

· 研究简报 ·

含有不同脂肪环胺侧基的聚丙烯酰胺保护的贵金属胶体制备的研究*

卢华 武艺 田爱军 刘汉范**

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码: 100080)

关键词 聚丙烯酰胺、高分子保护胶体、贵金属胶体、铂属金属胶体

近年来高分子保护金属胶体的研究在金属催化剂领域中受到人们的突出关注^[1,2]。自 Hirai 等人^[3]对聚乙烯吡咯烷酮保护的铂族金属胶体的系统研究工作发表之后,一项重要的研究进展是双金属胶体的制备成功^[4-6]。当前制备窄分布乃至单分散胶体的努力成为众多研究的集中目标^[7,8],具有重要的理论意义和实际应用价值。Bradley^[9]等报道用金属蒸汽冷凝至含有高分子稳定剂的有机溶剂中制备得到 2.0—5.0nm 直径的金属胶体。Schmid^[10]等报道用水溶性三苯膦磺酸钠小分子配位体作为稳定剂制备得到直径为 18.6 ± 0.1 nm 的金胶体。Esumi 等^[11]用在有机溶剂中热解乙酸钯的方法制备得到不同粒径的均一球形的钯金属胶体。

我们以含有不同脂肪环胺侧基的聚丙烯酰胺为保护剂,结合采用不同的还原剂,试制备小粒径、窄分布的贵金属胶体的可能性。所以选用脂肪环胺侧基的聚丙烯酰胺体系的思想出发点是基于如下的一些考虑:(1)对于贵金属或铂属金属胶体的生成而言,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种明显优于聚乙烯醇(PVA)的高分子保护剂,侧基吡咯烷酮基是一环内酰胺结构;(2)在以钯金属等催化氢化反应时,酰胺类化合物有利于提高催化剂的活性。以下我们报道初步的研究结果:

高分子保护剂的制备

丙烯酰氯的合成: 参照文献^[12]的方法合成,收集 9.87×10^4 Pa 下,72—74℃间的馏份。

聚 N-丙烯酰-N'-甲基哌嗪(PAMP)的合成: 单体 N-丙烯酰-N'-甲基哌嗪(AMP)按文献^[13]的方法合成,减压蒸馏收集 98—100℃/133.3Pa 下的馏份。在 35℃下, N₂ 保护,在三口瓶中加入 2g AMP,以 DMF 为溶剂,AMP 浓度为 2M,引发剂(过氧化二月桂酰)浓度为 8×10^{-3} M,进行溶液聚合。反应 8h 后,在乙醚中沉淀、过滤、真空干燥,得 PAMP 1.2g。

用同样方法制备聚 N-丙烯酰吗啉(PAML),聚 N-丙烯酰吡咯烷酮(PAP),聚 N-丙烯酰六氢吡啶(PAPP),聚丙烯酰胺 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ (PAAm)。



* 1991年8月16日收到; 国家自然科学基金和中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学开放实验室资助项目

** 通讯联系人

高分子保护贵金属胶体的制备

采用醇还原法在烧瓶中加入 7.2×10^{-3} mmol PdCl₂, 0.5 mmol 链节的 PAMP, 加入甲醇 25 ml, 水 25 ml, 回流 4 h 得到棕黑色胶体溶液。其它金属及高分子保护剂的不同组合, 在相似的条件下进行反应。所得实验结果见表 1—3。

Tab. 1 Palladium colloids formed in methanol-water (1:1 v/v) system in the presence of polyacrylamides as protective agents

Protective polymer	Formation of colloid ^(a)	Average particle size (nm)	Distribution of colloidal particle size (nm)
PAML	+	2.5	2.0—3.0
PAP	—	—	—
PAMP	+	1.5	1.5—2.0
PAPP	—	—	—
PAAm	+	18.0	10.0—37.5 ⁽⁺⁾

Tab. 2 Preparation of precious metal colloids in methanol-water system in the presence of PAML as a protective agent

Metal salt	Formation of colloid ^(a)	Average particle size (nm)	Distribution of colloidal particle size (nm)
PdCl ₂	+	2.5	2.0—3.0
RhCl ₃ · 3H ₂ O	+	2.3	1.6—2.5
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	+	2.7	1.5—6.0
RuCl ₃ · 3H ₂ O	+	3.7	2.0—7.0
HAuCl ₄ · 4H ₂ O	+	27.4	15.8—52.0
AgNO ₃	+	5.3	1.3—6.0

Tab. 3 Formation of precious metal colloids in methanol-water system in the presence of PAPP as a protective agent

Metal salt	Formation of colloid ^(a)	Average particle size (nm)	Distribution of colloidal particle size (nm)
PdCl ₂	—	—	—
RhCl ₃ · 3H ₂ O	—	—	—
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	—	—	—
RuCl ₃ · 3H ₂ O	—	—	—
HAuCl ₄ · 4H ₂ O	+	23.4	3.0—108.8
AgNO ₃	—	—	—

Explanatory notes: (a) In the column of formation of colloid (+) Designates the formation of stable colloid, (—) Designates the appearance of a precipitate, there is no colloid formed; (b) In the column of distribution of colloidal particle size (+) Indicates the aggregation of colloidal particles

表 4 列出若干高分子保护金属胶体的催化氢化特性。

保护高分子在金属胶体的形成与稳定保持过程中的作用是一个十分复杂而又缺少了解的问题。我们根据文献报导的若干线索, 设计以含有不同脂肪环胺侧基的聚丙烯酰胺为保护剂, 希望通过改变侧基脂肪环胺的结构, 探索铂族元素及贵金属胶体的形成与酰胺结构间可能存在的关系, 或是寻求得到对于铂族及金银等贵金属胶体形成有优良保护性

Tab. 4 Colloidal Pd, Rh, and Pt in methanol-water system work as catalysts for hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene

Metallic colloid	Protective polymer	Average particle size (nm)	Initial velocity of hydrogen uptake (mol H ₂ /g atom metal.s)	Selectivity ^(a) (%)
Pd	PAML	2.5	5.10	99.7
Pd	PAMP	1.5	4.37	~100
Pd	PAAm	18.0	1.40	~100
Rh	PAML	2.3	2.50	90.1
Pt	PAML	2.7	0.67	83

(^a) Selectivity to cyclooctene at 100% conversion of 1,3-cyclooctadiene

能的高分子物质。

表 1—3 列出了部分实验的结果。由表 2 的结果可知,以 PAML 为保护剂时对 Pd、Rh 所形成的胶体不仅粒径小而且分布窄;对于 Pt、Ru、Ag 胶体粒径也很小,只是 Au 形成胶体时粒径较大,所以 PAML 是对于铂族元素及金银贵金属具有优良保护性能的高分子。与此相反,在以 PAPP 为保护剂时除 Au 能形成颗粒大、分布宽的胶体外,其余元素得到的只是沉淀,不形成胶体。所以 PAPP 是对于铂属元素及金、银贵金属保护性能差的高分子。在以 PAMP 为保护剂时,Pd 能形成粒径小、分布窄的稳定胶体。值得指出的是:PAMP 与 PAML 在结构上有一定的相似性,只是将吗啉中的一 O—基换成甲基哌嗪中的 CH₃—N< 基。

十分奇特的是 PAP,它与 PVP 的差别仅仅在于与—CH₂—CH—主链相连时增加了一个 >C=O 基。PVP 中的吡咯烷酮环直接以 N 与—CH₂—CH—主链相连,应该说明的是吡咯烷酮环本身是一个环状酰胺结构,而 PAP 则在于在胺基 N 的两侧同时存在两个 >C=O,是否由于这一结构形式导致了 PVP 与 PAP 间保护性能上的巨大差别,使 PVP 具有优良的保护性能,而 PAP 则连 Pd 胶体都无法形成。这里当然还可能有高分子物质的聚合度、分子量及其分布和溶解度等等的差别所带来的影响等等。但是上述初步探索所得结果是颇具启发性的,有可能成为新的更深入研究的一个起点。系统、细致的胶体合成、表征的研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Hirai, H., Toshima, N., in "Tailored Metal Catalysts" Iwasawa, Y., (Ed.) Reidel Publ., Dordrecht, 1986, pp. 121—140
- [2] 何炳林、孙君坦、李弘,石油化工,1988,17,247
- [3] Hirai, H., Nakao, Y., Toshima, N., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1978, A12, 1117; Hirai, H., Nakao, Y., Toshima, N., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1979, A13, 727; Hirai, H., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1979, A13, 633
- [4] Toshima, N., Kushihashi, K., Yonezawa, T., Hirai, H., *Chem. Lett.*, 1989, 1769
- [5] Toshima, N., Yonezawa, T., Harada, M., Asakura, K., Iwasawa, Y., *Chem. Lett.*, 1990, 815

- [6] Wang Yuan, Liu Hanfan, *Polymer Bulletin*, 1991, 25, 139
[7] Matijevic, E., *Langmuir*, 1986, 2, 12
[8] Thomas, J. M., *Pure & Appl. Chem.*, 1988, 60, 1517
[9] Bradley, J. S., Hill, E., Leonowicz, M. E., Witzke, H., *J. Mol. Catal.*, 1987, 41, 59
[10] Schmid, G., Lehnert, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, 28, 780
[11] Tano, T., Esumi, K., Meguro, K., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1989, 133, 530
[12] Stempel Jr., C. H., Cross, R. P., Mariella, R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2299
[13] 李福绵、王林、丁一卫、冯新德, 高分子通讯, 1985, 316

STUDY ON THE FORMATION OF NOBLE METAL COLLOIDS IN THE PRESENCE OF N-SUBSTITUTED POLYACRYLA- MIDE CONTAINING ALICYCLIC AMINO GROUPS

LU Hua, WU Yi, TIAN Aijun, LIU Hanfan

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, Post Code: 100080*)

ABSTRACT

The N-substituted polyacrylamide containing alicyclic amino rings, such as: poly-N-acryloyl-N'-methylpiperazine, poly-N-acryloyl-morpholine, poly-N-acryloyl-pyrrolidone, poly-N-acryloyl-piperidine, were examined as the protective polymers for the formation of the precious metal colloids. It was found that in the presence of poly-N-acryloyl-morpholine stable metallic colloids with fine particle size and narrow dispersion of palladium, rhodium, platinum, ruthenium and silver were formed by means of alcohol reduction in a methanol-water mixed solvent system. TEM measurements illustrated that in poly-N-acryloyl-N'-methylpiperazine protective system, palladium colloid was mostly distributed in the range of 1.5—2.0 nm with an average diameter of 1.6 nm; in poly-N-acryloyl-morpholine protective system, palladium colloid was in the range of 2.0—3.0 nm with an average diameter of 2.5 nm, rhodium colloid was in the range of 1.6—2.5 nm with an average diameter of 2.3 nm. Palladium, platinum and rhodium colloids formed were also surveyed as catalysts for hydrogenation of cyclooctadiene.

Key words Polyacrylamides, Polymer protected metallic colloid, Nobel metal colloids, Platinum metals colloids