

温度响应性纳米胶束在脱缩醛/酮反应中的催化应用

冯宪涛¹, 王程展¹, 张瑞祯¹, 周小利^{1,2}, 冯秋萍^{1,2}, 陈涛^{1,3*}

¹浙江理工大学绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心, 浙江 杭州

²浙江彩蝶实业股份有限公司, 浙江 湖州

³浙江省绿色清洁技术及洗涤用品重点实验室, 浙江 丽水

收稿日期: 2022年8月2日; 录用日期: 2022年8月23日; 发布日期: 2022年9月1日

摘要

为制备在脱缩醛/酮反应中具有高催化效率且可多次利用的催化剂, 首先以甲基丙烯酸N-琥珀酰亚胺酯(NMS)、聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为原料, 通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合合成两亲嵌段聚合物P((NMS-co-OEGMA)-*b*-MMA), 然后利用活化酯功能化策略引入 β -丙氨酸, 最后将所得功能性两亲嵌段共聚物在水中自组装形成羧基催化型纳米胶束。采用GPC、¹H NMR、DLS、UV-Vis等手段表征聚合物和纳米胶束的结构与性能, 采用GC-MS研究了催化剂的催化性能。结果表明: 含羧基的两亲嵌段共聚物的低临界溶解温度(LCST)随着OEGMA和NMS聚合度比例的变化而变化, 所得纳米胶束的粒径为95 nm左右, 在水中具有良好的分散性。纳米胶束在用量为5 mol%、室温条件下催化脱缩醛反应, 缩醛/酮在1 h生成醛/酮的产率可达到85%以上, 使用之后的催化剂可通过加热离心沉淀的方法进行回收。

关键词

温度响应性, 纳米反应器, 脱缩醛/酮, 催化性能

Catalytic Application of Temperature Responsive Nanomicelles in Deacetalization Reaction

Xiantao Feng¹, Chengzhan Wang¹, Ruizhen Zhang¹, Xiaoli Zhou^{1,2}, Qiuping Feng^{1,2}, Tao Chen^{1,3*}

¹Zhejiang Engineering Research Center for Green and Low-Carbon Dyeing and Finishing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou Zhejiang

*通讯作者。

文章引用: 冯宪涛, 王程展, 张瑞祯, 周小利, 冯秋萍, 陈涛. 温度响应性纳米胶束在脱缩醛/酮反应中的催化应用[J]. 有机化学研究, 2022, 10(3): 79-89. DOI: 10.12677/jocr.2022.103008

²Zhejiang Caidie Industrial Co., Ltd., Huzhou Zhejiang³Zhejiang Key Laboratory of Green Cleaning Technology and Cleaning Products, Lishui ZhejiangReceived: Aug. 2nd, 2022; accepted: Aug. 23rd, 2022; published: Sep. 1st, 2022

Abstract

To prepare catalyst with high catalytic efficiency and recyclability in deacetalization reaction, block polymers P((NMS-co-OEGMA)-b-MMA) were firstly synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization using methacrylic acid N-hydroxysuccinimide ester (NMS), poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (OEGMA) and methyl methacrylate MMA were used as the monomers. Next, β -alanine was introduced by an activated ester functionalization strategy. Finally, self-assembly of the resulting functionalized amphiphilic block copolymers in water afforded the carboxyl acid-containing nanomicelles. The structures of polymers and nanomicelles were characterized by means of GPC, ¹H NMR, and DLS and UV-Vis. The recovery and catalytic performance of the catalysts were studied. The results showed that the lower critical solution temperature (LCST) of the carboxylic acid-containing amphiphilic block copolymers changed with the ratio of the polymerization degree of OEGMA and NMS, and the nanomicelles showed a particle size of 95 nm under LCST, showing good dispersibility in water. Nanomicelles catalyze the deacetalization reaction at room temperature at a dosage of 5 mol% catalyst, and the yield of aldehyde/ketone can reach more than 85% in 1 h. After use, the catalyst can be recovered by heating and centrifugal precipitation.

Keywords

Temperature Responsiveness, Nanoreactor, Deacetalization, Catalytic Performance

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

醛/酮与醇或原甲酸酯进行亲核加成反应生成的产物缩醛/缩酮[1] [2] [3], 是一类重要的有机化合物。在有机合成中, 醛/酮类和被取代的醛/酮在室温下暴露于空气中很容易被氧化[4] [5], 因此该反应也广泛用于醛/酮羰基的保护; 缩醛/酮在质子酸或路易斯酸的催化下可水解成原来的醛/酮[6] [7]。氨基酸既含有氨基也含有羧基, 其氨基为催化剂的固载提供了反应性官能团, 其羧基是一种常见的酸催化剂, 通常用于脱缩醛/酮反应中[8] [9]。

均相催化剂具有催化效率高等优点, 实现催化剂的回收再利用一直是科研工作者的努力目标, 它不仅会减少环境污染, 还会降低生产成本。当前, 一般都是以非均相物质作为载体对均相催化剂进行固载, 在催化结束后通过过滤实现催化剂的回收的目的[10], 但此方法催化效率较低。采用聚合物作为均相催化剂的载体, 反应结束后利用不良溶剂沉淀的方法进行催化剂的回收, 虽然能够保证催化反应的效率, 但是催化剂的回收以及产物的纯化仍然存在操作过程复杂、成本高的问题[11] [12] [13]。而采用温敏型聚合物作为催化剂的载体, 既可以很好的结合均相反应的高效性, 又可以很好的结合非均相反应的易回收性, 可以仅通过升高温度离心就可以达到催化剂的高效回收并且可以实现催化剂的多次重复利用, 对环

境污染性较小。所以,通过控制功能性单体的使用去构建一种具有回收性能和高效催化性能的催化型纳米胶束,从而实现载体催化剂的高效催化和重复利用是一个值得深究的策略。

本文通过 RAFT 聚合[14],制备出了一种同时具有反应性官能团和温敏性官能团的两亲嵌段共聚物,并通过简单的活化酯功能化反应,将小分子催化剂丙氨酸引入聚合物中,成功制备了一类催化型纳米胶束,该胶束不但在脱缩醛反应中具有高效的催化性能,而且具有回收性能,具有良好的应用前景。

2. 实验部分

2.1. 材料与试剂

聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀, 98%, 分析纯)购自西格玛奥德里奇(上海)公司; N-羧基琥珀酰亚胺(NHS, 99%), 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), β -丙氨酸(99%, 重结晶), N,N'-二环己基碳酰亚胺(DCC, 98%)均购于阿拉丁试剂公司; 氘代氯仿(CDCl₃, 分析纯)购自安耐吉试剂; 正己烷(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、二氯甲烷(分析纯)、甲苯(分析纯)、石油醚(分析纯)、四氢呋喃(分析纯)、乙酸酐(分析纯)、三乙胺(分析纯)均购自杭州高晶精细化工有限公司; 除特殊说明外,所有试剂均为分析纯,所用水均为去离子水。

2.2. 对比试验化合物制备

反应方程式如图 1 所示,将丙氨酸(1.5 g, 16.8 mmol)在 15 mL 甲醇中溶解,在油浴中升温至 75°C,然后逐滴加入乙酸酐(4.5 g, 45.6 mmol),回流搅拌 6 h,待反应完成,将粗产物在冰箱冷冻过夜,在粗产物中加入甲苯(10 mL \times 10)共沸,除去副产物乙酸得到对比试验所需化合物 3-乙酰氨基甲酸。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.50 (dd, J = 11.9, 6.0 Hz, 1H), 2.55 (dd, J = 12.9, 6.9 Hz, 1H), 1.98 (s, 1H)。

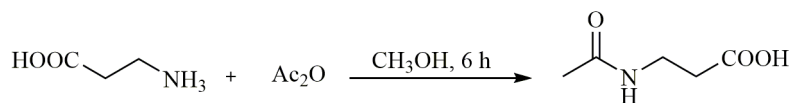


Figure 1. Synthesis of triacetylcarbamic acid
图 1. 三乙酰氨基甲酸的合成

2.3. 单体 NMS 的制备

将 NHS (2.0 g, 17.2 mmol)溶解于 15 mL 二氯甲烷中,加入 2.4 mL 三乙胺(TEA)。将上述溶液置于冰浴中,并向其中逐滴滴加甲基丙烯酰氯(MAC, 1.5 g, 14.3 mmol),反应溶液自然升至室温并继续反应 24 h。反应结束后,加入 30 mL 二氯甲烷稀释反应混合物后,依次用饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液、去离子水洗涤 1 次,有机层用无水硫酸镁粉末干燥后除去溶剂后得到粗产物。所得粗产物经重结晶后得到白色晶体(1.7 g, 66%)。

2.4. PMMA26 (P1)的合成

将 MMA (1.1 g, 11.4 mmol)、CEPA [15] [16] (0.1 g, 0.4 mmol), AIBN (6.2 mg, 0.04 mmol)溶解于 1, 4-二氧六环(5 mL)中,反应过程如图 2 所示,将上述混合溶液用胶头滴管缓慢的转移至安培瓶中,在液氮中冻抽解冻 3 次,目的是为了除去安培瓶中氧气。聚合反应是在氮气氛围下,68°C 油浴下进行的。聚合反应时间为 10 h,反应结束后将聚合物暴露在空气中以使聚合反应结束。将聚合后的粗产物用冷乙醚和正己烷 1:1 的混合溶液沉淀两次,收集沉淀物,在 40°C 真空干燥箱中干燥 24 h,得到黄色固体 PMMA₂₆

(P1)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.50 (dd, $J = 11.9, 6.0$ Hz, 1H), 2.55 (dd, $J = 12.9, 6.9$ Hz, 1H), 1.98 (s, 1H)。

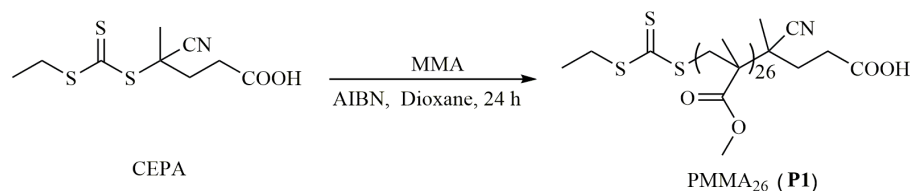


Figure 2. Synthesis of PMMA_{26} (P1)

图 2. PMMA_{26} (P1)的合成

2.5. 两亲嵌段共聚物的合成

以投料比为 $\text{OEGMA}:\text{NMS} = 60:20$, 合成两亲嵌段共聚物 $\text{P}(\text{NMS}_{18}\text{-co-OEGMA}_{55})\text{-b-MMA}_{26}$ (P2) 为例, 合成过程如下: 将 OEGMA (1.8 g, 6.0 mmol)、 NMS (0.2 g, 2.0 mmol) 疏水聚合物 PMMA_{26} (0.3 g, 0.1 mmol), AIBN (2.5 mg, 0.015 mmol) 溶解于 1,4-二氧六环 (5 mL) 中, 反应过程如图 3 所示, 将上述混合溶液用胶头滴管缓慢转移至安培瓶中, 在液氮中冻抽解冻 3 次, 目的是除去安培瓶中的氧气。聚合反应在氮气氛围下, 65°C 的油浴锅中进行的。聚合时间为 16 h, 聚合结束后移除油浴进行降温处理, 对降温后的粗产物进行后处理。用冷的正己烷沉淀, 倒去上清浮液, 收集沉淀物, 在 40°C 真空干燥箱中干燥 24 h 得到黄色颗粒状产物 P2。相似的策略合成了 $\text{P}(\text{NMS}_{30}\text{-co-OEGMA}_{50})\text{-b-MMA}_{26}$ (P3) 和 $\text{P}(\text{NMS}_{40}\text{-co-OEGMA}_{40})\text{-b-MMA}_{26}$ (P4)。

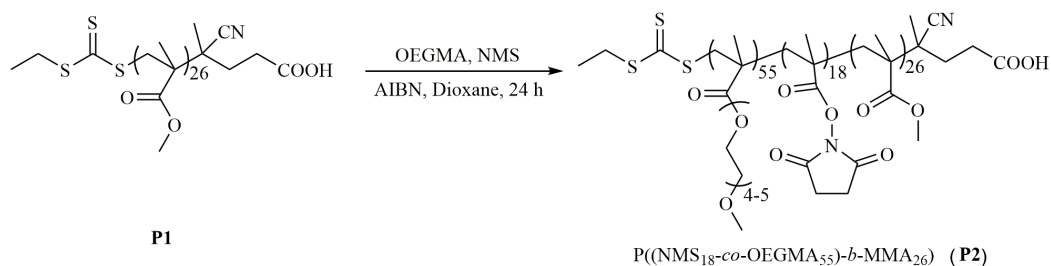


Figure 3. Synthesis of $\text{P}(\text{NMS}_{18}\text{-co-OEGMA}_{55})\text{-b-MMA}_{26}$ (P2)

图 3. $\text{P}(\text{NMS}_{18}\text{-co-OEGMA}_{55})\text{-b-MMA}_{26}$ (P2)的合成

2.6. β -丙氨酸的负载及催化胶束的制备

以 $\text{P}(\text{COOH}_{18}\text{-co-OEGMA}_{55})\text{-b-MMA}_{26}$ (P5) 的合成及自组装为例, 反应过程如图 4 所示, 将 $\text{P}(\text{NMS}_{18}\text{-co-OEGMA}_{55})\text{-b-MMA}_{26}$ (500 mg, 0.7 mmol), β -丙氨酸 (307 mg, 3.5 mmol) 溶于 5 mL 四氢呋喃 (THF) 中, 氮气氛围室温下搅拌 16 h, 反应完成后加入透析袋中透析 2 天, 冻干取样测核磁, 产物为灰白色粉末, 该粉末在室温下水中超声, 可形成稳定胶束。相似的策略, 合成了 $\text{P}(\text{COOH}_{30}\text{-co-OEGMA}_{50})\text{-b-MMA}_{26}$ (P6) 和 $\text{P}(\text{COOH}_{40}\text{-co-OEGMA}_{40})\text{-b-MMA}_{26}$ (P7)。

3. 仪器与检测方法

3.1. 核磁共振氢谱

采用傅里叶变换核磁共振波谱仪 Bruker AVANCE III (400 MHz) (NMR, 瑞士 BRUKER 公司), 氘代

氯仿作为溶剂, 测定聚合物的 ^1H NMR 谱图。

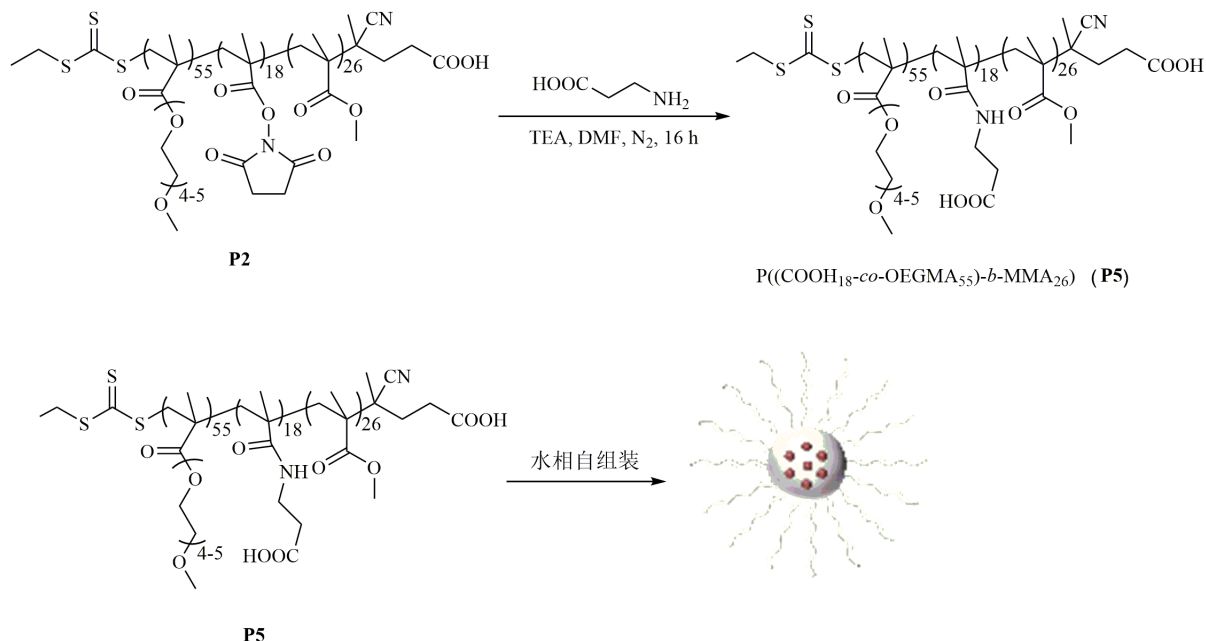


Figure 4. Synthesis and self-assembly of $\text{P}((\text{COOH})_{18}\text{-co-OEGMA}_{55})\text{-b-MMA}_{26}$ (**P5**)

图 4. $\text{P}((\text{COOH})_{18}\text{-co-OEGMA}_{55})\text{-b-MMA}_{26}$ (**P5**)的合成及自组装

3.2. 高效凝胶渗透色谱

采用 Waters-Breeze 凝胶渗透色谱(GPC)系统(美国 Waters 公司), 四氢呋喃作为流动相, 聚甲基丙烯酸甲酯为标样, 流速为 1 mL/min , 温度为 30°C , 测定聚合物的分子量和聚合物分散性指数(PDI)。

3.3. 紫外吸收光谱测试

本文通过紫外分光光度法测定样品在不同温度下的透射率的方法测定 $\text{P}((\text{NMS-co-OEGMA})\text{-b-MMA})$ 及丙氨酸功能化后的最低临界溶解温度(LCST), 所用仪器为 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)。具体方法: 称取待测样品各 10.0 mg , 将他们分别溶解于 10 mL 的去离子水中, 超声处理 5 min , 得到分散均匀的胶束溶液, 使用紫外分光光度计测定其 LCST。设定的测试温度范围为 $30^\circ\text{C}\sim 65^\circ\text{C}$, 每间隔 2°C 测试一次, 每个温度保持 5 min , 记录每个温度下 500 nm 处透射率的值。样品的 LCST 定义为样品在 50% 透光率时的温度。

3.4. 纳米粒径测试

利用 Zetasizer Nano S 型纳米粒度分析仪(DLS, 英国 Malvern 公司)测试纳米胶束的粒径。取聚合物 $\text{P}((\text{NMS-co-OEGMA})\text{-b-MMA})$ 负载丙氨酸前后的样品分别制备 1 mg/mL 的胶束溶液, 对胶束溶液进行超声处理, 然后进行粒径测试。

3.5. 底物催化测试

取催化型纳米胶束($5\text{ mol}\%$)放于 25 mL 的反应管中, 加入 1 mL 去离子水, 充氮气 10 min , 加入反应物后, 将搅拌速度调至 500 r/min 。在每隔一段时间用针头抽取部分反应液, 将反应液用乙醚萃取, 取上

层液体用滤膜过滤，装入瓶中，用 7895B-5977 A 型气质联用仪(GC-MS，美国 Agilent 公司)检测反应物的转化情况以及催化的效果。

4. 结果与讨论

4.1. 嵌段共聚物的结构分析

如图 5 所示，通过聚合物的粗产物的核磁计算其转化率，并结合投料比确定其聚合度。 $\delta = 5.5$ ppm 和 $\delta = 6.0$ ppm 的单峰为未反应的甲基丙烯酸甲酯=C-H(b)的化学位移， $\delta = 0.8\sim 1.0$ ppm 的双重峰为甲基丙烯酸甲酯上甲基氢的化学位移，根据式 1，根据单体甲基上氢的积分面积与未反应的烯基氢的积分面积计算聚合反应的转化率为 91%，根据投料量核算出甲基丙烯酸的聚合度为 26。

$$\frac{a/3-b/2}{a/3} \times 100\% \quad (1)$$

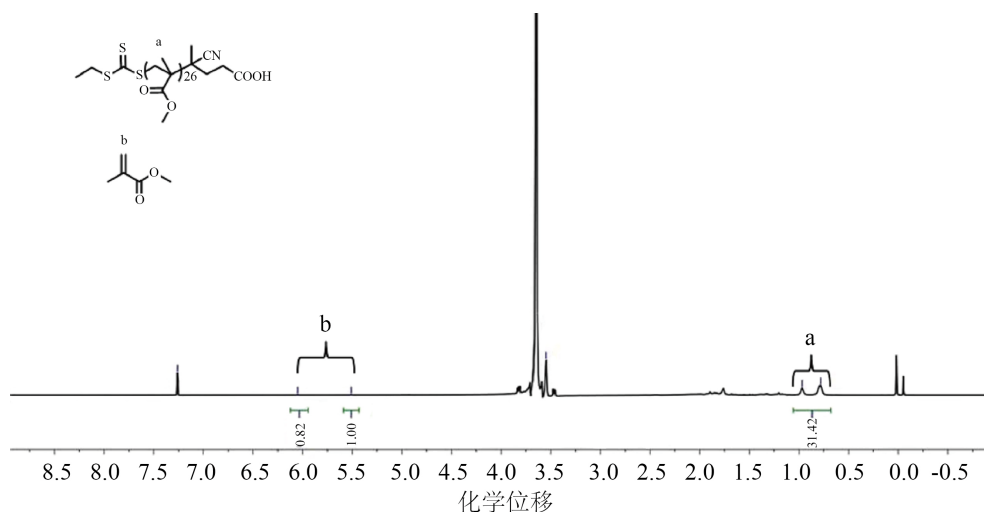


Figure 5. ^1H NMR spectrum of crude product of P1

图 5. P1 的粗产物 ^1H NMR 图

如图 6 所示，以 P2 为例，对两亲嵌段共聚物进行单体转化率和聚合度的核算，以三恶烷为内标，聚合前测得的单体双键积分面积和为 22.78，聚合后粗产物的单体双键积分面积和为 1.89，总转化率的计算方式为： $\frac{22.78-1.89}{22.78} \times 100\% = 92\%$ ，聚合前 OEGMA 上甲氧基在 4.25 ppm 会呈现三重峰，聚合之后甲氧基三重峰的积分面积会减少，可根据聚合前后积分面积差核算出 OEGMA 的转化率：

$\frac{23.78-2.09}{23.78} \times 100\% = 91\%$ ，从而算出 OEGMA 的聚合度： $60 \times 91\% = 55$ ，则 NMS 的聚合度为 18。以相同的方式对其余两种比例两亲嵌段共聚物进行分析，单体转化率接近 100%。

对活化酯功能化前后的两亲嵌段共聚物进行 ^1H NMR 分析，如图 7 所示，通过化学位移为 $\delta = 4.2$ ppm 为 OEGMA 的甲氧基特征峰，化学位移为 $\delta = 2.81$ ppm 为 NMS 亚甲基特征峰。当化学位移为 $\delta = 2.81$ ppm 完全消失，化学位移为 $\delta = 2.53$ ppm 出现羧基邻位的特征峰，证明嵌段共聚物上的活化酯已完全与 β -丙氨酸反应。通过核磁氢谱核算出的共聚物分子量与 GPC 测出的共聚物分子量对比，如表 1 所示，发现两者的分子量相差不大。

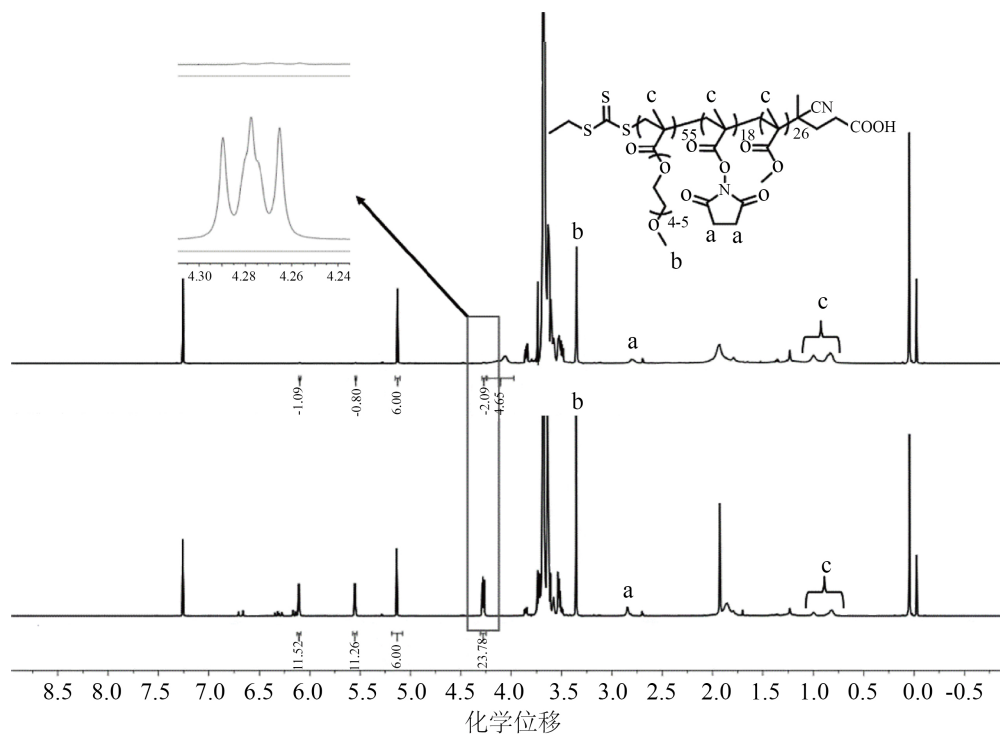


Figure 6. ^1H NMR spectra of crude product of **P2** and before polymerization
图 6. **P2** 粗产物和聚合前的 ^1H NMR 图

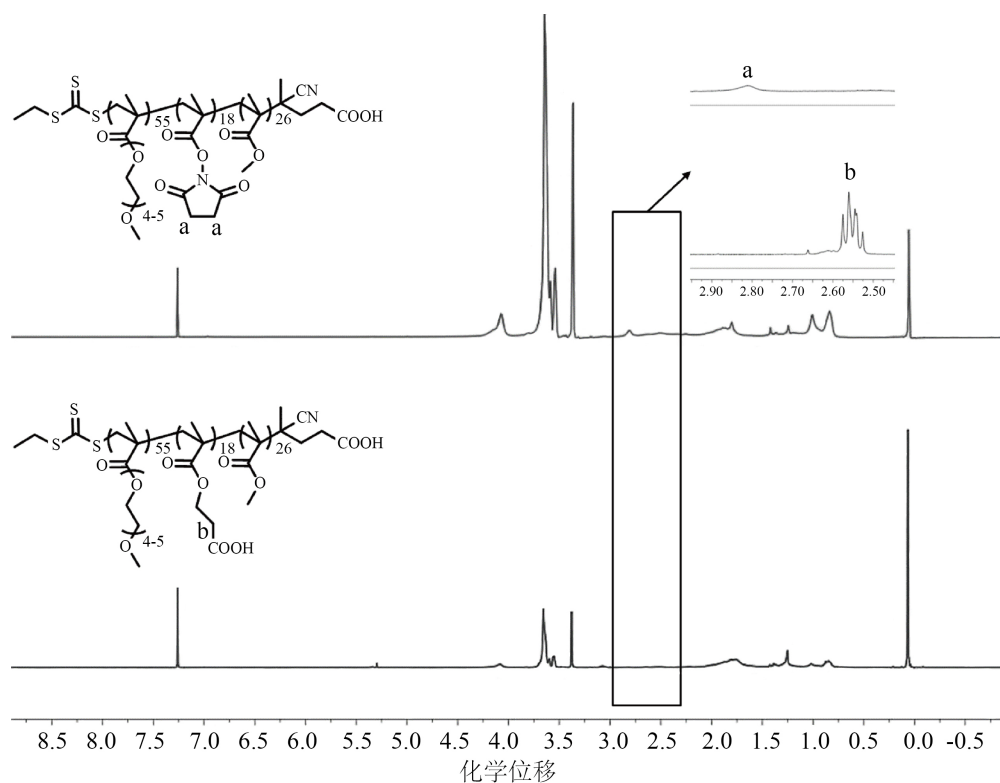


Figure 7. Comparison of ^1H NMR spectra of **P2** before and after activated ester functionalization
图 7. **P2** 经活化酯功能化前后 ^1H NMR 对比图

Table 1. Molecular weight of macromolecular chain transfer agent and amphiphilic block copolymer
表 1. 大分子链转移剂和两亲嵌段共聚物的分子量

聚合物	名称	Mn ^a	Mn ^b	Mw
P1	P(MMA ₂₆)	2915	7011	7751
P2	P((NMS ₁₈ -co-OEGMA ₅₅)-b-MMA ₂₆)	22352	26835	46749
P3	P((NMS ₃₀ -co-OEGMA ₅₀)-b-MMA ₂₆)	21525	23997	39969
P4	P((NMS ₄₀ -co-OEGMA ₄₀)-b-MMA ₂₆)	19595	26845	52991

^a粗产物核磁共振核算出的数均分子量；^bGPC 测出的数均分子量，M_w 为 GPC 测出的重均分子量。

4.2. 纳米胶束的粒径分析

对合成几种比例的两亲嵌段共聚物所制备的纳米胶束进行纳米粒度测试，如图 8 所示，结果表明随着嵌段共聚物上 OEGMA 含量的减少，所形成的纳米胶束粒径逐渐增大，粒径分布比较均匀，**P2** 粒径为 98 nm，**P3** 粒径为 124 nm，**P4** 粒径为 400 nm。

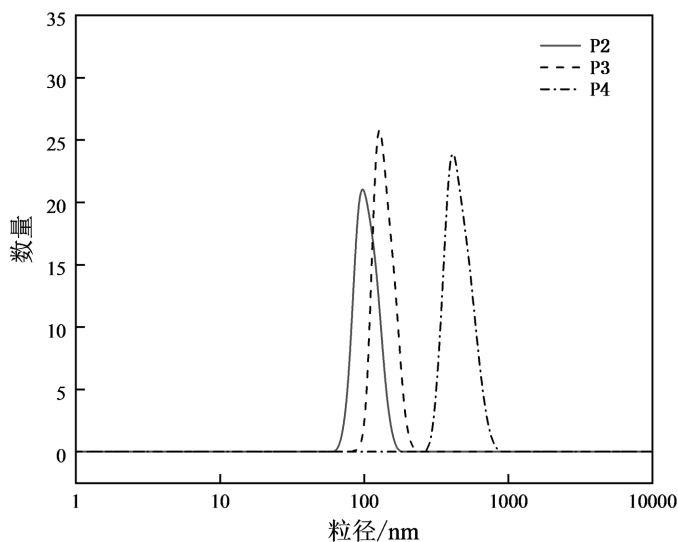


Figure 8. Nanoparticle size distribution of amphiphilic block copolymer
图 8. 两亲嵌段共聚物纳米粒度分布图

4.3. 纳米胶束的温敏性能测试

对 UV-Vis 测试结果进行分析，如图 9 所示，发现 **P5**、**P6**、**P7** 的 LCST 依次为 44℃、50℃、57℃，相对活化酯功能化之前的 **P2**、**P3**、**P4** 的 42℃、48℃、55℃略有升高，这应该是由于亲水性官能团羧基的引入导致的。由于脱缩醛催化反应温度为 25℃，并考虑到在催化剂回收时的能耗。本文采用 **P5** 形成的胶束作为催化剂进行催化性能研究。

4.4. 催化性能测试

以单一的三乙酰氨基甲酸为催化剂对苯甲醛二甲基缩醛进行脱缩醛反应，催化反应方程式如图 10 所示，催化效果如表 2 所示，首先在室温条件空气氛围下，发现苯甲醛二甲基缩醛在反应时间为 1 h，苯甲醛的转化率为 30%，同时伴有苯甲酸副产物产生，然后在氮气氛围下，其他条件不变，在 2 h 以后，苯

甲醛的转化率会达到 70%，从而证明了催化反应体系需要在氮气氛围下进行。苯甲醛二甲基缩醛在氮气氛围下，以水为溶剂，无催化剂存在时转化率为 15%。对羧基催化型纳米胶束进行催化性能分析，以 P5 为催化剂，苯甲醛二甲基缩醛在 1 h 生成苯甲醛的产率可达到 94%，且苯甲酸副产物会随着时间的延长而增加，为了保证高收率，将反应时间控制在 1 h。后续进行催化底物拓展，催化型纳米胶束在催化其他缩醛或缩酮类化合物，所需目标产物的产率均可达到 83% 以上。

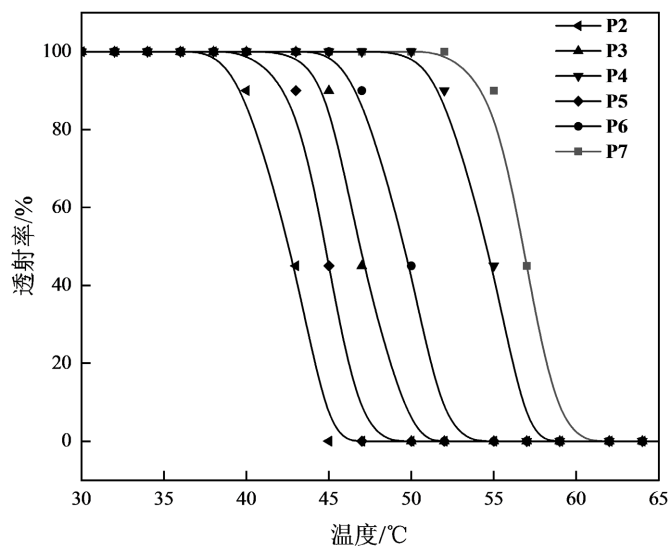
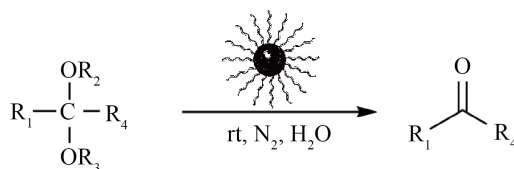


Figure 9. LCST analysis curve of polymers

图 9. 聚合物的 LCST 分析曲线



注：R₁, R₂, R₃为任意基团；当R₄为H时，该物质为缩醛衍生物，当R₄不是H时，该物质为缩酮衍生物。

Figure 10. Catalytic reaction equation

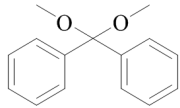
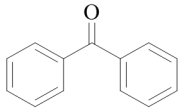
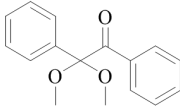
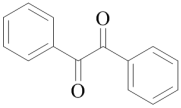
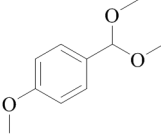
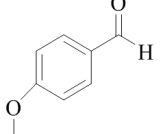
图 10. 催化反应方程式

Table 2. Catalytic effect of acid-functionalized nanoparticles on different acetal/ketal substrates

表 2. 负载丙氨酸的纳米胶束对不同缩醛/酮底物的催化效果

编号	底物	产物	时间/min	产率/%
1			60	94
2			60	85

Continued

3			60	93
4			60	83
5			60	91

注：反应条件：取底物 1 mmol 溶于 1 mL H₂O 中，加入 5 mol% 的催化型纳米胶束，在 25℃ 下反应 1 h。

4.5. 催化剂回收性能测试

以催化苯甲醛二甲基缩醛水解为例研究了纳米胶束的回收方法及性能。反应完成后，反应体系用乙醚萃取，水相升温至 LCST 温度以上(55℃)，在该温度下离心后倒去上层液体，用乙醚洗涤沉淀物 3 次后得到负载催化剂的聚合物。该聚合物可以在水中重新自组装成纳米胶束并重复利用。多次实验结果表明，苯甲醛乙二缩醛的水解反应在催化剂重复使用 3 次后效率明显降低，这可能是因为在回收过程中，催化剂的量有所损失，导致了催化活性的降低。

5. 结论

本文利用 RAFT 聚合和活化酯功能化制备了带有羧基的两亲嵌段共聚物，并在水中自组装得到含羧基催化纳米胶束。通过 ¹H NMR、UV-Vis、DLS 对聚合物和纳米胶束进行了表征，通过 GC-MS 对聚合物的催化性能进行研究，主要得到以下结论：

a) OEGMA 和 NMS 在作为单体制备聚合物时，具有很高的转化率，所制备的温敏性两亲嵌段共聚物的 LCST 与 OEGMA 和 NMS 的聚合度比例有关，所制备的三种温敏性两亲嵌段共聚物的 LCST 分别为 42℃、48℃、55℃，活化酯功能化策略引入羧基后，聚合物的 LCST 分别升至 44℃、50℃、57℃。

b) 在 LCST 以下时，含羧基纳米胶束在水相中具有良好的分散性，对脱缩醛反应具有优异的催化性能。不同反应底物均可达到 83% 以上的产率，该纳米胶束可通过加热离心沉淀的方法进行回收。该研究为均相催化剂的负载和回收提供了一种新的思路。

致 谢

感谢浙江省重点研发计划项目(2021C01076)资助。

基金项目

浙江省重点研发计划项目(2021C01076)。

参考文献

- [1] 程栖桐, 王姗姗, 梁馨月, 等. 改性分子筛催化缩醛酮反应性能研究[J]. 精细石油化工, 2014, 31(4): 30-33.
- [2] 高文秀, 吕杰琼, 谢晖, 等. 酸、碱催化 Knoevenagel 缩合反应机理的研究[J]. 山东化工, 2021, 50(1): 105-107.

- [3] 许文苑, 邹丽霞, 熊国宣, 孟丽娜. 固载杂多酸催化缩醛反应的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2003, 19(2): 160-163.
- [4] Cai, K., Tan, W.J., Zhao, N., and He, H.M.. (2020) Design and Assembly of a Hierarchically Micro- and Mesoporous MOF as a Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for Knoevenagel Condensation Reaction. *Crystal Growth & Design*, **20**, 4845-4851. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00636>
- [5] Lv, H.X., Zhang, Z.G., Fan, L.M., Gao, Y.P. and Zhang, X.T. (2022) A Nanocaged Cadmium-Organic Framework with High Catalytic Activity on the Chemical Fixation of CO₂ and Deacetalization-Knoevenagel Condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **335**, Article ID: 111791. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111791>
- [6] Anyaegbu, C.E., *et al.* (2022) Tertiary Amine-Bisquaternary Ammonium Functionalized Polyacrylonitrile Fiber for Catalytic Synthesis of Pyran-Annulated Heterocycles. *Reactive and Functional Polymers*, **172**, Article ID: 105201. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105201>
- [7] Mirjalili, B.F., Pourjavadi, A., Zolfigol, M.A. and Bamoniri, A. (2003) Silica Chloride/Wet SiO₂ as a Novel Heterogeneous System for the Deprotection of Acetals under Mild Conditions. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **178**, 2667-2670. <https://doi.org/10.1080/714040981>
- [8] Kalbasi, R.J., Rahmati, F. and Mazaheri, O. (2020) Overcoming Acid-Base Copolymer Neutralization using Mesoporous Carbon and Its Catalytic Activity in the Tandem Deacetalization-Knoevenagel Condensation Reaction. *Research on Chemical Intermediates*, **46**, 3413-3430. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04153-4>
- [9] Lee, L.-C., Lu, J., Weck, M. and Jones, C.W. (2016) Acid-Base Bifunctional Shell Cross-Linked Micelle Nanoreactor for One-Pot Tandem Reaction. *ACS Catalysis*, **6**, 784-787. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02538>
- [10] Liu, W., Tian, G.Q., Yang, D.D., *et al.* (2019) Eterogeneous Catalysts Based on Built-in N-Heterocyclic Carbenes with High Removability, Recoverability and Reusability for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Polymer Chemistry*, **10**, 1526-1536. <https://doi.org/10.1039/C9PY00111E>
- [11] Talib, N.B., *et al.* (2016) Utilization of a Cost Effective Lapindo Mud Catalyst Derived from Eruption Waste for Transesterification of Waste Oils. *Energy Conversion and Management*, **108**, 411-421. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.031>
- [12] Marinković, D.M., Avramović, J.M., *et al.* (2017) Synthesis and Characterization of Spherically-Shaped CaO/ γ -Al₂O₃ Catalyst and Its Application in Biodiesel Production. *Energy Conversion and Management*, **144**, 399-413. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.079>
- [13] Feyzi, M., Hassankhani, A. and Rafiee, H.R. (2013) Preparation and Characterization of Cs/Al/Fe₃O₄ Nanocatalysts for Biodiesel Production. *Energy Conversion and Management*, **71**, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.03.022>
- [14] 彭志平, 程志毓, 漆刚. RAFT 合成 pH 和温度响应的双亲水嵌段共聚物[J]. 精细化工, 2011, 28(6): 529-534.
- [15] Chen, T., Xu, Z.K., Zhou, L., *et al.* (2019) Highly Efficient Polymer-Based Nanoreactors for Selective Oxidation of Alcohols in Water. *Molecular Catalysis*, **474**, 110422-110422.
- [16] 徐振凯. 基于温敏聚合物制备负载 TEMPO 的纳米反应器及其催化应用[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江理工大学, 2020.