華東理工大學学报 自然科学版 Natural Science Edition
JOURNAL OF EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

光控有机笼封装钯纳米粒子:硝基苯衍生物催化还原

王响利 李萌祺 朱为宏

Photocontrollable Organic Cage Encapsulated Palladium Nanoparticles: Catalytic Reduction of Nitrobenzene Derivatives

WANG Xiangli, LI Mengqi, ZHU Weihong

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20260121001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金钯复合结构的制备及其在有机染料降解方面的应用

Preparation of Au-Pd Composite Structures and Their Applications in the Degradation of Organic Pollutants

华东理工大学学报（自然科学版）. 2026, 52(1): 16-25 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20250520001

anti-EGFR scFv-FTH1/AP1-FTH1纳米粒子的构建及其治疗哮喘小鼠的应用

Construction of Anti-EGFR scFV-FTH1/AP1-FTH1 Nanoparticles and Its Application in the Treatment of Asthmatic Mice

华东理工大学学报（自然科学版）. 2023, 49(5): 693-701 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20220430002

负载铜纳米簇的氧化硅基杂化胶束制备及其化学动力学治疗

Preparation and Chemodynamic Therapy of Copper Nanoclusters-Loaded Silica-Based Hybrid Micelles

华东理工大学学报（自然科学版）. 2022, 48(4): 475-484 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20210425004

聚硅氧烷/纳米二氧化钛超疏水光催化复合涂层的制备和性能

Preparation and Properties of Polysiloxane/Nano Titanium Dioxide Composite Coatings with Superwettability and Photocatalytic Activity

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(6): 823-831 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20231205001

钴催化糠醛还原胺化反应合成糠胺

Cobalt-Catalyzed Furfural Reduction of Ammoniation to Synthesis of Furfuramine

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(4): 489-496 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230705001

负载钯簇的氧化硅基杂化胶束的制备及性能

Preparation and Performance of Palladium Clusters-Loaded Silica-Based Hybrid Micelles

华东理工大学学报（自然科学版）. 2023, 49(4): 498-507 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20220424001

扫码关注公众号，获取更多信息!

文章编号：1006-3080(2026)04-0466-12 DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20260121001

光控有机笼封装钯纳米粒子:硝基苯衍生物催化还原

王响利， 李萌祺， 朱为宏

（华东理工大学化学与分子工程学院, 精细化工研究所, 上海 200237）

摘要: 多孔有机笼具有内部孔道结构和稳定的芳香族骨架，同时具有多个钯结合位点，可调控钯纳米粒子的合成。近年来，不同类型的有机笼被用来构建催化反应的纳米粒子，但基于光控单元构建的有机笼被用于催化反应的案例仍然鲜有报道。本文利用含醛基的二噻吩乙烯体系与环己二胺发生动态亚胺化学反应，构筑出稳定的光控有机笼 POC-1, 随后 POC-1 封装金属纳米粒子钯形成纳米催化剂。通过电子显微镜对光控有机笼封装的钯纳米粒子进行表征，结果表明纳米催化剂被成功包裹进分子笼空腔内；通过紫外可见光谱系统比较纳米粒子对硝基芳烃还原的催化性能，表明开环态笼子是闭环态笼子的 4 倍；通过原位光照实验表明，催化反应活性差异是由开/闭环体钯的负载量不同导致的，且负载量与开/闭环体分子笼的空腔大小有关。

关键词: 光开关；多孔有机笼；钯纳米粒子；硝基苯衍生物；催化还原反应

中图分类号: O069 **文献标志码:** A

对具有高时间、高空间分辨率的化学过程进行调控是当前研究热点之一, 目前, 调控方式主要包括酸碱化学、机械力、氧化还原过程、配位化学和光等刺激等。由于光的非侵入性提供了良好的时间和空间分辨率, 可以用适当光源来实现精确控制[1-3]。另外, 使用预定波长的光可以选择性激发某些特定反应, 所以科学家们更倾向于光刺激来调控反应[4-7]。目前主要有两种方法实现上述调控, 一种是进行内部控制, 即底物或者产物具有光开关性能; 另一种是进行外部控制, 使用具有光开关性质的催化剂来实现外部控制。

在过去的二十年里, 具有固有内腔和可调表面的多孔有机笼已成为一类新型微孔材料, 在主客体识别[8]、分子分离[9-10]、传感器[11-12] 和催化方面[13-18] 具有广阔的应用前景。此外, 由于多孔有机笼具有结构可调性、热和化学稳定性、高孔隙率和独特的溶液加工性[19-21], 因此它能将各种金属纳米粒子封装在其纳米多孔腔内。例如, Yang 等[22] 报道了一种反向双溶剂方法, 将高催化活性的钯纳米粒子封装在离散的有机笼 RCC3 中, 用于氨硼烷 (AB)的水解产氢以及硝基芳烃的还原。

本研究尝试使用光控的有机笼封装金属纳米粒子来调控反应。已有研究在有机笼结构中构筑了含 Pd(II)[23-25]、Rh(II)[26]、Ni(II)[27-28]、Ru(II)[29]、Au(II)[30]、Ag(II)[31] 等几种离散结构, 结合成本因素, 钯作为首选研究对象。

综上, 本文基于全氟环戊烯为烯桥的二噻吩乙烯（DTE）体系, 通过亚胺缩合反应制成 [3+6] 型多孔有机笼, 将其作为载体来包裹金属纳米粒子, 制成纳米催化剂, 来调控催化反应的活性。进一步, 通过电子显微镜对制备的纳米催化剂进行表征, 验证了纳米催化剂被成功包裹进分子笼空腔内; 随后, 将光控多孔有机笼预先制备的纳米催化剂用于硝基苯衍生物的还原反应, 通过原位光照实验以及电感耦合等离子体发射光谱, 发现催化反应活性差异是由开/闭环体钯的负载量不同导致, 且此负载量可能与开/闭

收稿日期: 2026-01-21

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (22338006)

作者简介: 王响利（1997—）, 女, 甘肃人, 博士生, 主要研究方向为光致变色。E-mail: 18721182649@163.com

通信联系人: 李萌祺, E-mail: limengqi@ecust.edu.cn

引用本文: 王响利, 李萌祺, 朱为宏. 光控有机笼封装钯纳米粒子:硝基苯衍生物催化还原 [J]. 华东理工大学学报（自然科学版）, 2026, 52(4): 466-477.

Citation: WANG Xiangli, LI Mengqi, ZHU Weihong. Photocontrollable Organic Cage Encapsulated Palladium Nanoparticles: Catalytic Reduction of Nitrobenzene Derivatives[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(4): 466-477.

环体分子笼的空腔大小有关。该工作为光调控纳米颗粒催化反应提供了新的思路。

1　实验部分

1.1　原料和试剂

本文所用的原料和试剂均为市售分析纯, 未经进一步处理。5-溴异苯二醛: w = 99%, 购自毕得医药科技有限公司; R, R-环己二胺: w = 99%, 购自耐澄生物科技有限公司; 全氟环戊烯: w = 99%, 购自上海中和化工科技有限公司; 四 (三苯基膦) 钯 ($Pd(PPh_3)_4$): w = 99%, 购自阿达玛斯试剂有限公司。

1.2　测试与表征

核磁共振氢/碳谱仪 (德国 Brucker 公司, Brucker Avance III 400 型): 以四甲基硅烷 (TMS, 摩尔分数为 0.03%) 为内标, 氯仿为溶剂。高分辨率质谱仪 (美国 Waters 公司, LCT Premier XE 型): 以色谱级甲醇为溶剂进行测试。紫外-可见光吸收光谱仪 (美国 Agilent 公司, Agilent Cary 60 型) 和荧光光谱仪 (日本 Horiba 公司, Fluoromax 4 spectromete 型): 以 2×10^{-5} mol/L 的二氯甲烷为测试溶剂, Hg/Xe 灯 (Hamamatsu, LC8 Light ingcure, 200 W) 为光源。傅里叶变换红外光谱仪 (德国 Brucker 公司, Hyperion 3000 型): 使用溴化钾制成压片进行测试。透射电子显微镜 (美国 Thermo Fisher 公司, Talos F200X 型): 以甲醇为溶剂, 使用超薄铜网进行拍摄。电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司, iCAP PRO 型): 以 1 150 W 的功率进行测试。

1.3　多孔有机笼的合成及钯纳米粒子的制备

1.3.1　设计思路　以基于全氟环戊烯为烯桥的 DTE 体系作为光响应单元, 通过亚胺缩合反应制成[3+6]型多孔有机笼, 其具有多孔的内部结构和多个钯结合位点, 可以作为载体来包裹金属纳米粒子, 制成纳米催化剂来催化反应。通过 DTE-2 和 5-溴异苯二醛的 Suzuki 偶联反应合成配体 DTE-4CHO。然后, DTE-4CHO 与环己二胺反应合成目标多孔有机笼 POC-1, 合成路线见图 1。

1.3.2　配体 DTE-4CHO 的合成　100 mL 的三口瓶经干燥及氮气置换处理后依次加入化合物 DTE-1 (1.04 g, 2.0 mmol) 和无水四氢呋喃 (THF, 30 mL), 在氮气气氛下将混合体系转移至−78 ℃ 的制冷机中搅拌, 之后逐滴加入 2.5 mol/L 正丁基锂的正己烷溶液 (1.8 mL, 4.4 mmol), 在低温下持续搅拌 45 min, 再加入硼酸三甲酯 (0.7 mL, 6.0 mmol), 在−78 ℃ 条件下反应 1 h, 最后将反应体系升至室温并反应 4 h, 该反应产物无需分离提纯, 直接用于下一步反应。将 5-溴异苯二醛 (2.5 g, 11.8 mmol)、THF (30 mL) 加入到 200 mL 的三口瓶中, 搅拌至完全溶解, 随后加入浓度

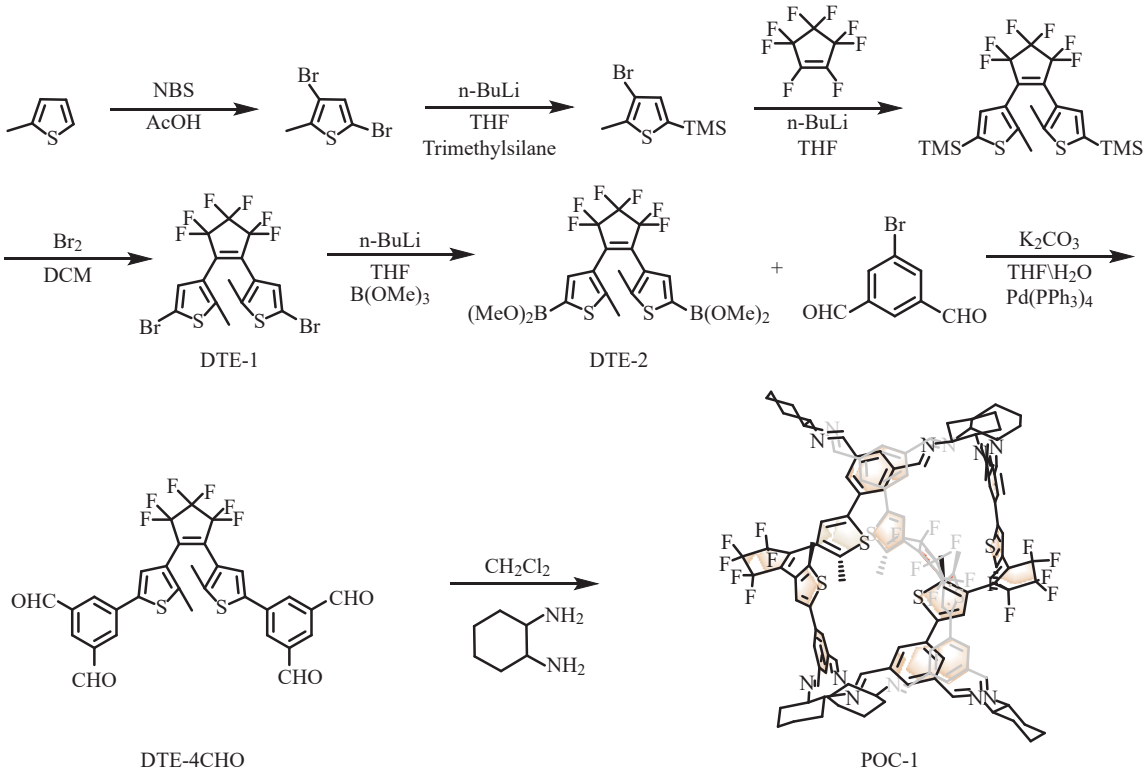


图 1　DTE-4CHO、POC-1 的合成路线

Fig. 1　Synthetic route of DTE-4CHO、POC-1

为 2 mol/L 的碳酸钾水溶液 (10 mL) 和 Pd $(PPh_3)_4$ (346.7 mg, 0.3 mmol), 氮气保护, 最后加入上述 DTE-1 的 THF 溶液, 将反应体系加热至 75 ℃ 反应 12 h。反应结束后, 浓缩反应液, 用 DCM 萃取 (40 mL × 3), 合并有机相并减压蒸发。反应物通过柱层析分离纯化 (石油醚和二氯甲烷体积比 3∶2), 得到 754.8 mg 的蓝色粉末状 DTE-4CHO, 产率 59.7%。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 293 K) δ: 2.04 (s, 6 H, —CH_3), 7.47 (s, 2 H, thienyl-H), 8.28~8.29 (m, 6 H, phenyl-H), 10.15 (s, 4 H, —CHO). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 293 K) δ: 190.60, 143.26, 139.38, 137.70, 135.40, 130.80, 130.17, 126.26, 124.46, 124.39, 14.79, 14.71。HRMS-ESI (*m/z*): $[M + H]^+$ Calcd. for ($C_{31}H_{18}O_4F_6S_2$), 633.0623, found: 633.0627。

1.3.3 多孔有机笼 POC-1 的合成 将 DTE-4CHO (63.21 mg, 0.1 mmol) 加入无水二氯甲烷 (20.0 mL) 中, 随后缓慢加入溶于无水二氯甲烷 (10.0 mL) 的手性 (R, R)-环己二胺 (22.8 mg, 0.20 mmol) 溶液。该混合物在室温下搅拌 5 d。反应完成后, 粗产物经二氯甲烷与正己烷重结晶, 得到浅白色固体 41.15 mg, 产率为 65.1%。^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$, 293 K) δ: 8.27 (s, 6 H, phenyl-H), 8.17(s, 6 H, phenyl-H), 8.06 (s, 6 H, phenyl-H), 7.93 (s, 6 H, benzyl-H), 7.42 (s, 6 H, benzyl-H), 7.20 (s, 6 H, thienyl-H), 3.55~3.50 (m, 6 H, —CH_3), 3.44~3.38 (m, 6 H, —CH_3), 1.92~1.82 (m, 66 H, —CH_3 and cyclohexanediamine-H)。 ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$, 293 K) δ: 159.98, 158.73, 141.53, 137.07, 136.98, 134.14, 131.26, 127.70, 126.10, 124.20, 123.50, 75.06, 74.94, 33.14, 32.86, 31.59, 24.48, 24.34, 22.66, 14.80, 14.13. HRMS-ESI (*m/z*): $[M + 2H]^{2+}$ Calcd. for ($C_{129}H_{114}N_{12}F_{18}S_6$),1 183.875 1, found: 1183.8745。

1.3.4 开环纳米粒子 Pd@o-POC-1 的制备 称取 POC-1 (14.2 mg, 6.00 μmol) 溶于 CH_2Cl_2 (3.0 mL), 随后在剧烈搅拌下向其中滴加浓度为 0.10 mol/L 的 $Pd(OAc)_2$ (22.55 mg, 0.1 mmol) 的 CH_2Cl_2 溶液 180.0 μL。在 25 ℃ 下搅拌过夜, 向反应混合物中滴加 $NaBH_4$ (4.09 mg, 108 μmol) 的甲醇溶液 (7.2 mL) 还原制备的混合物。室温搅拌 3.0 h 后, 将反应溶液浓缩至约 0.5 mL, 加乙醇沉淀 Pd@o-POC-1, 过滤除去混合物溶液, 并用乙醇洗涤 3 次, 在真空中干燥过夜, 得到 10.0 mg 的黑色粉末固体 Pd@o-POC-1, 产率为 70.4%。

1.3.5 闭环纳米粒子 Pd@c-POC-1 的制备 称取 POC-1 (14.2 mg, 6.00 μmol) 溶于 CH_2Cl_2 (3.0 mL), 用 254 nm 手持紫外灯照射 10 h。后续步骤与 Pd@o-POC-1 的制备方法相同, 纳米粒子制备过程如图 2(c) 所示。

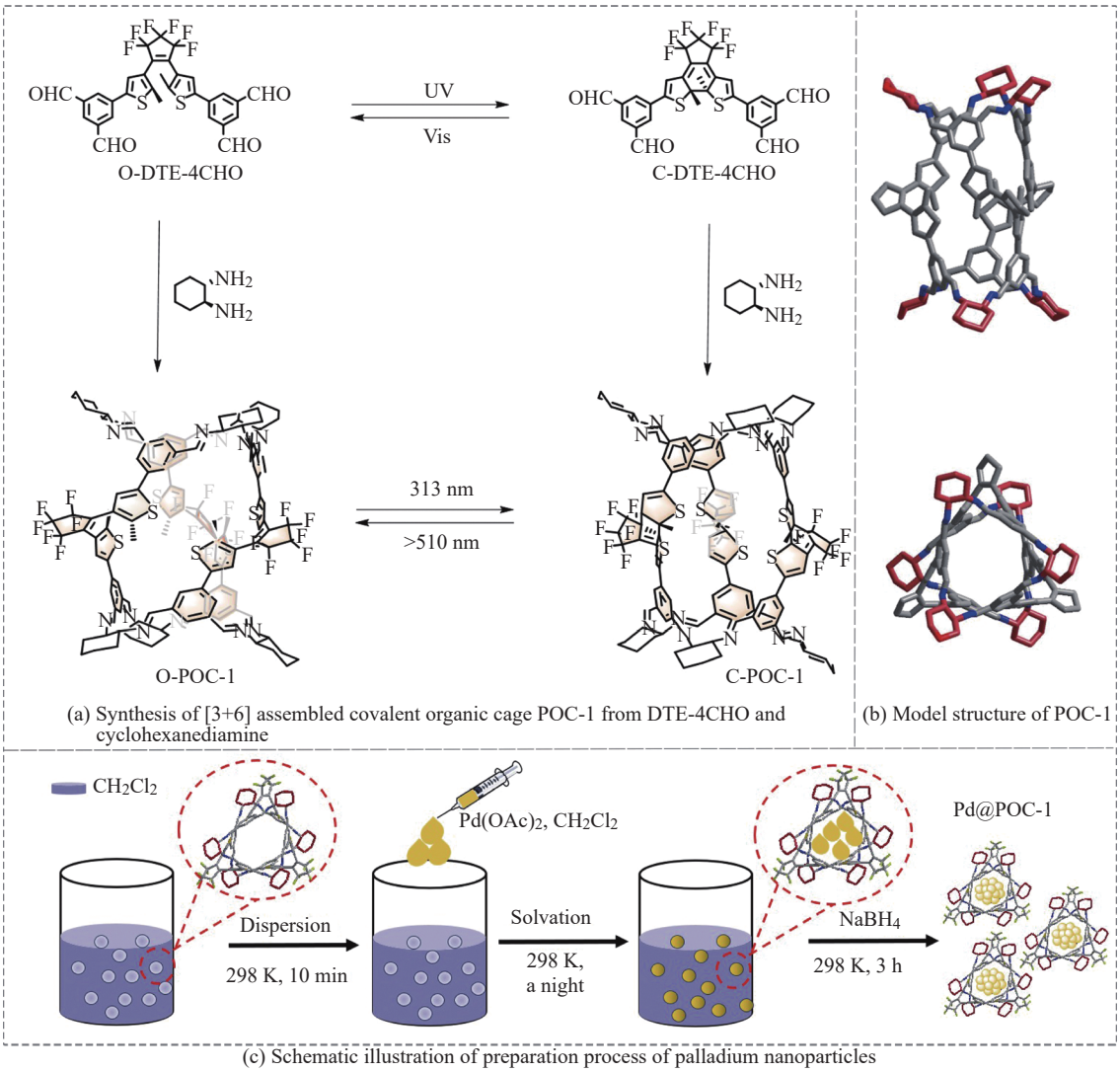
1.3.6 Pd Nanoparticles (Pd NPs) 的制备 在 2 180 μL CH_2Cl_2 中加入浓度为 0.10 mol/L 的 $Pd(OAc)_2$ (22.55 mg, 0.1 mmol) 的 CH_2Cl_2 溶液 1 mL。在 25 ℃ 下搅拌过夜, 向反应混合物中滴加 $NaBH_4$ (22.72 mg, 600 μmol) 的甲醇溶液 (40.0 mL) 以还原制备的混合物。室温搅拌 3.0 h 后, 将反应溶液浓缩至约 0.5 mL, 加乙醇沉淀 Pd NPs, 过滤除去混合物溶液, 并用乙醇洗涤 3 次, 在真空中干燥过夜, 得到 20.9 mg 的黑色粉末固体 Pd NPs, 产率为 92.6%。

2 结果与讨论

2.1 DTE-4CHO、POC-1 的光响应性能

通过 DTE-2 和 5-溴异苯二醛的 Suzuki 偶联反应合成了醛配体 DTE-4CHO。利用^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和质谱对配体的结构进行了全面鉴定。通过 DTE-CHO 与环己二胺的反应, 设计并制备了光致变色笼 POC-1 (图 2(a))。产物的^{1}H-NMR、^{13}C-NMR和质谱均与之前报道的结果一致[32], 证实了 POC-1 的成功形成。在 ESI-MS 图谱中, *m/z*=2 366.747 1、1 183.874 5 分别对应于 $[M + H]^+$、$[M + 2H]^{2+}$。POC-1 具有典型的 [3 + 6] 分子结构, 由 3 个二噻吩乙烯单元和 6 个环己二胺自组装而成 (图 2(b))。亚胺键的动态性质确保了在平衡状态下形成热力学上最稳定的产物[33]。

为了测试光致变色行为, 本文用(313 ± 10) nm 的紫外光照射 POC-1 在二氯甲烷溶液中的开环体, 每隔 10 s 记录一次其吸收光谱, 直到光谱没有变化为止。照射后, 随着紫外区吸光度的降低, 在 450~720 nm 范围内出现了一个新的低能量吸收带, 并在 349 nm 处出现了一个明显的等吸收点图 3(a)。与此同时, POC-1 的二氯甲烷溶液由无色变为蓝色, 这是由闭环体中形成的大 π 共轭结构造成的。这些特征与 DTE 从开环体转变为闭环体的典型光致变色性能一致[34]。在紫外光 ((313 ± 10) nm) 和可见光 (>510 nm) 交替照射下, POC-1 在开环体和光稳态 (Photostationary State, PSS) 之间反复切换, 表现出明显的抗疲劳性, 12 个周期后无明显降解 (图 3(b))。此外, POC-1 的开环体和光稳态在室温下表现出较好的热稳定性, 在 1 500 min 内仅有轻微衰减 (图 3(c))。有趣的是, 本文发现配体 DTE-4CHO 也具有类似的电子吸收光谱和光致变色性能 (图 3(d), 3(e) 和 3(f))。这一发现表明, 多孔有机笼同配体一样也具有优异的光致变色性能, 且不受框架的明显限制。与配体 DTE-4CHO 相比, POC-1 的量子产率有所下降, 这可能是由于分子笼形成后, 环张力限制了噻吩分子的旋转。在 λ=



(a) Synthesis of [3+6] assembled covalent organic cage POC-1 from DTE-4CHO and cyclohexanediamine

(b) Model structure of POC-1

(c) Schematic illustration of preparation process of palladium nanoparticles

图 2　POC-1 和 Pd@POC-1 的设计与合成

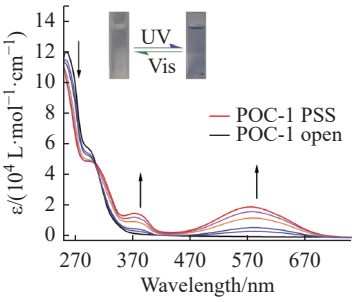
Fig. 2　Design and synthesis of POC-1 and Pd@POC-1

(313 ± 10) nm 的照射条件下, 随着时间的推移, 开环体的峰逐渐减小, 闭环体的峰逐渐增大, 290 min 后无变化。同时, 峰值是杂乱的, 这主要是由于笼子的逐步异构造成的 (图 3(g))。

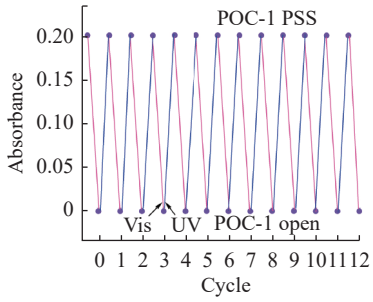
2.2　光开关有机笼封装钯纳米粒子的表征

由于金属钯具有优异的催化性能, 可用于加氢反应、碳-碳偶联反应和氨化反应, 因此被选为制备催化剂的活性成分[35]。在纳米粒子制备过程中, 室温下用 $Pd(OAc)_2$ 的橙黄色溶液处理 POC-1 的淡黄色溶液, 结果颜色从橙黄色急剧变为浅棕色, 这很可能是由于笼中的二胺分子与 Pd^{2+}络合所致。随后用硼氢化钠的甲醇溶液还原反应混合物。浅棕色溶液立即变为黑色, 没有形成任何沉淀物, 这表明 Pd^{2+}有效还原成了 Pd^0(图 4(a))。

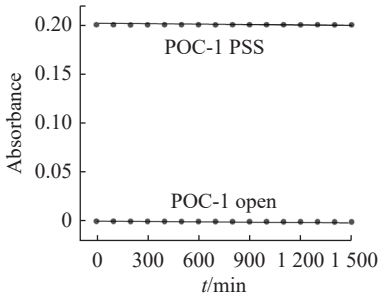
Pd@o-POC-1 的 ^{1}H-NMR 光谱与合成的分子笼一致 (图 4(b))。这说明 Pd 还原前后分子笼依然保持不变, 亚胺键没有被还原。通过傅里叶变换红外光谱 (图 4(c)), 在 1 650 cm^{-1} 附近发现 C=N 的独特吸收峰, 说明亚胺键被保留。为了评估热稳定性, 在 25~600 ℃ 的氮气环境中以 5 ℃/min 的加热速率进行了热重分析 (TGA)。显然, 根据 TGA曲线 (图 4(d)), POC-1 和 Pd@o-POC-1 表现出良好的热稳定性。在 25~320.18 ℃ 的温度范围内, POC-1 的失重率仅为 5.6%, 而 Pd@o-POC-1 的失重率则略高于 POC-1, 加热到 250.13 ℃ 时, Pd@o-POC-1 的失重率为 6.4%。本文发现 Pd@o-POC-1 在低于 250.13 ℃ 时是稳定的, 它可用于低温催化应用。一般来说, 纳米颗粒的负载量(质量分数)大于 20% 时会导致颗粒团聚, 降低催化效果[36]。通过电感耦合等离子体光发射光谱 (ICP-OES) 估算钯的负载量, 发现 Pd@o-POC-1 和 Pd@c-POC-1 的钯负载量分别为 8.87% 和 0.94%, 主要是由开/闭环体分子笼的空腔大小导致两者的钯负



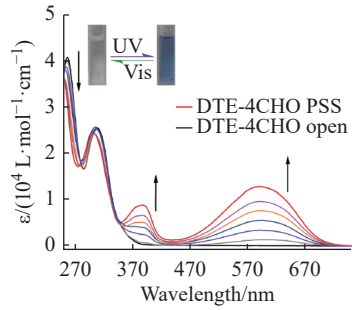
(a) POC-1 (c=1×10^{-5} mol/L) under irradiation with UV light in CH_2Cl_2



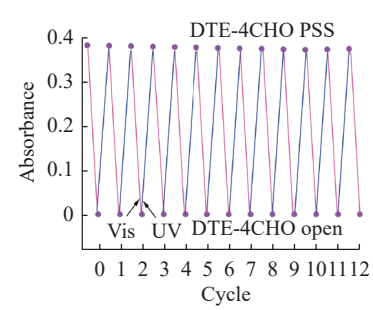
(b) Absorption of POC-1 (λ=570 nm, c=1×10^{-5} mol/L) in CH_2Cl_2 upon irradiation of UV light and visible light, alternatively



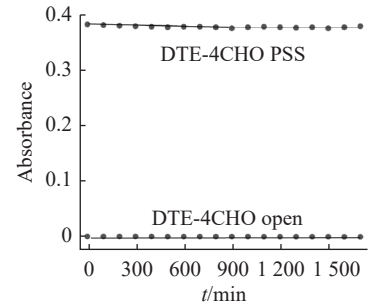
(c) Decay curves of POC-1 (λ=570 nm, c=1×10^{-5} mol/L) at open and PSS states upon irradiation of UV light



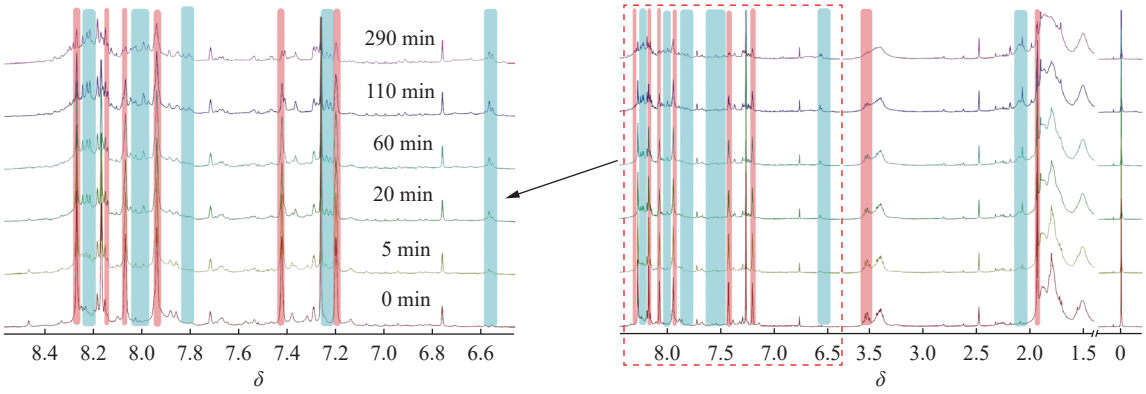
(d) DTE-4CHO (c=1×10^{-5} mol/L) under irradiation with UV light in CH_2Cl_2



(e) Absorption of DTE-4CHO (λ=570 nm, c=1×10^{-5} mol/L) in CH_2Cl_2 upon irradiation of UV light and visible light, alternatively



(f) Decay curves of DTE-4CHO (λ=570 nm, c=1×10^{-5} mol/L) at open and PSS states upon irradiation of UV light



(g) Partial ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 293 K) spectra of the phototransformation of POC-1 from the ring-open to the ring-closed form upon UV light irradiation

图 3 POC-1 和 DTE-4CHO 的光致发光特性

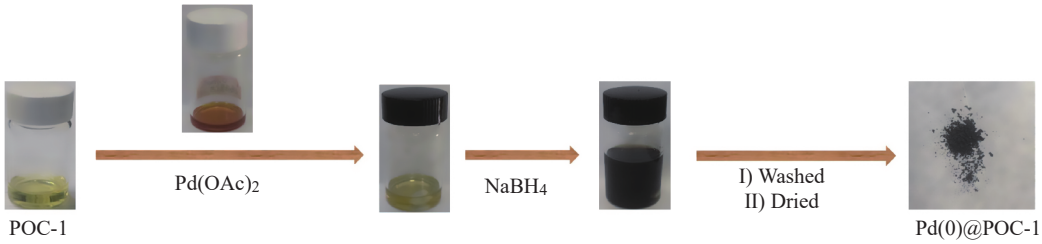
Fig. 3 Photoresponsive properties of POC-1 and DTE-4CHO

载量不同。

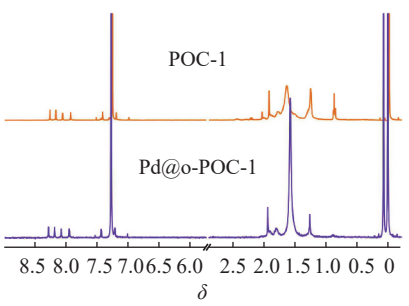
利用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)分析了钯纳米颗粒的直径和分布(图 5(a) 和 5(c))。样品用质量浓度为 0.1 mg/mL 的 Pd@ o-POC-1 和 Pd@ c-POC-1 催化剂甲醇溶液制备。将溶液滴在涂有碳的铜网格上,待其干燥后进行测量。TEM 分析表明钯纳米颗粒分散良好,Pd@o-POC-1和 Pd@c-POC-1 的平均直径分别为 (2.5 ± 0.2) nm 和 (2.0 ± 0.2) nm (图 5(b) 和 5(d))。从 TEM 的 mapping 图谱中可以发现,Pd、N、C、F 和 S 元素均匀分布 (图 5(e))。同时,我们将不同元素分布的图互相重叠,发现其他元素在钯的周围,说明了钯纳米颗粒被分子笼所包裹。进一步利用高分辨率冷冻电镜图像显示,平面间距为 0.23 nm,对应于典型 Pd fcc 结构的 (111) 平面[37](图 5(f))。冷冻电镜图像表明,钯纳米颗粒在二甲基亚砜溶液中分散良好 (图 5(g))。

2.3 硝基芳烃的催化还原反应

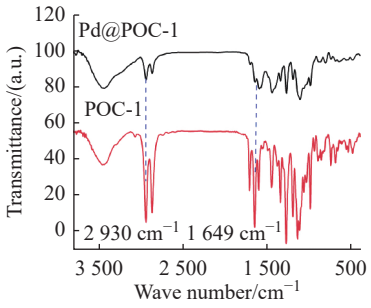
由于 4-硝基苯酚 (4-NP) 是化工厂、炼油厂、印染厂等生产工艺废水中的主要污染物,因此 4-NP 的还原反应具有重要意义。为了证实 Pd@POC-1催化剂可用于调控催化反应的活性,本文以 $NaBH_4$催化加氢 4-硝基苯酚 (4-NP) 生成 4-氨基苯酚 (4-AP)为试验反应。具体实验条件如下:预先将制备好的催化剂 Pd@POC-1 (3.46 mg, 1.40 μmol) 加入 40.0 mL甲醇



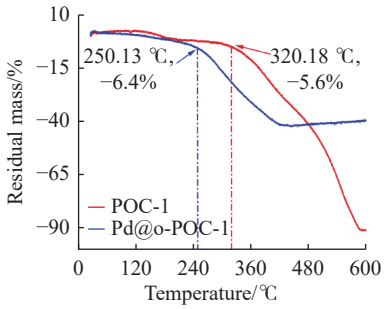
(a) Preparation process diagram of Pd@POC-1



(b) ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 293 K) spectra of POC-1 and Pd@POC-1



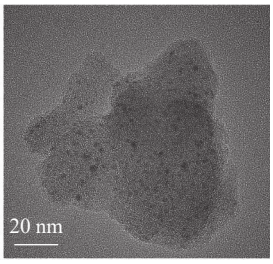
(c) FT-IR spectra of POC-1 and Pd@POC-1



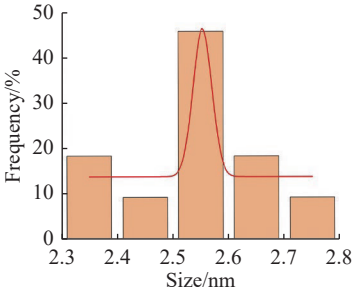
(d) Thermogravimetric analysis (TGA) of POC-1 and Pd@POC-1 depicting high thermal stability

图 4　Pd@POC-1 与 POC-1 的对比分析

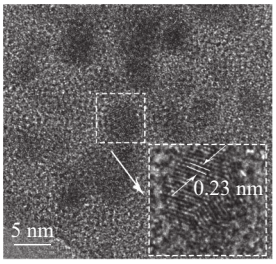
Fig. 4　Comparative analysis of Pd@POC-1 and POC-1



(a) HAADF-STEM images of the Pd@o-POC-1

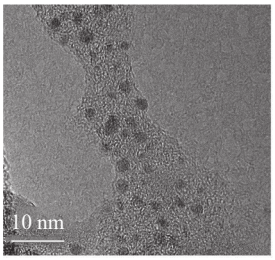


(b) Particle size distrib histogram of the Pd@o-POC-1

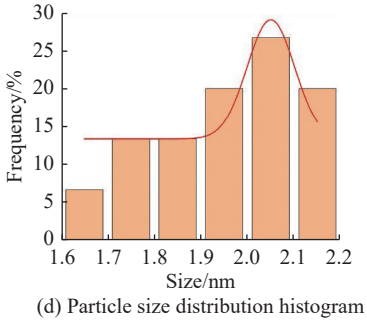


Insets: Crystalline domains in Pd@o-POC-1 taken from the regions highlighted by the white squares

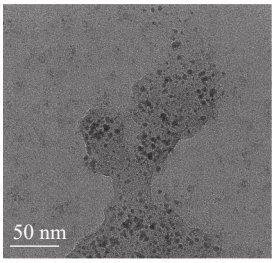
(f) High-resolution cryo-TEM image of Pd@o-POC-1 in DMSO



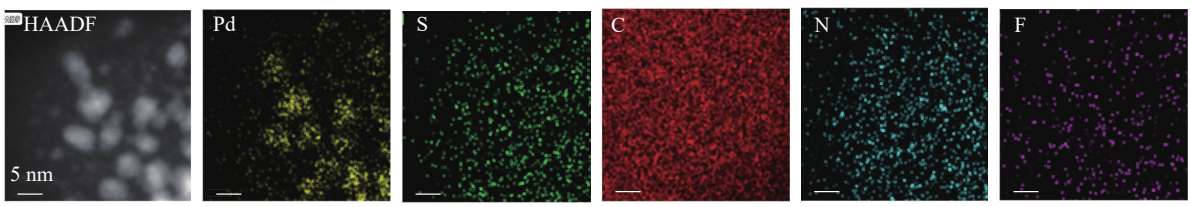
(c) HAADF-STEM images of Pd@c-POC-1



(d) Particle size distribution histogram for Pd@c-POC-1



(g) Cryo-TEM image of Pd@o-POC-1 in DMSO

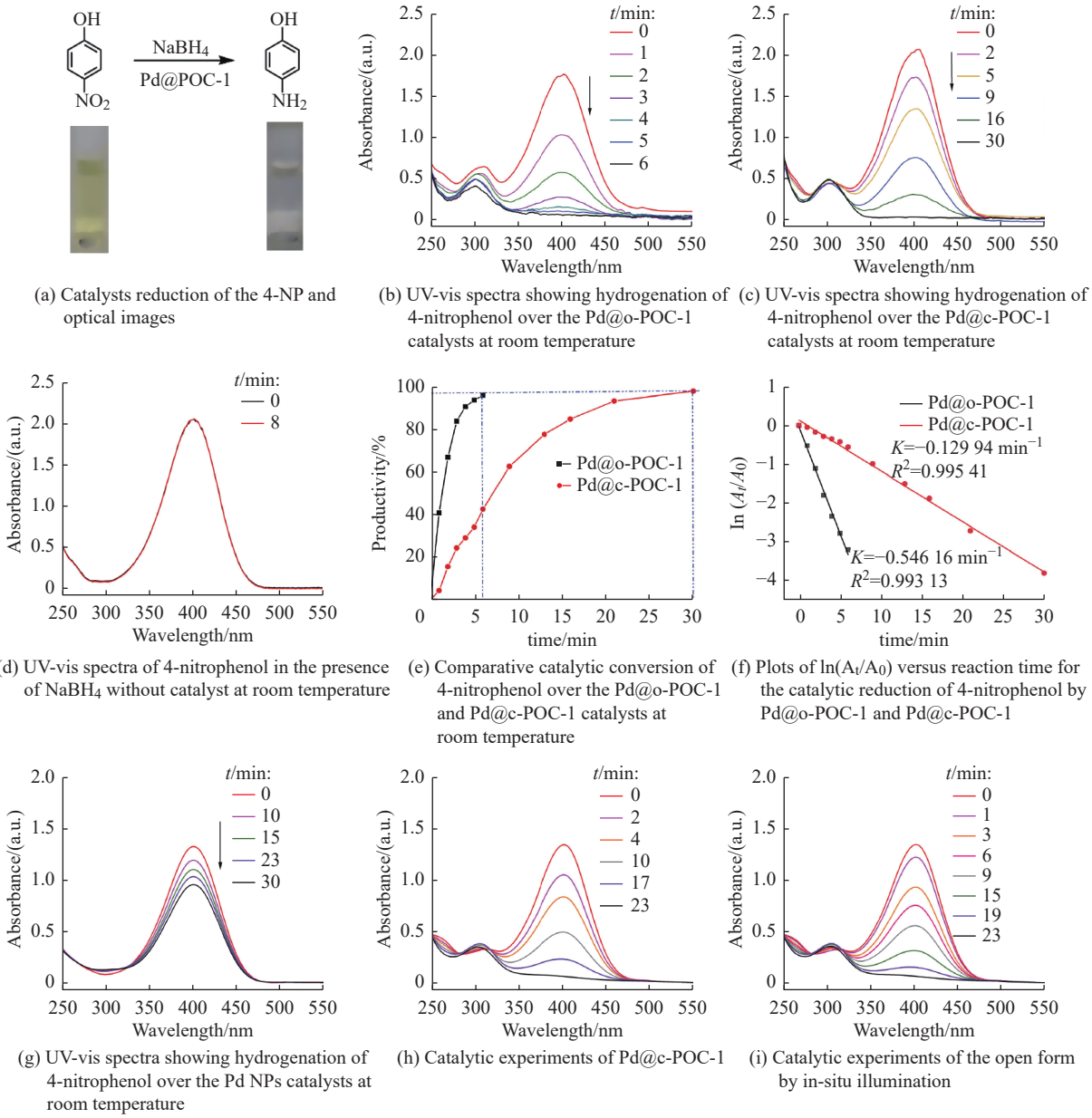


(e) EDS mapping images corresponding of the Pd@o-POC-1

图 5　有机分子笼封装钯纳米粒子的表征

Fig. 5　Characterization of the organic molecular cage encapsulated Pd nanoparticles

溶液中超声 3 h。用 25 mL 容量瓶定容 $NaBH_4$ (49.2 mg, 1.3 mmol), 溶剂为超纯水。将 5.21 mg的 4-NP 溶解在 25 mL 的乙腈/水混合溶液中 (CH_3CN 与H_2O 的体积比为 4∶1, 4-NP 的浓度为 0.06 mol/L), 并将溶液定容于容量瓶。随后, 在室温下向石英比色皿中依次加入 2.5 mL 硼氢化钠水溶液和 200 μL 硝基苯酚溶液, 向体系中加入 500 μL 催化剂溶液, 借助紫外-吸收光谱来监测反应过程。向含有 $NaBH_4$ 的 4-NP 溶液中加入 Pd@POC-1 催化剂后, 4-NP 溶液的颜色从亮黄色变为无色, 表明 4-NP 被还原 (图 6(a))。通常情况下, 催化剂的使用不会影响 4-NP 还原反应在 λ= 400 nm 处的特征吸收变化。结果表明, 在不添加 Pd@POC-1 催化剂的情况下, 随着反应的进行, 特征峰没有发生变化 (图 6(d))。在溶液中分别加入预先制备开环体和闭环体的 Pd@POC-1 催化剂后, 随着反应的进行, 4-NP 在 400 nm 波长处的特征峰逐渐下降, 并且两者呈现出按截然不同的反应速率 (图 6(b) 和 6(c))。如图 6(e) 所示, 在 Pd@o-POC-1 存在下, 4-NP 完全氢化为 4-AP 只需要 6 min。相比之下, Pd@c-POC-1 的催化性能较低, 完全转化需要 30 min。通过应用一阶动力学方程 $\ln(c_t/c_0) = \ln(A_t/A_0) = -Kt$, 得到了 $\ln(A_t/A_0)$ 与时间的相关线性关系 (A_t 和 A_0 分别代表 4-硝基苯酚离子在间隔期和初始阶段的吸光度), 从而评估了 4-NP 催化反应的动力学反应速率。在反应过程中使



(a) Catalysts reduction of the 4-NP and optical images

(b) UV-vis spectra showing hydrogenation of 4-nitrophenol over the Pd@o-POC-1 catalysts at room temperature

(c) UV-vis spectra showing hydrogenation of 4-nitrophenol over the Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

(d) UV-vis spectra of 4-nitrophenol in the presence of $NaBH_4$ without catalyst at room temperature

(e) Comparative catalytic conversion of 4-nitrophenol over the Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

(f) Plots of $\ln(A_t/A_0)$ versus reaction time for the catalytic reduction of 4-nitrophenol by Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1

(g) UV-vis spectra showing hydrogenation of 4-nitrophenol over the Pd NPs catalysts at room temperature

(h) Catalytic experiments of Pd@c-POC-1

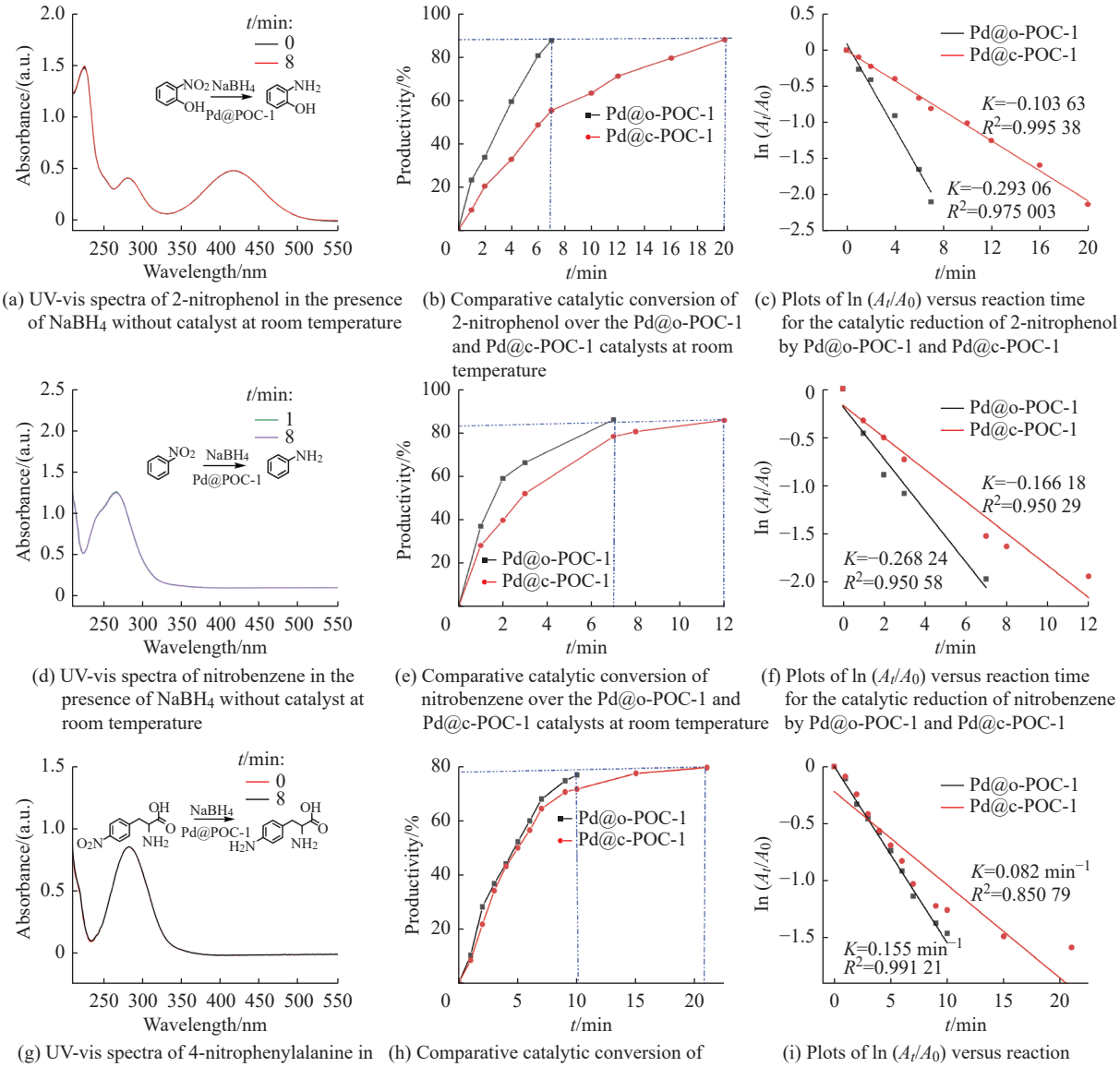
(i) Catalytic experiments of the open form by in-situ illumination

图 6　光致变色笼对硝基芳烃的氢化作用

Fig. 6　Hydrogenation of nitroarenes by a photochromic cage

用了过量的 $NaBH_4$ 以保持 BH_4^-的浓度恒定。Pd@ o-POC-1 催化剂的速率常数 (K) 为 0.546 min^{-1}。相比之下, Pd@ c-POC-1 催化剂的 K 为 0.129 min^{-1} (图 6(f))。显然, Pd@ o-POC-1 的催化速率是 Pd@ c-POC-1 的 4 倍。为了进一步突出光控有机笼催化剂的优势, 我们用 $Pd(OAc)_2$+$NaBH_4$ 原位生成的 Pd NPs(不加笼), 在同样的条件下来催化 4-NP的还原反应, 发现其催化效果明显不如 Pd@ o-POC-1和 Pd@ c-POC-1 (图 6(g)), 30 min 后也仅反应了 30%左右, 说明分子笼包裹下的钯纳米颗粒具有非常优异的催化性能。

此外, Pd@ o-POC-1 和 Pd@ c-POC-1 还被用于氢化还原其他硝基芳烃衍生物, 包括 2-硝基苯酚、硝基苯和 4-硝基苯丙氨酸 (图 7)。与 Pd@ c-POC-1 相比, 无论取代基类型如何, Pd@ o-POC-1 催化剂在催化硝基芳烃加氢方面的催化性能都有显著提高, 且 K 值较高。Pd@ c-POC-1 的低反应速率与其结构有关[38]。为了进一步验证开环体和闭环体笼子之间较大的反应速率差异, 我们对闭环体分子笼 Pd@ c-POC-1 进行了原位光照实验, 利用可见光将闭环体分子笼照回开环体分子笼来确认开环体分子笼是否具有更高的反应速率, 但是如图 6(h) 和 6(i) 所示, 两者显示了大致相当的反应速率, 这与之前的催化反应结果并不吻合。基于之前电镜的表征结果, 我们发现开环体、闭环体笼子的直径分别约为 (2.5 ± 0.2) nm 和



(a) UV-vis spectra of 2-nitrophenol in the presence of $NaBH_4$ without catalyst at room temperature

(b) Comparative catalytic conversion of 2-nitrophenol over the Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

(c) Plots of ln (A_t/A_0) versus reaction time for the catalytic reduction of 2-nitrophenol by Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1

(d) UV-vis spectra of nitrobenzene in the presence of $NaBH_4$ without catalyst at room temperature

(e) Comparative catalytic conversion of nitrobenzene over the Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

(f) Plots of ln (A_t/A_0) versus reaction time for the catalytic reduction of nitrobenzene by Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1

(g) UV-vis spectra of 4-nitrophenylalanine in the presence of $NaBH_4$ without catalyst at room temperature

(h) Comparative catalytic conversion of 4-nitrophenylalanine over the Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

(i) Plots of ln (A_t/A_0) versus reaction time for the catalytic reduction of 4-nitrophenylalanine by Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1

图 7　在室温条件下, 2-硝基苯酚、硝基苯和 4-硝基苯丙氨酸在 Pd@o-POC-1 和 Pd@c-POC-1 催化剂下的氢化反应

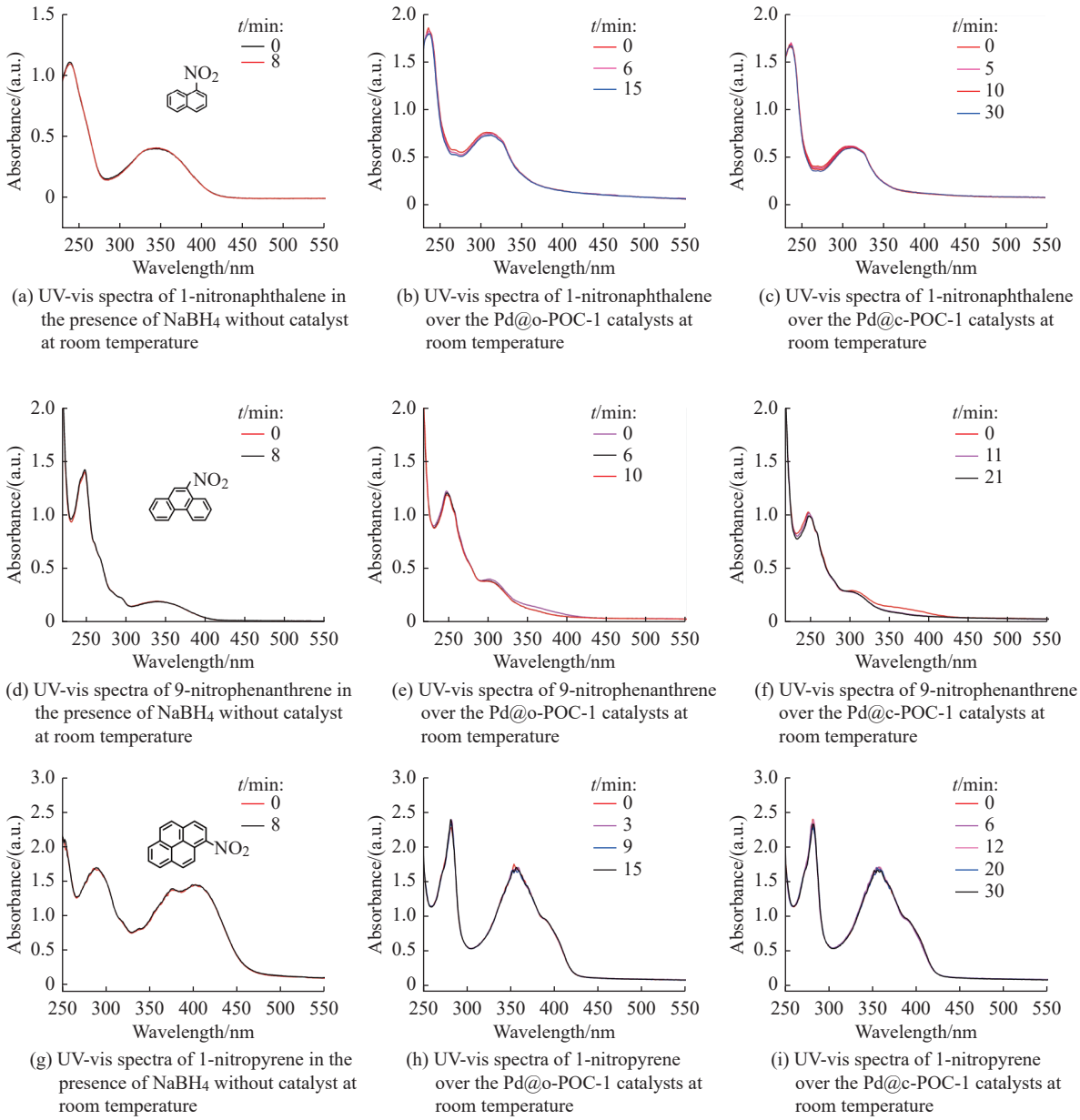
Fig. 7　UV-vis spectra showing hydrogenation of 2-nitrophenol, nitrobenzene and 4-nitrophenylalanine over the Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

(2.0 ± 0.2) nm, 因此这说明闭环体分子笼整体结构更小, 空腔大小也较小。同时之前 ICP-OES 也显示开环体相较于闭环体具有更高的负载量。因此, 我们认为在 POC-1 的闭环体中, 由于其刚性结构以及较小的空腔, 其负载的钯含量比较少, 导致反应速率较慢。另外, 我们使用大位阻的 1-硝基萘、9-硝基菲和 1-硝基芘进行了相同的实验, 结果表明, 随着反应的进行, 无论是否添加 Pd@POC-1 催化剂, 特征峰值都不会发生变化, 说明该体系对于大位阻底物的催化效果相对较差 (图 8)。

耐久性和稳定性是评估催化剂的重要指标[39]。本文通过 4-NP 的还原反应测试了 Pd@ o-POC-1 和 Pd@ c-POC-1 的耐久性和稳定性。研究发现, Pd@ o-POC-1 和 Pd@ c-POC-1 的高催化性能在 4 个循环后得以保持 (图 9(a))。HAADF-STEM 实验结果表明, 催化反应后钯纳米颗粒的尺寸、结构和形态保持不变(图9(b) 和9(c))。显然,Pd@o-POC-1 和Pd@c-POC-1 催化剂在催化反应中表现出优异的活性、耐久性和稳定性。

3 结 论

本研究证明了功能化多孔有机笼状化合物作为合成钯纳米粒子新型载体的潜力。在这项工作中,



(a) UV-vis spectra of 1-nitronaphthalene in the presence of $NaBH_4$ without catalyst at room temperature

(b) UV-vis spectra of 1-nitronaphthalene over the Pd@o-POC-1 catalysts at room temperature

(c) UV-vis spectra of 1-nitronaphthalene over the Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

(d) UV-vis spectra of 9-nitrophenanthrene in the presence of $NaBH_4$ without catalyst at room temperature

(e) UV-vis spectra of 9-nitrophenanthrene over the Pd@o-POC-1 catalysts at room temperature

(f) UV-vis spectra of 9-nitrophenanthrene over the Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

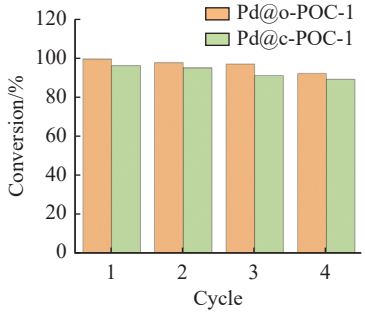
(g) UV-vis spectra of 1-nitropyrene in the presence of $NaBH_4$ without catalyst at room temperature

(h) UV-vis spectra of 1-nitropyrene over the Pd@o-POC-1 catalysts at room temperature

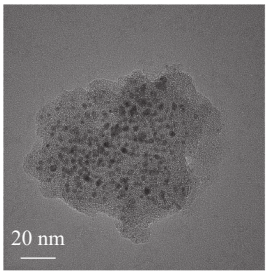
(i) UV-vis spectra of 1-nitropyrene over the Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature

图 8 在室温条件下, 1-硝基萘、9-硝基菲和 1-硝基芘在 Pd@o-POC-1 和 Pd@c-POC-1 催化剂下的反应

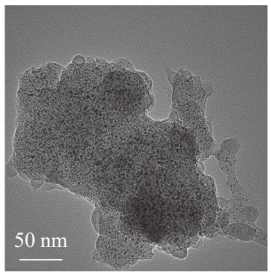
Fig. 8 UV-vis spectra showing reaction of 1-nitronaphthalene, 9-nitrophenanthrene and 1-nitropyrene over the Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1 catalysts at room temperature



(a) Recyclability of the Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1 catalysts



(b) Transmission electron microscopy (TEM) images of the Pd@o-POC-1 catalyst after four cycles, indicating the excellent durability and stability of the Pd@o-POC-1



(c) Transmission electron microscopy (TEM) images of the Pd@c-POC-1 catalyst after four cycles, indicating the excellent durability and stability of the Pd@c-POC-1

图 9　Pd@o-POC-1 和 Pd@c-POC-1 的耐久性和稳定性测试

Fig. 9　Durability and stability test of Pd@o-POC-1 and Pd@c-POC-1

我们成功合成一种基于二芳基乙烯光开关的超分子笼, 其空腔内封装 Pd 纳米粒子。通过电子显微镜对纳米粒子进行表征, 验证超分子笼体系成功包裹钯纳米颗粒。与 Pd@c-POC-1 相比, Pd@o-POC-1 在催化 4-硝基苯酚加氢反应中表现出最佳的催化活性, 是 Pd@c-POC-1 的 4 倍。通过原位光照实验, 进一步显示催化反应活性差异是由开/闭环体钯的负载量不同导致的, 这个负载量可能与开/闭环体分子笼的空腔大小有关。相比于闭环体, 开环体负载的钯含量多而显示高催化还原性能。此外, 由于光控有机笼对钯纳米粒子的包裹, Pd@POC-1 催化剂具有优异的稳定性和耐久性。该研究不仅为光致变色有机笼材料在催化领域的应用提供了范例, 而且为硝基芳烃催化加氢的速率控制提供了新思路。

参考文献:

[1] 牛雪倩, 李萌祺, 朱为宏. 内源手性二芳基乙烯光调控手性液晶 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2025, 51(4): 437-445.

[2] 卞欣筠, 李方慧, 赵伟军. 全可见光调控二芳基乙烯光响应探针用于溶酶体 STORM 成像 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2025, 51(6): 757-764.

[3] HONG P, LIU J, QIN K X, *et al*. Towards optical information recording: A robust visible - light - driven molecular photoswitch with the ring - closure reaction yield exceeding 96.3 %[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(8): e202316706.

[4] BLANCO V, LEIGH D A, MARCOS V. Artificial switchable catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(15): 5341-5370.

[5] GöSTL R, SENF A, HECHT S. Remote-controlling chemical reactions by light: Towards chemistry with high spatio-temporal resolution[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(6): 1982-1996.

[6] NEILSON B M, BIELAWSKI C W. Illuminating photoswitchable catalysis[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(8): 1874-1885.

[7] STOLL R S, HECHT S. Artificial light - gated catalyst systems[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(30): 5054-5075.

[8] MALIK A U, GAN F, SHEN C, *et al*. Chiral organic cages with a triple-stranded helical structure derived from helicene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(8): 2769-2772.

[9] YU S, YANG J, SONG Z, *et al*. Networked porous organic cage membranes for precision separation of pharmaceutical ingredients[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025: e20819.

[10] SU K, WANG W, DU S, *et al*. Efficient ethylene purification by a robust ethane-trapping porous organic cage[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3703.

[11] DONG J, PAN Y, YANG K, *et al*. Enhanced biological imaging via aggregation-induced emission active porous organic cages[J]. ACS Nano, 2022, 16(2): 2355-2368.

[12] LING Q H, LOU Z C, ZHANG L, *et al*. Supramolecular cage-mediated cargo transport[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(12): 6042-6067.

[13] LIU C, LIU K, WANG C, *et al*. Elucidating heterogeneous photocatalytic superiority of microporous porphyrin organic cage[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1047.

[14] ZHAO K, TAN L X, GAO N, *et al*. Ionic organic cage as a versatile platform for immobilizing chemical and enzymatic sites for chemoenzymatic catalysis[J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 5698.

[15] WANG Z, JIN Y, LIU C, *et al*. Molecular engineering of porous organic cages for enhancing photocatalytic H_2O_2 production[J]. Science China Chemistry, 2025, 68(12): 6513-6522.

[16] MAO Q Q, ZHANG J J, LIU M. Conversion of CO_2 into

cyclic carbonates using an ionic porous organic cage[J]. Chemical Communications, 2025, 61(50): 9055-9058.

[17] LI J Y, WANG J C, ZHOU J H, *et al*. Spatiotemporal regulation in porous organic cage salt-metal cluster hybrids for efficient orthogonal tandem catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(34): e202509941.

[18] JIANG S, COX H J, PAPAIOANNOU E, *et al*. Shape-persistent porous organic cage supported palladium nanoparticles as heterogeneous catalytic materials[J]. Nanoscale, 2019, 11(31): 14929-14936.

[19] TOZAWA T, JONES J T A, SWAMY S I, *et al*. Porous organic cages[J]. Nature Materials, 2009, 8(12): 973-978.

[20] CUI Y Q, LI J Y, SUN J K. Advances in porous organic cages for energy conversion and storage[J]. Acta Chimica Sinica, 2025, 83(6): 624-638.

[21] LI A, LIU Y, LUO K, *et al*. CO_2 Capture in liquid phase and room-temperature release and concentration using mechanical power[J]. CCS Chemistry, 2024, 6(12): 2882-2894.

[22] YANG X C, SUN J K, KITTA M, *et al*. Encapsulating highly catalytically active metal nanoclusters inside porous organic cages[J]. Nature Catalysis, 2018, 1(3): 214-220.

[23] ZHOU X, WANG Z, YU B, *et al*. Highly efficient Markovnikov hydroaminocarbonylation of alkenes and alkynes catalyzed by a “soluble” heterogeneous Pd catalyst[J]. Green Chemistry, 2022, 24(11): 4463-4469.

[24] LIU T, BAI S, ZHANG L, *et al*. N-heterocyclic carbene-stabilized metal nanoparticles within porous organic cages for catalytic application[J]. National Science Review, 2022, 9(6): nwac067.

[25] KOU J F, WANG W D, FANG J, *et al*. Precisely controlled Pd nanoclusters confined in porous organic cages for size-dependent catalytic hydrogenation[J]. Applied Catalysis B-Environment and Energy, 2022, 315: 121487.

[26] SUN J K, ZHAN W W, AKITA T, *et al*. Toward homogenization of heterogeneous metal nanoparticle catalysts with enhanced catalytic performance: Soluble porous organic cage as a stabilizer and homogenizer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(22): 7063-7066.

[27] HUANG L, QIN L, WAN S, *et al*. Anionic coordination - regulated metal - organic cages for efficient CO_2 photoreduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(36): e202509280.

[28] WANG K X, TANG X H, ANJALI B A, *et al*. Chiral covalent organic cages: Structural isomerism and enantioselective catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(10): 6638-6651.

[29] SONG Q, WANG W D, HU X W, *et al*. Ru nanoclusters confined in porous organic cages for catalytic hydrolysis of ammonia borane and tandem hydrogenation reaction[J]. Nanoscale, 2019, 11(44): 21513-21521.

[30] MONDAL B, MUKHERJEE P S. Cage encapsulated gold nanoparticles as heterogeneous photocatalyst for facile and selective reduction of nitroarenes to azo compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(39): 12592-12601.

[31] CHEN G J, XIN W L, WANG J S, *et al*. Visible-light triggered selective reduction of nitroarenes to azo compounds catalysed by Ag@organic molecular cages[J]. Chemical Communications, 2019, 55(25): 3586-3589.

[32] SUN N N, WANG C M, YU B Q, *et al*. Stimuli-responsive porous molecular crystal with reversible modulation of porosity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(1): 1519-1525.

[33] SUN N, WANG C, WANG H, *et al*. Multifunctional tubular organic cage-supported ultrafine palladium nanoparticles for sequential catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(50): 18011-18016.

[34] XI H, ZHANG Z, ZHANG W, *et al*. All-visible-light-activated dithienylethenes induced by intramolecular proton transfer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(46): 18467-18474.

[35] QIU L, MCCAFFREY R, JIN Y, *et al*. Cage-templated synthesis of highly stable palladium nanoparticles and their catalytic activities in Suzuki–Miyaura coupling[J]. Chemical Science, 2018, 9(3): 676-680.

[36] MONDAL B, ACHARYYA K, HOWLADER P, *et al*. Molecular cage impregnated palladium nanoparticles: Efficient, additive-free heterogeneous catalysts for cyanation of aryl Halides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(5): 1709-1716.

[37] 李驰, 汤佳栋, 王辰. 金钯复合结构的制备及其在有机染料降解方面的应用 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2026, 52(1): 16-25.

[38] FU Q T, YAN X, ZHANG X Y, *et al*. Photochromic organic cage-encapsulated Au nanoparticles: light-regulated cavities for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(35): 12145-12149.

[39] ZHANG Y, XIONG Y, GE J, *et al*. Porous organic cage stabilised palladium nanoparticles: Efficient heterogeneous catalysts for carbonylation reaction of aryl halides[J]. Chemical Communications, 2018, 54(22): 2796-2799.

Photocontrollable Organic Cage Encapsulated Palladium Nanoparticles: Catalytic Reduction of Nitrobenzene Derivatives

WANG Xiangli, LI Mengqi, ZHU Weihong
(Institute of Fine Chemicals, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Porous organic cages possess an internal cavity and stable aromatic backbones with multiple palladium binding sites, which are suitable for controlled synthesis and stabilization of palladium nanoparticles. In recent years, various types of porous organic cages have been employed to construct nanoparticles for catalytic reactions. However, few organic cages constructed by photoresponsive units have been used to control catalytic reactions by photo irradiation. Herein, stable photo-controllable organic cages of POC-1 are constructed from dithienylethene with aldehyde and cyclohexanediamine through dynamic imine chemistry, showing a typical [3+6] molecular configuration. The metal nanoparticles of palladium are encapsulated by the organic cages as nanocatalysts, which are characterized by high-angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) and Cryo-Transmission Electron Microscopy (cryo-TEM). Through the TEM analysis, it can be concluded that 2.5 nm Pd nanoparticles could be stabilized in open form organic cages, while 2.0 nm Pd nanoparticles could be encapsulated in closed-form cages. As compared with the catalytic reduction of nitroaromatics by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), the catalytic rate of Pd@ o-POC-1 is about four times higher than that of Pd@ c-POC-1. *In-situ* illumination experiments demonstrates that catalytic reaction activity is significantly associated with the varying loading amounts of palladium in the open/closed cages，which might be related to the size of the cavity of open and closed forms. Compared to the closed form, the open form exhibits higher catalytic reduction performance due to its higher palladium loading. This study provides a novel idea for utilizing photo-controlled organic cages encapsulating nanoparticles in catalytic reactions, offering broad application prospects.

Key words: photoswitch; porous organic cage; palladium nanoparticle; nitrobenzene derivative; catalytic reduction reaction

（责任编辑：王晓丽）