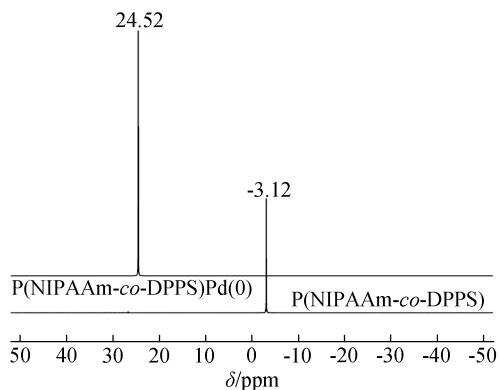
(a) 样品(II—IV)的透过率随温度变化的曲线



(b) 样品I的DSC曲线

图 6 P(NIPAAm-co-DPPS)的 LCST 测试

结果表明, 聚合物中的 DPPS 与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 配位成功。通过 UV-Vis 测定 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 的 LCST, 如图 8 所示。在与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 络合后, $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 的 LCST 为 31°C , 与未配位前相比略有提高, 原因是 DPPS 与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 的配位作用形成配位键, 导致其亲水性增强, 使得温敏聚合物负载钯催化剂的 LCST 增大^[24]。

图 7 P(NIPAAm-co-DPPS)配位前后的³¹P NMR 图

2.3 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 XRD 分析

将适量的 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 固体粉末平铺在样品台上, 室温下利用 X 射线衍射仪测定

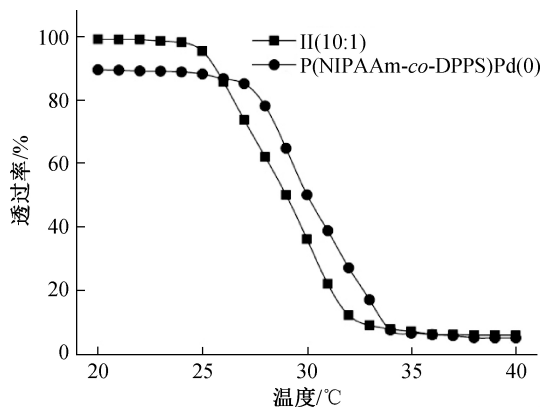


图 8 P(NIPAAm-co-DPPS)配位前后的 LCST

XRD 曲线以了解其晶体结构, 结果如图 9 所示。由图可知, 在 $2\theta = 40.1^\circ$ 处有 $\text{Pd}(111)$ 的 XRD 晶面衍射峰且 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 中 Pd 的结晶度较好^[25]。

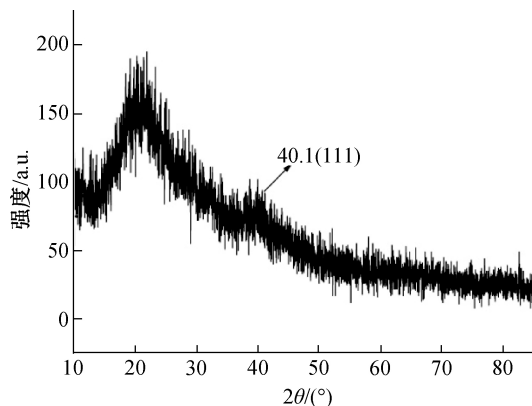


图 9 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 XRD 曲线

2.4 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TG 分析

将适量的 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 固体研磨成粉末, 利用 PYRIS 1 型热重分析仪(测试条件: 氮气氛围下, $30 \sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$)测定 Pd 的含量, 结果如图 10 所示。由 TG 曲线可以明显观察到, $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})$ 在 315°C 开始分解, 385°C 后分解速率比较缓慢, 而 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 在 340°C 开始分解, 热稳定性有所提高, 原因在于 Pd 与温敏聚合物中的配体 DPPS 发生配位作用。当温度达到 590°C 后, 该催化剂基本分解完全质量不再发生变化, 因此将两者的平衡重量百分数相减即得到 Pd 的含量为 $2.8 \text{ wt}\%$ 。

2.5 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TEM 分析

利用 TEM 对 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 催化剂中的 Pd 金属纳米粒子的尺寸大小和分散程度进行表征。图 11(a) 和 (b) 分别为 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 的 TEM 照片以及 Pd 纳米粒子的粒径分布柱状图, 由图可知, Pd 纳米粒子的粒径分布范

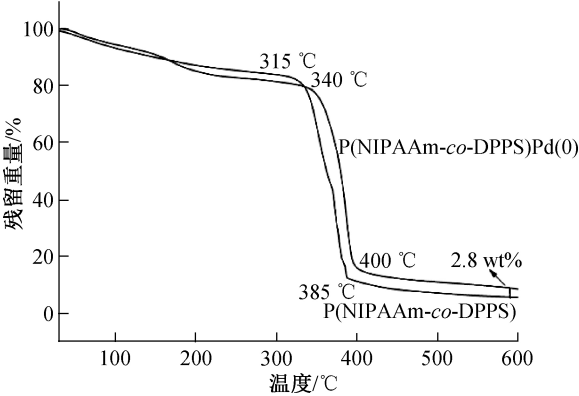
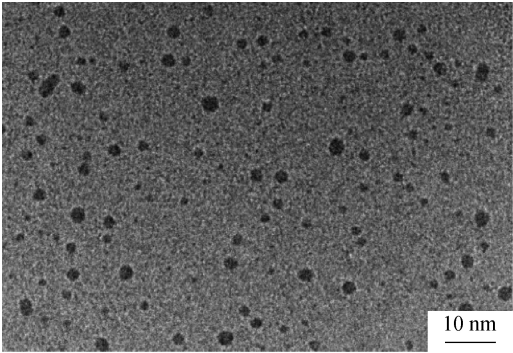
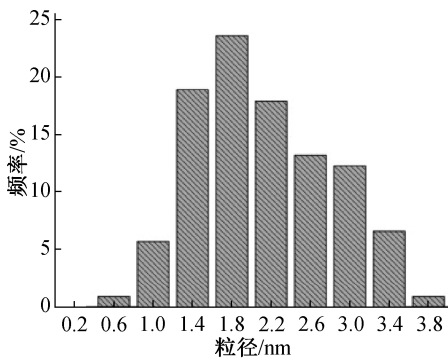


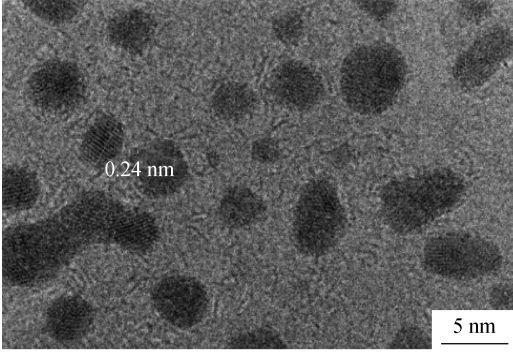
图 10 P(NIPAAm-co-DPPS)与
P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TG 曲线



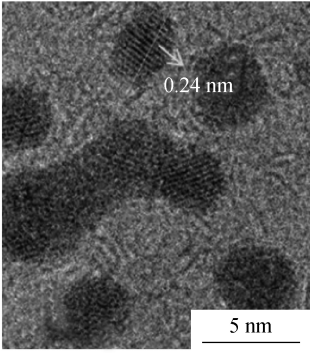
(a) P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)低倍率下TEM照片



(b) Pd纳米粒子的粒径分布图



(c) P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)高倍率下TEM照片



(d) 图(c)的放大图

图 11 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TEM 照片及 Pd 纳米粒子的粒径分布图

围主要在 1.2~2.7 nm,平均粒径大小约为 2.1 nm,尺寸较小、具有良好的单分散性。并且 Pd 纳米粒子均匀地分布在 P(NIPAAm-co-DPPS)上,没有发生团聚现象,同样具有较好的分散度,说明P(NIPAAm-co-DPPS)对 Pd 纳米粒子有良好的分散和支持作用。图 11(c)和(d)分别为高倍率下 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TEM 照片,通过局部放大图可以明显地观察到 Pd 纳米粒子的晶格线,测量得到晶面间距为 0.24 nm,对应的为 Pd(111)晶面。

2.6 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的催化性能分析
将所制备的 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)催化

剂应用于催化 NaBH_4 还原 4-NP 的反应,该催化剂表现出优异的催化活性。分别研究了不同催化剂用量、反应温度对催化效果的影响并对其循环使用性能进行测试,通过计算反应前后 4-NP 吸光度的比值(C/C_0)来计算反应的转化率。图 12(a)给出了不同催化剂用量对催化 4-NP 转化率的影响并设置对照组,其中催化剂的用量分别为 0、5.0、25.0、50.0 mg 以及 75.0 mg,在 25 °C 下进行反应。由图 12(a)可知,不加催化剂只加还原剂 NaBH_4 时该反应不能进行;随着催化剂用量的增多 4-NP 的转化率显著增大,在催化剂为 75.0 mg 时,该反应最快在 20 min 内完全转化。同时通过图 12(b)的 UV-

Vis 曲线观察到反应前 4-NP 的吸收峰在 400 nm 处,加入催化剂后变为 300 nm 处 4-AP 的吸收峰,说明该反应顺利进行。图 12(c)是在催化剂用量为 25.0 mg,不同温度(25、30、35 °C 及 40 °C)下的催化性能测试。研究发现,低于 30 °C 时该催化剂具有较高的催化活性,4-NP 转化率较高,30 min 内基本完全转化;而随着温度的升高,催化剂的活性明显降低,当温度达到 40 °C,4-NP 转化率显著减慢,反应结束后的转化率仅有 60%,原因在于当外界温度高于其转变温度时,该催化剂结构中的温敏聚合物链段发生卷曲、收缩,导致金属催化活性中心被包裹,催化活性降低,进而使反应的转化率减慢。在 25 °C,催

化剂用量为 25.0 mg 的条件下,将 14.0 mg 4-NP 溶于 50 mL 去离子水中,加入 380.0 mg NaBH_4 搅拌至完全溶解,最后加入 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$,溶液由黄色逐渐变为无色,反应结束用针筒吸取反应液 1 mL,经过滤器过滤除去催化剂并稀释 50

倍测定吸光度,接着再加入 14.0 mg 4-NP 和 380.0 mg NaBH_4 对催化剂的循环使用次数进行测试。结果如图 12(d) 所示,该催化剂在循环使用 10 次后,反应的转化率仍保持在 98%,几乎完全反应。

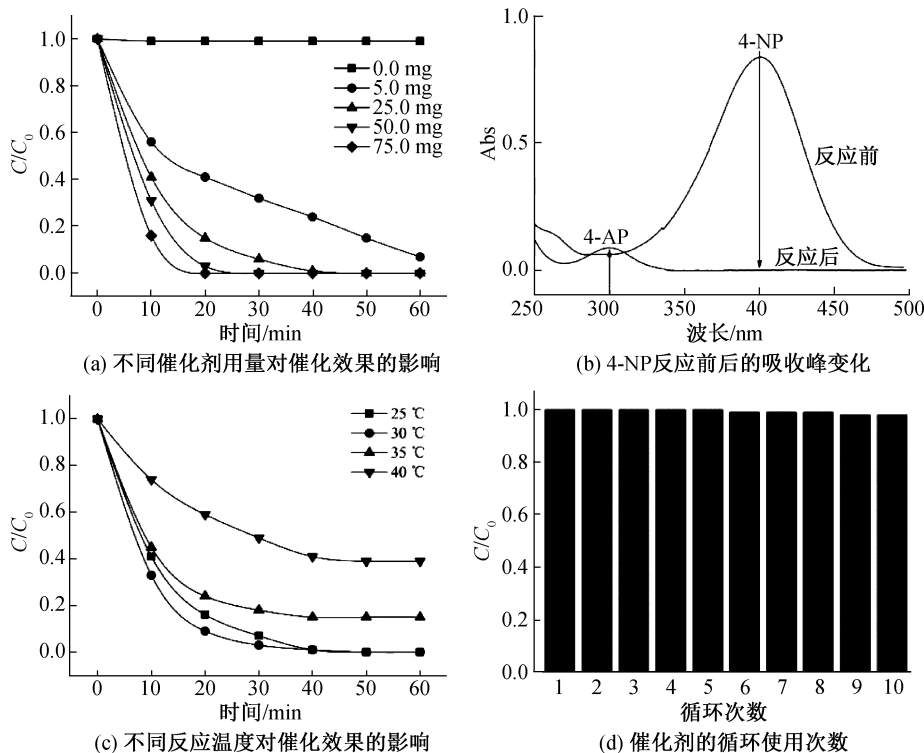


图 12 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 的催化性能测试

3 结 论

利用自由基聚合方法合成具有不同转变温度的 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})$, 并以其为 Pd 的载体制备一种新型的 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 催化剂, 通过 ^{31}P NMR、XRD、TEM 和 TG 对催化剂进行表征分析, 主要研究结果如下:

a) DPPS 是一种优良的金属配体且具有调节 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})$ 转变温度的作用。

b) $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})$ 对 Pd 具有良好的分散和支持作用, $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 中 Pd 的含量为 2.8 wt%, 转变温度在 31 °C。

c) 该催化剂应用于 4-NP 的还原反应具有优异的催化效果, 在循环使用 10 次后仍保持较高的催化活性, 且温度低于其转变温度时, 具有较高的催化活性和转化率, 而当温度高于其转变温度时, 温敏聚合物链段发生卷曲、收缩, 使得金属催化活性中心被包裹, 导致催化活性显著降低, 转化率变慢。

参考文献:

- [1] Trindade A F, Gois P M P, Afonso C A M. Recyclable stereoselective catalysts[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(2): 418-514.
- [2] Bergbreiter D E, Tian J, Hongfa C. Using soluble polymer supports to facilitate homogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(2): 530-582.
- [3] Srivastava R R, Zych A J, Jenkins D M, et al. Application of polymer-supported triphenylphosphine and microwave irradiation to the palladium-catalyzed cyanation of aryl triflates[J]. Synthetic Communications, 2007, 37(3): 431-438.
- [4] Vougioukalakis G C, Grubbs R H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts[J]. Chemical Reviews, 2009, 110(3): 1746-1787.
- [5] Chandrasekhar V, Krishnan V, Thilagar P. Hybrid polymeric ligands and polymer supported catalysts containing cyclophosphazenes[J]. Comptes Rendus Chimie, 2004, 7(8/9): 915-925.
- [6] Mastrorilli P, Nobile C F. Supported catalysts from polymerizable transition metal complexes[J].

- Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248 (3/4): 377-395.
- [7] Godoy F, Segarra C, Poyatos M, et al. Palladium catalysts with sulfonate-functionalized-NHC ligands for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in water [J]. Organometallics, 2011, 30(4): 684-688.
- [8] Leadbeater N E. Preparation of a resin-bound ruthenium phosphine complex and assessment of its use in transfer hydrogenation and hydrocarbon oxidation [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2001, 66(6): 2168-2170.
- [9] Kozlov A I, Kozlova A P, Liu H, et al. A new approach to active supported Au catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 182(1): 9-28.
- [10] Guerreiro P, Ratovelomanana-Vidal V, Genêt J P, et al. Recyclable diguanidinium-BINAP and PEG-BINAP supported catalysts: Syntheses and use in Rh(I) and Ru (II) asymmetric hydrogenation reactions [J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42(20): 3423-3426.
- [11] Mahdavi H, Heidari A A. Chelated palladium nanoparticles on the surface of plasma-treated polyethersulfone membrane for an efficient catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(2): 989-1001.
- [12] 陆标, 居乐乐, 沈秋平, 等. 一维 Cu-Au 纳米异质结构制备及催化性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(1): 146-151.
- [13] Kalarivalappil V, Divya C M, Wunderlich W, et al. Pd loaded TiO₂ nanotubes for the effective catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. Catalysis Letters, 2016, 146(2): 474-482.
- [14] Fang Q, Chen T, Zhong Q, et al. Thermoresponsive polymers based on oligo (ethylene glycol) methyl ether methacrylate and modified substrates with thermosensitivity[J]. Macromolecular Research, 2017, 25(3): 206-213.
- [15] 糜磊, 钟齐, 王际平. 无规和嵌段聚丙烯酸酯类温敏共聚物的转变行为研究[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(3): 278-283.
- [16] Roy D, Cambre J N, Sumerlin B S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35 (1/2): 278-301.
- [17] Peleshanko S, Anderson K D, Goodman M, et al. Thermoresponsive reversible behavior of multistimuli pluronic-based pentablock copolymer at the air-water interface[J]. Langmuir, 2007, 23(1): 25-30.
- [18] Nakayama Y, Yamaoka S, Nemoto Y, et al. Thermoresponsive heparin bioconjugate as novel aqueous antithrombogenic coating material [J]. Bioconjugate Chemistry, 2011, 22(2): 193-199.
- [19] Skrabania K, Kristen J, Laschewsky A, et al. Design, synthesis, and aqueous aggregation behavior of nonionic single and multiple thermoresponsive polymers[J]. Langmuir, 2007, 23(1): 84-93.
- [20] Liu Y, Feng X J, Wang Y M, et al. Improvement on the synthetic method for 4-styryldiphenylphosphine[J]. Journal of Molecular Science, 2010, 26(3): 159-162.
- [21] 殷月月, 杨勇, 张良柱, 等. 金/钯哑铃状纳米晶的制备及其催化对硝基苯酚还原研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(1): 19-26.
- [22] Xu Y, Wang T, He Z, et al. Synthesis of triphenylphosphine-based microporous organic nanotube framework supported Pd catalysts with excellent catalytic activity [J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(48): 7408-7415.
- [23] Amatore C, Jutand A, M'Barki M A. Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd(OAc)₂ and triphenylphosphine[J]. Organometallics, 1992, 11(9): 3009-3013.
- [24] Sun P, Shi X, Gan Z. Synthesis of terpyridine-functionalized poly (N-isopropylacrylamide)s and their metal complexes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 30 (4): 383-389.
- [25] 方奇生. 基于温敏高分子载体的催化剂的制备与应用 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 25-26.

(责任编辑:刘国金)