



负载三乙烯二胺纳米反应器的制备及其催化应用

王程展¹, 蔡芳², 董旭丽², 张利方², 陈涛¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 浙江彩蝶实业股份有限公司, 浙江湖州 313013)

摘要: 为制备在含有活泼亚甲基的化合物与醛或酮的缩合(Knoevenagel 缩合)反应中具有高催化效率且可多次利用的催化剂, 首先通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合合成嵌段聚合物, 然后通过烷基溴与胺的亲核取代反应在嵌段共聚物的疏水链段负载三乙烯二胺(DABCO), 最后使所得功能性两亲嵌段共聚物在水中自组装形成负载 DABCO 的催化纳米反应器。采用 GPC、¹H NMR、TEM、DLS 等手段表征聚合物和纳米反应器的结构, 采用 UV-Vis 光谱仪和 GC-MS 分别研究催化剂的回收和催化性能。结果表明: 负载 DABCO 的两亲嵌段共聚物的低临界溶解温度(LCST)随着 OEGMA 聚合度的增加而增大; 负载 DABCO 的纳米反应器在 LCST 下呈球形, 粒径 100 nm 左右, 在水中具有良好的分散性。负载 DABCO 的纳米反应器在用量为 0.05 mmol、水相室温条件下催化 Knoevenagel 缩合反应, 产率可达到 93% 以上, 使用之后的纳米反应器可通过加热离心沉淀的方法进行回收。该负载 DABCO 的纳米反应器有效地结合了均相催化剂和异相催化剂的优点, 在 Knoevenagel 缩合反应中既具有较高的催化效率, 也可方便地回收再利用。

关键词: 甲基丙烯酸溴代乙酯; 温敏性两亲嵌段共聚物; 纳米反应器; Knoevenagel 缩合反应

中图分类号: O632.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 07-0512-08

Preparation and catalytic application of DABCO-functionalized nanoreactor

WANG Chengzhan¹, CAI Fang², DONG Xuli², ZHANG Lifang², CHEN Tao¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Cady Industry Co., Ltd., Huzhou 313013, China)

Abstract: In this study, to fabricate highly efficient and recyclable catalyst for the condensation reaction between compounds containing active methylene and aldehyde or ketone (Knoevenagel condensation), we first synthesized block copolymer through reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) and then loaded 1,4-diazabicyclooctane triethylenediamine (DABCO) on the hydrophobic chain of segmented copolymer through the nucleophilic substitution reaction between alkyl bromide and amine, and finally the resulting functional amphiphilic segmented copolymers were self-assembled in water and formed a DABCO-functionalized catalytic nanoreactor. The structures of the polymer and nanoreactor were characterized by means of GPC, ¹H NMR, TEM and DLS, etc. The recycling and catalytic properties of the catalyst were investigated by UV-Vis spectroscopy and GC-MS respectively. The results indicate that the lower critical solution temperature (LCST) of the DABCO-functionalized amphiphilic segmented copolymer increases with the increase of the polymerization degree of OEGMA. The DABCO-functionalized nanoreactor is spherical under LCST, with a particle size of about 100 nm and good

收稿日期: 2021-01-21 网络出版日期: 2021-04-02

基金项目: 浙江省重点研发计划项目 (2021C01076)

作者简介: 王程展 (1997-), 男, 河南许昌人, 硕士研究生, 主要从事聚合物改性方面的研究。

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

dispersion in water. When the Knoevenagel condensation reaction was catalyzed by the DABCO-loaded nanoreactor with a dosage of 0.05 mmol in the aqueous phase at room temperature, the yield can reach more than 93%. The used nanoreactor can be recycled by a heating/centrifugal precipitation procedure. This DABCO-loaded nanoreactor effectively combines the advantages of homogeneous catalyst and heterogeneous catalyst, showing high catalytic efficiency in Knoevenagel condensation reaction and easy recycling and reuse.

Key words: ethyl bromide methacrylate; thermo-sensitive amphiphilic block copolymer; nanoreactor; Knoevenagel condensation reaction

0 引言

近年来,活性自由基聚合方法不断发展,为制备新型功能性高分子提供了便捷的方法^[1]。可逆加成一断裂链转移(RAFT)聚合作为一种新发展出来的活性自由基聚合方法,具有单体适用范围广、条件温和等优点^[2-3]。利用 RAFT 聚合反应的优点,可以灵活的在聚合物的特定位置引入特定的官能团,从而得到功能化的聚合物^[4-5]。目前,被广泛应用的通过官能团功能化进行聚合物后修饰的方法,涉及的反应包括铜催化的叠氮化物和炔基的“Click”反应^[6]、羧酸和醇的缩合反应^[7]、Diels-Alder 环加成反应^[8]、活性酯与氨基的反应等^[9]。通过卤代烃的亲核取代反应进行聚合物后修饰的方法,具有单体合成简便,收率高的优点^[10-12],已逐步发展成为一种聚合物后修饰的新方法。

具有活泼亚甲基的化合物在氨、胺或其羧酸盐的催化作用下,与醛或酮进行反应的缩合反应(Knoevenagel 缩合反应)^[13]是印染助剂中间体合成中的重要反应。三乙烯二胺(DABCO)是一种广泛应用于光稳定材料合成的有机合成中间体^[14-15],也可作为乙烯聚合催化剂、环氧乙烷烃聚合催化剂及 Knoevenagel 缩合反应的催化剂。DABCO 具有良好的水溶性,作为催化剂最大的优点是催化效率高,缺点是催化之后难以分离。若将其负载在高分子上构建催化纳米反应器,有望使均相催化剂异相化,从而实现均相催化和非均相催化有效结合。

本文首先将甲基丙烯酸溴乙酯(BEMA)、甲基丙烯酸酯(MMA)和聚乙二醇甲基丙烯酸酯(OEGMA)等单体,通过 RAFT 聚合,制成含卤代烃官能团的温敏性两亲嵌段聚合物;然后利用 DABCO 与烷基溴基团的亲核取代反应,制备疏水链段含有 DABCO 催化剂的温敏性两亲嵌段聚合物;最后通过水中自组装的方法制备含 DABCO 催化剂的聚合物胶束,即 DABCO 催化纳米反应器。

对 DABCO 催化纳米反应器进行结构表征和性能表征,研究该纳米反应器对 Knoevenagel 缩合反应的催化性能及催化剂的回收性能。该催化纳米反应器有效地结合了均相催化和异相催化的优点,既具有较高的催化效率,也可回收再利用。

1 实验部分

1.1 主要材料

聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀, 98%,分析纯)购买于 Sigma Aldrich 公司;2-溴乙醇(95%,分析纯),偶氮二异丁腈(AIBN,重结晶,99%),二硫化碳(AR),4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)(98%,重结晶),甲基丙烯酸甲酯(MMA,99%,分析纯),甲基丙烯酰氯(MAC,96%,分析纯),三乙烯二胺(DABCO,98%,重结晶),均购于 Aladdin 公司;氘代氯仿(CDCl₃,分析纯)购买于安耐吉公司;正己烷(分析纯)、二氯甲烷(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、石油醚(分析纯)、四氢呋喃(分析纯)和硫代硫酸钠(重结晶)均购自杭州高晶精细化工有限公司;所用水均为去离子水。

1.2 主要仪器

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),Thermo 型高速离心机(美国 Thermo 公司),7895B-5977 A 型气质联用仪(GC-MS,美国 Agilent 公司),AVANCE AV 型 400 MHz 傅里叶变换核磁共振波谱仪(NMR,瑞士 BRUKER 公司),Waters1412-breeze 型凝胶渗透色谱仪(GPC,美国 Waters 公司),Lambda 35 型紫外分光光度计(UV-Vis,珀金埃尔默仪器上海有限公司),N-1200B 型旋转蒸发器(上海爱朗仪器有限公司),DZF 型真空烘箱(杭州蓝天化验仪器厂),Zetasizer Nano S 型纳米粒度分析仪(DLS,英国 Malvern 公司),JEM-2100 型透射式电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司)。

1.3 链转移试剂 CEPA 及功能性单体 BEMA 的合成

RAFT 链转移试剂的合成方程如图 1 所示。首先称取乙硫醇钠(1.00 g, 11.89 mmol)在 50 mL 乙醚中充分溶解,并在 0 °C 条件下充分搅拌 30 min,然后用注射器将量取的二硫化碳(0.80 mL, 13.13 mmol)缓慢加入上述溶液,撤除冰浴在室温下反应 2 h。最后加入碘单质(1.51 g, 5.95 mmol),继续搅拌 2 h 至反应结束。将反应液先后使用硫代硫酸钠溶液(1.0 mol/L),饱和氯化钠水溶液各洗涤 3 次。有机相使用无水硫酸镁对所得溶液进行除水干燥,过滤后减压蒸馏,真空干燥 12 h 后,获得双-(乙基硫代羰基)二硫化物产物。

将 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(1.58 g, 5.62

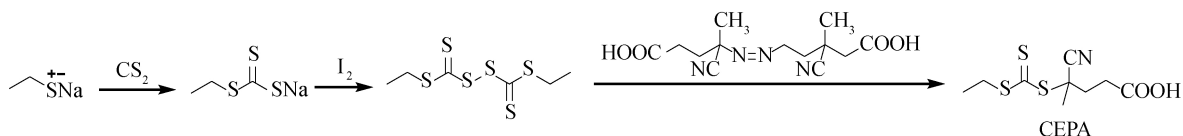


图 1 CEPA 的合成方程

含烷基溴功能性单体是通过 2-溴乙醇和甲基丙烯酸酯氯发生取代反应制备而成,如图 2 所示。将 2-溴乙醇(3.00 g, 24.00 mmol)溶于二氯甲烷(10 mL)中,在氮气氛围下向其中加入溶于 5 mL 二氯甲烷(DCM)的三乙胺(2.67 g, 26.41 mmol),并将反应环境温度降至 0 °C。随后在搅拌下在 1 h 内逐滴加入溶于 10 mL 二氯甲烷中的甲基丙烯酸酯氯(3.01 g, 28.80 mmol)。在持续搅拌下使反应物溶液升温至室温并反应 12 h 反应完成后,将反应混合物过滤,将固体残余物用二氯甲烷洗涤,并将合并的有机相先后用水和盐水洗涤。有机层经无水硫酸镁干燥、过滤,并减压蒸馏除去溶剂,得到甲基丙烯酸溴代乙酯。产物为无色透明液体,收率是 80%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 6.17 (p, J = 1.4 Hz, 1H), 5.62 (p, J = 1.5 Hz, 1H), 4.45 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 3.55 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 1.98~1.94 (m, 3H)。

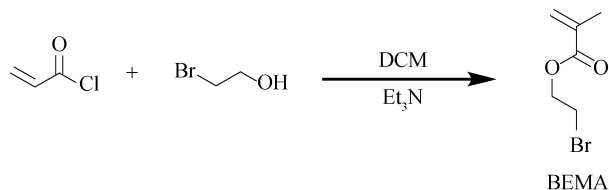


图 2 功能性单体 BEMA 的合成方程

1.4 含烷基溴官能团的大分子链转移试剂 P(BEMA₂-co-MMA₁₉)的合成

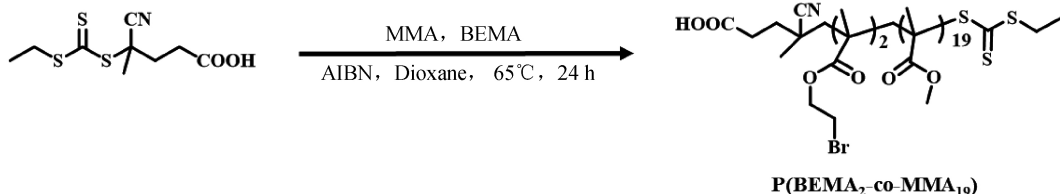
甲基丙烯酸溴代乙酯(BEMA)和甲基丙烯酸甲

酯(20 mL)溶液逐滴添加至双-(乙基磺酰硫基-羰基)二硫化物(1.00 g, 3.64 mmol)的乙酸乙酯(30 mL)溶液中,升高温度,回流状态搅拌 12 h,将反应液通过旋转蒸发仪浓缩得到粗产物。粗产物通过硅胶色谱柱层析法纯化,洗脱剂为乙酸乙酯与石油醚的混合溶剂($V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}} = 1:1$),得到目标产物(4-氰基戊酸)基乙基三硫代碳酸酯(CEPA)。用核磁共振波谱仪对 CEPA 结构进行表征。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 3.35 (2H, q, J = 8.0 Hz, —CH₂—S), 2.71 ~ 2.65 (2H, m, —CH₂—), 2.58 ~ 2.34 (2H, m, —CH₂—), 1.89 (3H, s, —CH₃—), 1.36 (3H, t, t, J = 8.0 Hz, —CH₃)。

酯(MMA)可赋予聚合物疏水性能。同时,甲基丙烯酸溴代乙酯的末端含有可以与 DABCO 发生亲核取代反应的功能性基团。BEMA 和 MMA 的引入,可同时赋予大分子链转移试剂反应位点和疏水性,合成方法如图 3 所示。将甲基丙烯酸溴代乙酯(0.37 g, 1.92 mmol)、甲基丙烯酸酯(0.76 g, 7.64 mmol)、CEPA(0.10 g, 0.38 mmol), AIBN(6.20 mg, 0.04 mmol)溶解于 1,4-二氧六环(5 mL)。将上述溶液转移至安培瓶中,冻抽 3 次以除氧。聚合反应在氮气氛围,65 °C 下进行。反应进行 24 h 后,降温并暴露在空气中淬灭反应。将粗产物用冷的乙醚和正己烷混合溶剂($V_{\text{乙醚}}:V_{\text{正己烷}} = 1:1$, 100 mL)沉淀 2 次,倒去浮液,40 °C 真空干燥 12 h 得黄色颗粒状产物 P(BEMA₂-co-MMA₁₉)。

1.5 温敏性两亲嵌段共聚物 P((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA₅₈)的合成

聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA)作为 RAFT 聚合的单体,可同时赋予大分子亲水性和温敏性能,将 OEGMA 与 P(BEMA₂-co-MMA₁₉)共聚可制成温敏性两亲嵌段共聚物。本文通过控制 OEGMA 的使用量合成了具有不同 OEGMA 聚合度的两亲嵌段共聚物,合成方法如图 4 所示。以合成 P((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA₅₈)为例:取 P(BEMA₂-co-MMA₁₉)(0.21 g, 0.10 mmol), OEGMA(0.60 g, 6.00 mmol), AIBN(1.64 mg, 0.01 mmol),溶于 1,4-二氧六环(5 mL),将上述混

图 3 大分子链转移试剂 P(BEMA₂-co-MMA₁₉) 的合成方程

合溶液转移至安培瓶中,冻抽 3 次除氧。氮气氛围下 65 °C 反应 24 h。将反应溶液降温并暴露在空气中以淬灭反应。粗产品用冷的乙醚和正己烷混合溶

剂($V_{\text{乙醚}}:V_{\text{正己烷}}=1:1, 200 \text{ mL}$)中沉淀两次,得到淡黄色粘稠状液体产物。

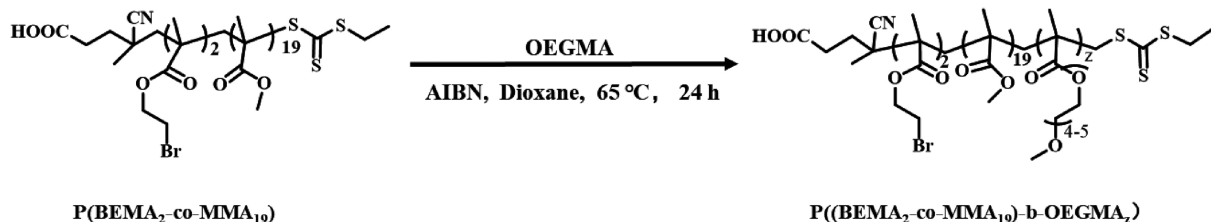


图 4 温敏性两亲嵌段共聚物合成方程

1.6 负载 DABCO 的温敏性两亲嵌段共聚物的合成及水中自组装

甲基丙烯酸溴代乙酯末端的烷基溴基团可与多种亲核试剂如叠氮化钠、三苯基膦、硫代葡萄糖等发生亲核取代反应,反应条件温和。负载 DABCO 的温敏性两亲嵌段共聚物的合成及其在水中自组装构筑负载 DABCO 的催化纳米反应器的方法如图 5 所示。取 P((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA₅₈)

(0.50 g, 0.025 mmol) 在 3 mL 二氯甲烷中充分溶解,加入 DABCO (11.20 mg, 0.10 mmol), 使其在氮气氛围中,室温反应 72 h。粗产物用冷乙醚沉淀 2 次,倒去浮液,40 °C 真空干燥 12 h 到灰白色固体,即 DABCO 功能化的温敏性两亲嵌段共聚物。将 10 mg 负载 DABCO 的温敏性两亲嵌段共聚物置于 10 mL 水中,超声 30 min 并静置至稳定的聚合物胶束的形成,得到负载 DABCO 的纳米反应器。

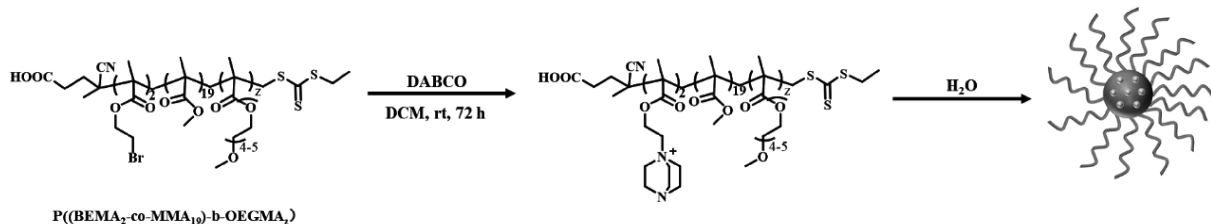


图 5 负载 DABCO 的纳米反应器的构筑流程

1.7 测试与表征

1.7.1 核磁共振氢谱

用氘代氯仿(CDCl_3)作为溶剂,室温下用超导傅里叶数字化核磁共振波仪测定聚合物的 ^1H NMR 谱图。

1.7.2 高效凝胶渗透色谱

以四氢呋喃(THF)为流动相,以聚甲基丙烯酸甲酯为标样,流速为 1 mL/min,温度为 30 °C,通过凝胶渗透色谱仪(GPC)测定得到聚合物的分子量和聚合物分散性指数(PDI)。

1.7.3 紫外吸收光谱测试

为了测定不同比例 P((BEMA-co-MMA)-b-

OEGMA)及 DABCO 功能化的两亲嵌段共聚物的 LCST,本文通过紫外分光光度计测定它们的水溶液在不同温度下的透光率。分别称取 10.0 mg 的样品,溶解于 10 mL 的去离子水中,得到 1.0 mg/mL 的水溶液,使用配备循环水浴的 UV-Vis 测定其 LCST。设定温度范围为 40~80 °C,温度梯度为 1 °C,恒温测试时间为 5 min,记录 500 nm 处透光率随温度的变化情况。样品的 LCST 定义为样品在 50%透光率时的温度。

1.7.4 纳米粒度测试

取 P(BEMA₂-co-MMA₁₉-b-OEGMA₅₈) 负载 DABCO 前后的样品各 10 mg 溶于 10 mL 去离子

水中,30 min 超声处理后进行 DLS 测试,对负载 DABCO 前后聚合物的粒径分散程度分析和粒径大小进行分析。

1.7.5 底物催化及测试

以苯甲醛和丙二腈的反应为例。向水相催化纳米反应器(0.05 mmol)的分散体系中,加入苯甲醛(1 mmol)和丙二腈(1 mmol),室温下剧烈搅拌 1 h,反应液用 DCM 萃取,过滤后用 GC-MS 测试底物转化率。

2 结果与讨论

2.1 温敏性两亲嵌段共聚物的结构分析

将产物 P(BEMA₂-co-MMA₁₉) 和 P((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA₅₈) 分别溶于 0.5 mL CDCl₃ 中,利用核磁共振波谱仪测定其¹H NMR。通过¹H NMR 表征了聚合物化学结构的正确性,结果如图 6 所示。 $\delta=5.5$ 和 $\delta=6.0$ 处烯炔双键峰的消失,以

及 $\delta=0.9$ 处聚合物主链次甲基的特征峰出现,表明聚合物的形成并无残留单体。通过比较粗产物 $\delta=5.5$ 和 $\delta=6.0$ 双键峰积分面积和 $\delta=0.9$ 主链次甲基积分面积的比值可确定产物的单体转化率。图 6 P1 和 P3 中,化学位移为 $\delta=4.27$ 的特征峰为 P(BEMA₂-co-MMA₁₉) 上溴原子间位的亚甲基质子信号;图 6 P3 中,在 $\delta=4.08$ 处出现了新的特征峰为 P((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA₅₈) 上 OEGMA 上酯基邻位亚甲基的质子信号。这表明温敏性单体 OEGMA 成功共聚,其聚合度通过 1,3,5-三恶烷做内标计算 OEGMA 的转化率而得,DABCO 与烷基溴的亲核取代反应实现聚合物的功能化。合成的两亲嵌段共聚物及其 DABCO 功能化聚合物的 GPC 测试结果如表 1 所示。GPC 测得各聚合物的分子量及分子量分布(PDI),最大的为 1.30,最小的为 1.21,所有产物的分子量分布在 1.2~1.3 之间,分布较窄。

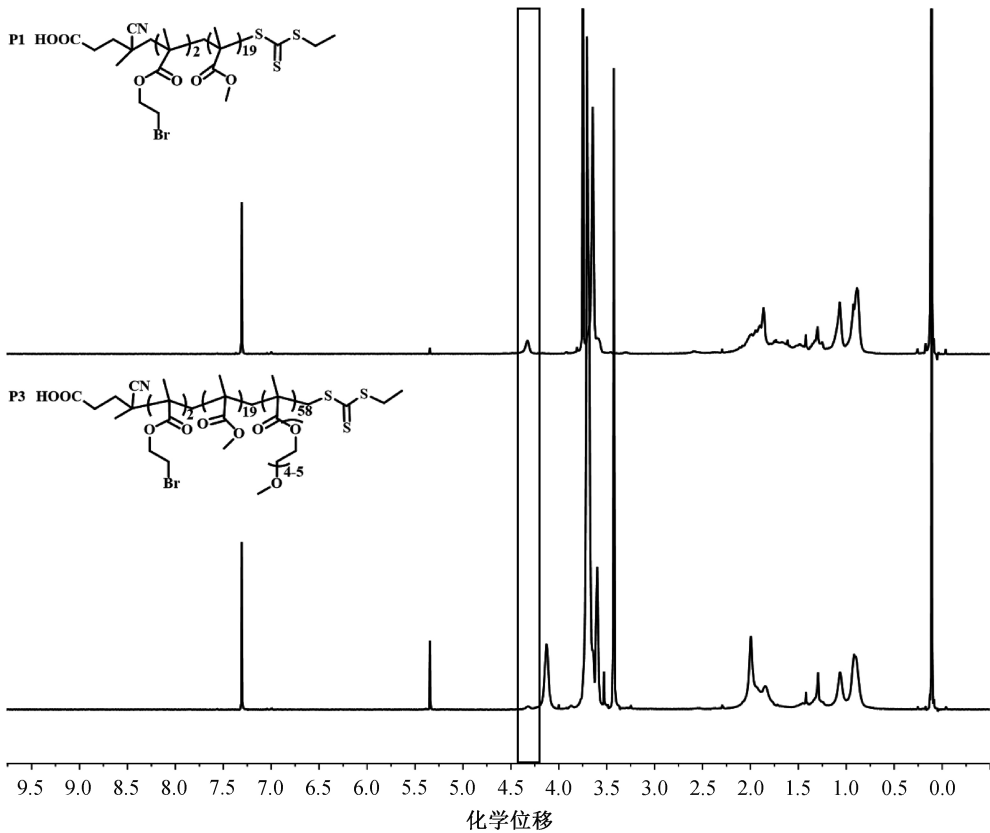


图 6 P(BEMA₂-co-MMA₁₉)(P1)和 P((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA₅₈)(P3)的¹H NMR 对比图

2.2 温敏性两亲嵌段共聚物的 LCST 分析

利用温度和透光率分别为横纵坐标绘制样品的 LCST 曲线(图 7)。从图 7 中可以看出,P2,P3,P5 的 LCST 依次为 44、54 ℃和 76 ℃,温敏性两亲嵌段共聚物的 LCST 随着 OEGMA 聚合度增加而逐渐升高,这说明 P((BEMA-co-

MMA)-b-OEGMA) 的 LCST 与 OEGMA 的聚合度呈正相关的关系。因此,这也可作为调节其 LCST 的一种方式。P((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA₅₈) 的 LCST(54 ℃)比负载 DABCO 之后的 LCST(56 ℃)略低,这与 DACBO 本身的亲水性有关。

表 1 合成聚合物的分子量及其分布

编号	样品名称	M_n^a	M_n^b	分子量分布(PDI) ^c
1	P(BEMA ₂ -co-MMA ₁₉)(P1)	1200	2085	1.30
2	P((BEMA ₂ -co-MMA ₁₉)-b-OEGMA ₄₀)(P2)	10800	11882	1.21
3	P((BEMA ₂ -co-MMA ₁₉)-b-OEGMA ₅₈)(P3)	16000	17281	1.25
4	DABCO 功能化的 P((BEMA ₂ -co-MMA ₁₉)-b-OEGMA ₅₈)(P4)	15700	17605	1.27
5	P((BEMA ₂ -co-MMA ₁₉)-b-OEGMA ₈₈)(P5)	21700	26948	1.23

注:a 表示 GPC 测出的相对分子量,b 表示¹H NMR 核算出的相对分子量,c 表示 GPC 测出的分子量分布。

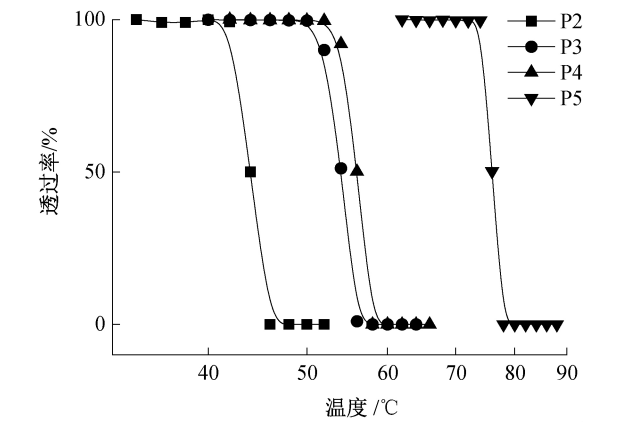
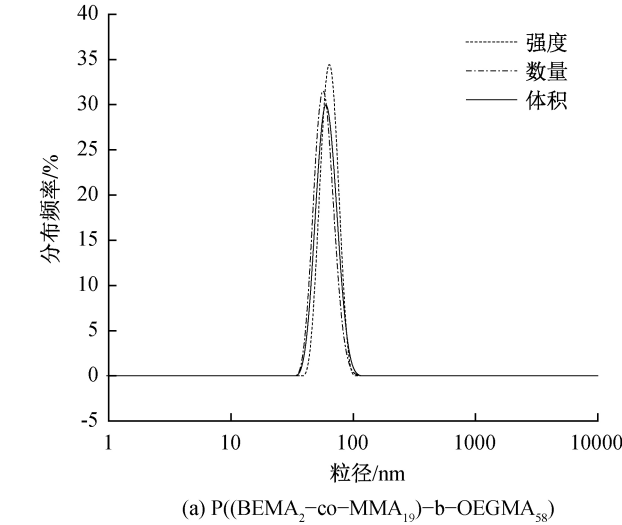


图 7 聚合物透光率随温度变化的曲线



2.3 DABCO 功能化纳米反应器的粒径及形貌分析

负载 DABCO 前后 P((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA₅₈) 的自组装胶束颗粒分布状况如图 8 所示,负载 DABCO 之前纳米反应器粒径分布比较集中,数均粒径为 93 nm,粒子分散程度值 PDI 为 0.124,分散程度较好。负载之后纳米反应器粒子在水中的数均粒径为 105 nm,比负载之前有所变大,PDI 也升高到 0.221,这是因为 DABCO 的引入影响了两亲嵌段聚合物在水中的胶束形态(表 2)。

利用 TEM 对纳米反应器的形貌进行分析,从图 9(a)可以看出,负载 DABCO 之后的嵌段聚合物

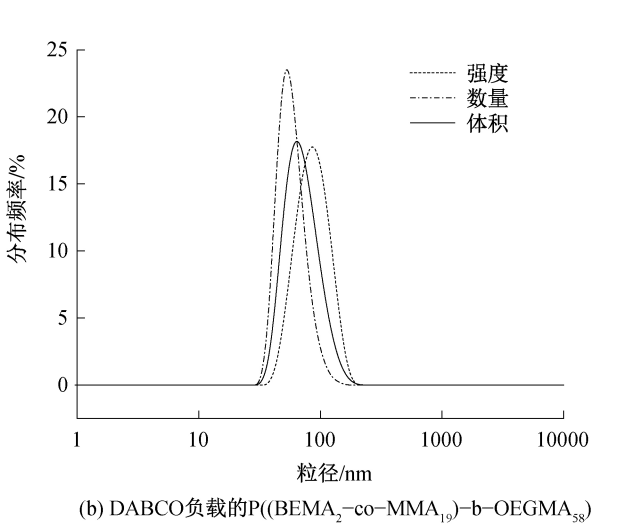


图 8 负载 DABCO 前后的两亲前端共聚物的自组装胶束的粒径分布

表 2 聚合物胶束的粒径和分散程度

样品名称	平均粒径/nm ^a	分散度(PDI) ^b
P((BEMA ₂ -co-MMA ₁₉)-b-OEGMA ₅₈)	93	0.124
负载 DABCO 的 P((BEMA ₂ -co-MMA ₁₉)-b-OEGMA ₅₈)	105	0.221

注:a 表示胶束的平均粒径大小;b 表示胶束在水中粒径大小的分散程度。

没有明显的聚集现象。图 9(b)可以看出,负载 DABCO 之后的纳米反应器呈现基本规整的圆形,其粒径大小为 45~100 nm,平均粒径为 70 nm。

2.4 负载 DABCO 的纳米反应器的催化性能和回收性能分析

用 DABCO 直接取代 BEMA 上的溴基团,然后

水相催化苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应,最终产率在 30%以下,将温度从室温加热至 70 °C,继续反应 1 h,转化率可达到 70%左右。对所制得的负载 DABCO 的纳米反应器催化效果(图 10)进行分析,结果如表 3 所示,当用 DABCO 纳米反应器催化苯甲醛与丙二腈,最终产率可达 99%,转化率比

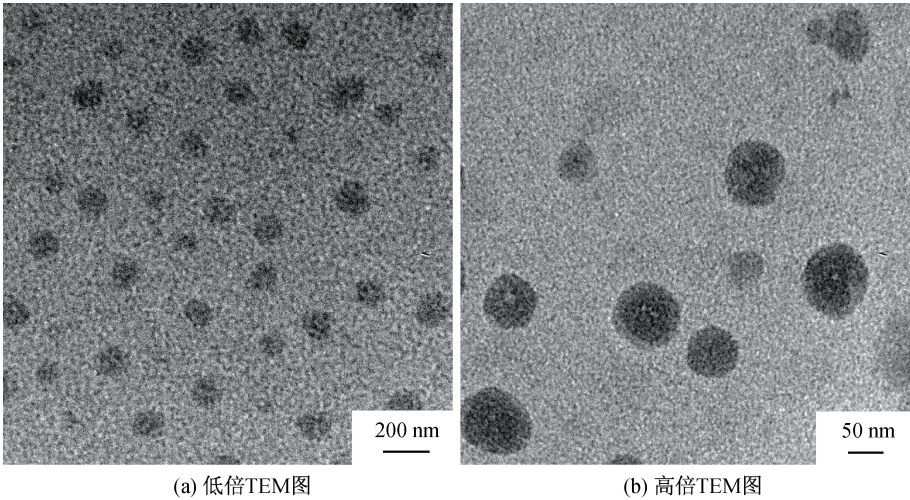


图9 DABCO 功能化纳米反应器在不同放大倍数下的 TEM 图

前者提高了 20%。后续进行底物拓展,纳米反应器催化苯甲醛和染料中间体 1,3-二甲基巴比妥酸反应的最终产率可达到 94%;催化对甲基苯乙酮和丙二腈反应的最终产率可达 96%,催化对甲基苯乙酮和 1,3-二甲基巴比妥酸反应的最终产率可达 93%。增加的催化活性可能是因为催化纳米反应器的核壳结构中,疏水核起到了底物浓缩效应,大大增加了疏水性反应物在限域空间里的浓度,并有效增加反应物与催化剂的接触机会。DABCO 催化纳米反应器的高催化效率使其在染料中间体合成中具有潜在应用价值。

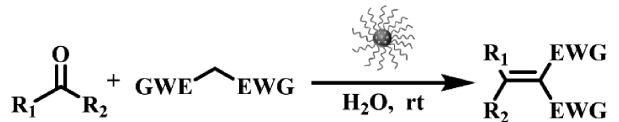


图10 负载 DABCO 的纳米反应器水相催化 Knoevenagel 缩合反应方程

表 3 负载 DABCO 纳米反应器在 Knoevenagel 缩合反应中对不同反应底物的催化效果				
编号	醛酮底物	活泼亚甲基底物	反应时间/min	产率/% ^a
1			60	99
2			60	94
3			60	96
4			60	93

注:反应条件:取两种底物各为 1 mmol 溶于 1 mL H₂O 中,加入 0.05 mmol 负载 DABCO 的纳米反应器,在 25 ℃下反应 1 h。
a 表示最终粗产物取样用二氯甲烷 (DCM) 稀释通过 GC-MS 确定其最终产物类型和含量。

以催化苯甲醛和丙二腈的反应为例研究了 DABCO 催化纳米反应器的回收性能(见图 10)。反应结束后,用乙醚萃取反应体系,取水相升温至 60 ℃并保持此温度离心后倒去上层清液,底部为 DABCO 的催化纳米反应器,经乙醚冲洗后可再次使用。并且在回收两次之后,催化剂底物转化率仍然可达到 99%,直到回收 3 次之后的催化效果才有所减弱。

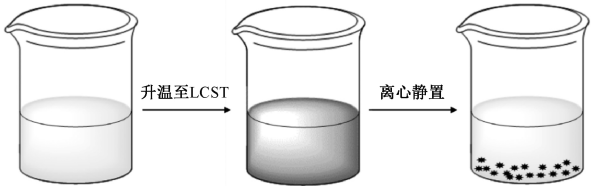


图11 负载 DABCO 的纳米反应器的回收示意

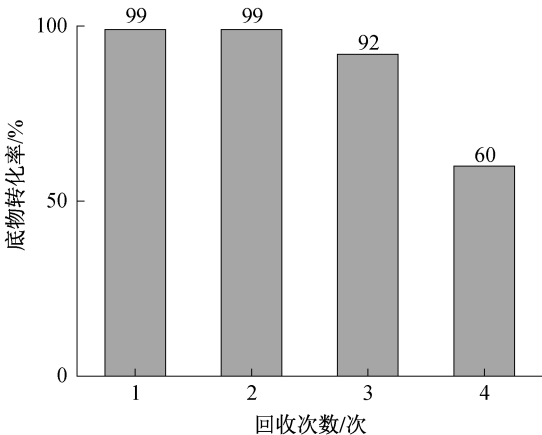


图12 负载 DABCO 的纳米反应器重复使用效果

3 结 论

本文利用烷基溴的亲核取代反应制备了 DABCO 功能化的两亲嵌段共聚物,并在水中自组装得到 DABCO 催化纳米反应器。通过¹H NMR、

UV-Vis、DLS、TEM 对以上共聚物和纳米反应器进行表征,对其催化性能进行研究,主要得到以下结论:

a) BEMA、OEGMA 和 MMA 可通过 RAFT 聚合制备两亲嵌段共聚物, P ((BEMA₂-co-MMA₁₉)-b-OEGMA) 的 LCST 与 OEGMA 的聚合度有关,且随着 OEGMA 聚合度的增加而升高。

b) DABCO 催化纳米反应器具有球形结构,其在水中的平均粒径为 105 nm。

c) 当温度在 LCST 以下时,DABCO 催化纳米反应器在水相中具有良好的分散性,对 Knoevenagel 缩合反应具有优异的催化性能。不同反应底物在室温条件下水相催化反应均可达到 93% 以上的产率,该纳米反应器回收再利用三次仍具有较高催化活性。

参考文献:

- [1] 孙连伟,孙中鹤,王雪,等. 可控/“活性”自由基聚合制备聚乙烯及聚卤代烯烃[J]. 化学进展,2020,32(6):727-737.
- [2] 邓博,廖文平,杨子腾,等. 可逆加成断裂链转移聚合及链转移剂的制备进展[J]. 广州化工,2019,47(13):14-18.
- [3] 卫丹. 可逆加成-裂解链转移聚合研究进展[J]. 云南化工,2019,46(8):47-48.
- [4] 谈梦婷,石艳,王峰. RAFT 调控下聚合诱导自组装与粒子功能化负载的研究进展[J]. 高分子通报,2018(1):23-37.
- [5] 郭华章,安泽胜. 酶催化引发 RAFT 聚合及其功能化:一种合成精密聚合物的可持续发展策略[J]. 高分子学报,2018(10):1253-1261.
- [6] 郜珺珩,许韵华,唐清泉,等. 环形侧链聚合物刷的合成与表征[J]. 高分子学报,2016(5):568-576.

- [7] 葛铁军,唐恺鸿,唐晓君. 聚醚乙酰乙酸酯对可发性酚醛树脂的改性[J]. 工程塑料应用,2018,46(12):7-12.
- [8] 熊福全,韩雁明,李改云,等. 点击化学在木质纤维素化学修饰中的研究现状[J]. 林业科学,2016,52(3):90-96.
- [9] Chen T,Xu Z K,Zhou L, et al. Temperature responsive polymer-supported TEMPO: An efficient and recoverable catalyst for the selective oxidation of alcohols[J]. Tetrahedron Letters,2019,60(5):419-422.
- [10] Chen S B, Ströhl D, Binder W H. Orthogonal modification of polymers via thio-bromo “click” reaction and supramolecular chemistry: an easy method toward head-to-tail self-assembled supramolecular polymers[J]. ACS Macro Letters,2015,4(1):48-52.
- [11] Yu G,Xu Q,Li S Y,et al. A new synthetic strategy for polymeric bromine precursors: One-step change from bromine-containing polymers to functional polymers[J]. Macromolecular Chemistry and Physics,2021,222(4):2000303.
- [12] Moad G. RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers[J]. Polymer Chemistry,2017,8(1):177-219.
- [13] Chen T,Hua L Y,Zhang S,et al. Synthesis of zinc(II) complex-containing thermo-responsive copolymer based on activated ester functionalization and its catalysis application[J]. European Polymer Journal,2018,109:473-482.
- [14] Mchiri C, Ouakouak A, Nasri S, et al. DABCO cadmium (II) tetrakis (4-methoxyphenyl) porphyrin complex-Structure, photophysical properties, and adsorption removal of methylene blue dye [J]. Inorganica Chimica Acta,2021,515:120046.
- [15] 刘元勋,杨汉,陈倡,等. 超分子水凝胶软反应器制备钯纳米催化剂的研究[J]. 现代化工,2020,40(12):97-100.

(责任编辑:刘国金)