

UCST 型玫瑰红催化剂的制备与催化合成 四氢异喹啉类化合物

黄宝强^{1,2*}, 蔡亭伟¹, 王照朋¹, 赵强强^{1,2*}

(1. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620; 2. 山东中康国创先进印染技术研究院有限公司
国家先进印染技术创新中心, 山东 泰安 271000)

摘要: 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC) 为原料, 合成了聚合物 P(MMA-*x*DMC) (*x* 为 DMC 的含量, 以 MMA 物质的量为基准, 下同)。通过 P(MMA-*x*DMC)对玫瑰红 (RB) 的吸附作用, 制得高临界溶解温度 (UCST) 型 RB 催化剂 [P(MMA-*x*DMC)-RB]。对聚合物的相对分子质量、UCST 以及 P(MMA-*x*DMC)-RB 在溶液中溶解再析出的稳定性进行了测试, 考察了 P(MMA-*x*DMC)-RB 催化 *N*-苯基四氢异喹啉衍生物与硝基甲烷反应的活性与稳定性。结果表明, *x* 为 0.5%~2.0% 时, 产物的 UCST 在 37~42 °C, P(MMA-1% DMC)-RB 经过 4 次溶解-沉淀实验后, 溶解再析出百分率达第一次的 93% 以上; 在 *N*-苯基四氢异喹啉衍生物和硝基甲烷的交叉脱氢偶联反应中, P(MMA-1% DMC)-RB 具有较高的催化活性, 与常规 RB 相当。在反应温度为 45 °C、白色 1 W LED 光源下反应 8 h, 产物四氢异喹啉衍生物的收率在 80% 以上。该 UCST 型 RB 催化剂具有良好循环稳定性, 循环使用 8 次后, 四氢异喹啉衍生物的收率降为 77.9%。

关键词: 交叉脱氢偶联反应; UCST 聚合物; 玫瑰红; 光催化反应; 催化技术

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 10-2086-06

UCST type Rose Bengal catalyst preparation and its catalytic synthesis of tetrahydroisoquinoline derivatives

HUANG Baoqiang¹, CAI Tingwei¹, WANG Zhaopeng¹, ZHAO Qiangqiang^{1,2*}

(1. College of Chemical and Bioengineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shandong Zhongkang Guochuang Advanced Printing and Dyeing Technology Research Institute Co., Ltd., National Advanced Printing and Dyeing Technology Innovation Center, Taian 271000, Shandong, China)

Abstract: UCST (high critical dissolution temperature) type Red Bengal (RB) catalyst P(MMA-*x*DMC)-RB (*x* refers to the content of DMC, based on the molar amount of MMA, the same below) was prepared *via* adsorption of P(MMA-*x*DMC) on RB, of which P(MMA-*x*DMC) was synthesized from methyl methacrylate (MMA) and methyl acryloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC). The relative molecular mass of the polymer obtained, UCST and stability of P(MMA-*x*DMC)-RB dissolved and reprecipitated in solution were analyzed, followed by investigation on its catalytic activity and stability in the reaction of *N*-phenyltetrahydroisoquinoline derivatives with nitromethane. The results showed that the UCST of products prepared was 37~42 °C when *x* = 0.5%~2.0%, and the recovery of P(MMA-1% DMC)-RB still reached >93% after four cycles of dissolution-precipitation. In the cross dehydrogenation coupling reaction between *N*-phenyltetrahydroisoquinoline derivatives and nitromethane, P(MMA-1% DMC)-RB exhibited high catalytic activity comparable to that of conventional RB. The yield of tetrahydroisoquinoline was higher than 80% with white 1 W LED light source irradiation for 8 h at 45 °C. Moreover, the UCST type RB catalyst displayed good cycle stability with the yield of tetrahydroisoquinoline derivatives decreased 77.9% after catalyst being cycled for 8 times.

收稿日期: 2022-01-24; 定用日期: 2022-06-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220089

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (2021M690599); 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2021ME251)

作者简介: 黄宝强 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 2190639@mail.dhu.edu.cn. 联系人: 赵强强 (1987—), 男, 讲师, E-mail: qqzhaodhu.edu.cn.

Key words: cross dehydrogenation coupling reaction; UCST polymer; Rose Bengal ; photocatalytic reaction; catalysis technology

四氢异喹啉生物碱具有优异的抗肿瘤和抗病毒等药理活性, 是药物合成的重要中间体^[1]。其骨架结构四氢异喹啉衍生物合成步骤复杂, 所以开发步骤简洁的合成方法引起了学者关注。光催化的交叉脱氢偶联 (CDC) 反应可在光的作用下, 直接活化底物的 C—H 键构建新的 C—C 键^[2], 避免了底物的预官能化, 具有优异的工艺经济性、原子经济性, 为复杂的四氢异喹啉衍生物合成提供了新思路 and 手段^[3]。

玫瑰红 (Rose Bengal, RB) 是光催化 CDC 反应中最常用的催化剂之一。其光稳定性强, 在可见光范围内光吸收能力高, 光诱导电子转移速度快, 在四氢异喹啉衍生物与硝基甲烷、丙二酸二乙酯、三甲基氰硅烷、丙酮、亚磷酸二乙酯、烯醇负离子、咪唑并吡啶的 CDC 反应中具有较高的催化活性^[4]。反应过程中, RB 在反应溶剂中具有良好的溶解性, 与产物不易分离, 这导致催化剂分离成本较高、无法循环使用。染料催化剂的负载是克服上述问题的首选方法。现有报道中 RB 的负载分为两类: (1) 将 RB 分别负载于棉花^[5]、有机泡沫表面^[6-7]、Fe₃O₄ 纳米粒子表面^[8]等; (2) RB 连接于单体上制备聚合物^[9]。两类负载方法制备的光催化剂均具有良好的催化活性和循环套用性。但反应过程中, 催化剂为固态, 导致反应体系中光源利用效率、反应过程中的传质阻力均会受到一定的影响。

高临界溶解温度 (UCST)^[10] 聚合物具有特殊的温度响应性, 即可在高于高临界相变温度时在溶液中溶解, 在低于高临界相变温度时在溶液中析出。若将 RB 负载于 UCST 聚合物上, 则可实现高温时均相反应、低温时沉淀分离, 可兼顾均相反应传质阻力小、非均相反应易分离的优点^[11-13]。UCST 聚合物主要有以下几类: 聚磺基菜碱、聚丙烯酸尿嘧啶、聚烯胺-烯丙基脒、聚 (L-瓜氨酸-L-鸟氨酸)、聚 *N*-丙烯酰基甘氨酸酰胺、聚丙烯酰胺-丙烯腈及聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等^[14]。其中, PMMA 结构简单、制备方便, 在乙醇、乙醇/水溶液中具有较好的 UCST 行为。而 RB 与 PMMA 之间的作用力较弱, 可引入阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC), 通过 DMC 与 RB 上羧基负离子 (—COO⁻) 作用增强催化剂稳定性。

因此, 本文通过甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和 DMC 聚合制得 UCST 聚合物, 并利用聚合物与 RB 的离子键作用制备了负载 RB 的催化剂 P(MMA-*x*DMC)-RB。分析了 P(MMA-*x*DMC)-RB 的结构、溶

解性和对 *N*-苯基四氢异喹啉衍生物与硝基甲烷的 CDC 反应的催化性能。以期负载型光催化剂的制备提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MMA、DMC、RB、1,4-二氧六环、无水乙醇、1,2,3,4-四氢异喹啉、碘苯、碘化亚铜、磷酸钾、异丙醇、乙二醇, 分析纯, 上海麦克林生物科技有限公司。*N*-苯基四氢异喹啉及其衍生物按照文献合成^[15]。

1200 型高效液相色谱仪、PL-GPC220 高温凝胶渗透色谱仪, 美国 Agilent 公司; Lambda 35 型紫外-可见分光光度计, 美国珀金埃尔默公司; HH-601 超级恒温水浴, 金坛市万华实验仪器厂; Nicolet IS10 型变温傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; WP-TEC-10-20HSL 型光催化平行反应仪, 西安华泰科思实验设备有限公司; Nanotracer Wave II 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 美国 Microtrac 有限公司; Avance 3HD 600 MHz 超导核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司。

1.2 聚合物 P(MMA-*x*DMC) 的制备

以 P(MMA-1% DMC) 的合成为例。在 150 mL 三口烧瓶中加入 30 mL 1,4-二氧六环, 然后加入 MMA (5.0 g, 50 mmol)、DMC (0.104 g, 0.5 mmol), 使 DMC 含量为 1% (以 MMA 的物质的量为基准, 下同)。将偶氮二异丁腈 (0.04 g, 0.2 mmol) 溶解于 5 mL 1,4-二氧六环中, 随后加入到恒压漏斗。将三口烧瓶置于油浴中, 反应温度为 74 °C, 将恒压漏斗中液体以 20 s/滴的速度滴加。滴加完毕后, 保温 (74 °C) 反应 24 h。反应结束后, 待反应液自然冷却至室温后, 将反应液逐滴加入 200 mL 甲醇中, 混合物在 6000 r/min 下离心 5 min。所得固体使用甲醇洗涤 3 次, 于 50 °C 真空烘箱烘 24 h, 得到白色固体 4.57 g, 即为 P(MMA-1% DMC)。聚合反应产物收率 (Y_0 , %) 计算公式见式 (1):

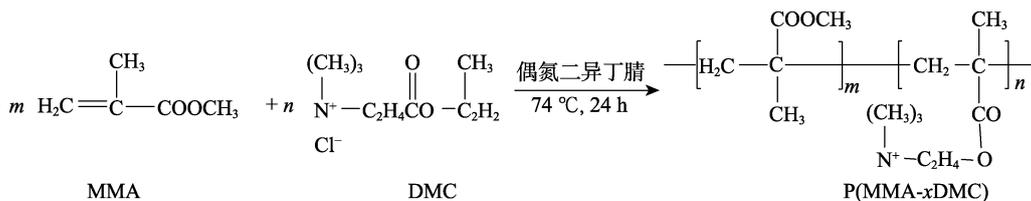
$$Y_0 / \% = (m_2 / (m_1 + m_0)) \times 100 \quad (1)$$

式中: m_0 为反应前底物 MMA 的质量, g; m_1 为反应前底物 DMC 的质量, g; m_2 为反应后产物质量, g。

根据式 (1) 计算得到, 产物收率为 91.3%。

其他产物的制备方法同上, 只需改变 DMC 的含量为 0、0.5%、1.5% 和 2.0%, 制得产物分别命名为 PMMA、P(MMA-0.5% DMC)、P(MMA-1.5% DMC) 和 P(MMA-2% DMC)。

P(MMA-*x*DMC) 的合成路线如下所示。



1.3 催化剂 P(MMA-*x*DMC)-RB 的制备

以 P(MMA-1% DMC)-RB 的合成例。在 100 mL 锥形瓶中加入 20 mL 乙醇水溶液(无水乙醇与水的体积比为 4 : 1)、1 g P(MMA-1% DMC), 在 50 °C 下搅拌使聚合物溶解。聚合物溶解完全后, 加入 RB (0.0203 g, 0.02 mmol), RB 溶解完全后, 磁力搅拌 30 min, 取少量溶液测定吸光度, 记为 A_1 , 随后将锥形瓶置于冰水浴中冷却, 静置 2 h 后, 在 6000 r/min 下离心 5 min, 测得上层液体吸光度, 记为 A_2 , 固体于 50 °C 真空干燥箱中烘 24 h 得到玫瑰红色固体 0.98 g, 即为 P(MMA-1% DMC)-RB, 收率为 98%。

聚合物 P(MMA-*x*DMC)对 RB 的吸附率(Y_1 , %)计算公式如式(2)所示:

$$Y_1 / \% = (1 - A_2 / A_1) \times 100 \quad (2)$$

根据式(2)计算得到, P(MMA-1%DMC)对 RB 的吸附率为 83.74%。

改变 P(MMA-1% DMC)为 PMMA、P(MMA-0.5% DMC)、P(MMA-1.5% DMC)和 P(MMA-2% DMC), 其他实验方法同 1.3 节, 分别制得不同 DMC 用量的 P(MMA-DMC)负载 RB 的产物, 分别命名为 PMMA-RB、P(MMA-0.5% DMC)-RB、P(MMA-1.5% DMC)-RB、P(MMA-2% DMC)-RB。

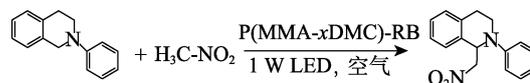
1.4 UCST 型 RB 的溶解再析出性能

以 P(MMA-1% DMC)-RB 溶解再析出为例。在 100 mL 锥形瓶中加入 20 mL 乙醇水溶液(无水乙醇与水的体积比为 4 : 1)、1 g P(MMA-1% DMC)-RB, 在 50 °C 下磁力搅拌 30 min 使固体完全溶解, 测定溶液吸光度, 记为 A_1 , 随后将锥形瓶置于冰浴中冷却, 静置 20 min, 在 6000 r/min 下离心 5 min, 测定上层液体吸光度, 记为 A_2 。析出的 P(MMA-1% DMC)-RB 置于 50 °C 真空干燥箱烘 24 h, 使用干燥后的 P(MMA-1%DMC)-RB 继续重复上述实验 4 次。通过式(2)计算 UCST 型 RB 的溶解再析出百分率(Y_2 , %)。

1.5 光催化 CDC 反应

以 *N*-苯基四氢异喹啉与硝基甲烷的 CDC 反应为例。在 20 mL 石英反应管中加入 1 g P(MMA-1% DMC)-RB、乙醇水溶液(15 mL, 无水乙醇与水体积比为 4 : 1), 45 °C 下搅拌 15 min 至 P(MMA-1% DMC)-RB 全部溶解。然后加入 *N*-苯基四氢异喹啉(0.6 mmol, 0.1254 g)、硝基甲烷(2.5 mL)、内标物联苯(0.13 mmol, 0.02 g)于白色 LED 光源(1 W)

下 45 °C 反应 8 h。反应结束后, 将石英反应管放入冰水浴中, 静置 2 h, 离心分离, 固体于 50 °C 真空烘箱烘干, 备用, 液体经过旋蒸后去除溶剂, 采用硅胶柱层析(乙酸乙酯与石油醚的体积比为 1 : 40)分离提纯, 真空干燥后计算产物四氢异喹啉衍生物的收率。反应路线如下所示。



循环套用实验所用催化剂为 1.5 节中 *N*-苯基四氢异喹啉与硝基甲烷的 CDC 反应后烘干的 UCST 型 RB, 将其继续按照 1.5 节实验步骤进行循环套用实验 8 次。对 UCST 型 RB 的稳定性进行分析。

1.6 结构表征与性能测试

相对分子质量的测定: 配制 2~5 g/L 聚合物溶液 5 mL, 溶剂为 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 溶液通过 0.2 μm 滤膜过滤, GPC 色谱柱型号 Agilent PL1513-5325(规格 4.6 cm × 250 mm, 3 μm), 流动相为 DMF, 流动柱温度为 30 °C, 流动速度为 1 mL/min。

FTIR 测试: 扫描波数范围 4000~500 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} 。

UCST 温度测定: 设置变温可见光分光光度计检测波长范围为 550~700 nm, 扫描模式为透光率, 通过温度控制装置控温, 从 25 °C 开始逐步升高温度, 温度变化控制在 25~50 °C, 比色皿宽度为 10 mm。

Zeta 电位测试: 配制 6 g/L 聚合物溶液, 溶剂 $V(\text{乙醇}) : V(\text{水}) = 4 : 1$, 取 20 mL 逐滴加入至 1 L 去离子水中, 超声振荡 2 h, 用于 Zeta 电位的测定。

^1H NMR 测试: 聚合物 PMMA、P(MMA-*x*DMC)采用 CDCl_3 作为溶剂, 以四甲基硅烷作内标。

2 结果与讨论

2.1 聚合物 P(MMA-*x*DMC)的合成

通过改变单体 DMC 的用量制备了 5 种聚合物, 表征了其相对分子质量, 测定了其分散于水溶液的 Zeta 电位, 结果如表 1 所示。由 GPC 测得 5 种聚合物 P(MMA-*x*DMC)的相对分子质量在 10500~12000 之间, 相对分子质量分散指数(PDI)分布在 1.56~1.80 之间。阳离子单体的加入量增多对聚合时相对分子质量的影响较小, 但会使得 PDI 的分布稍

微变宽。聚合物分散于水溶液中的 Zeta 电位随着 DMC 单体用量的增多而变大, 当阳离子单体含量为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 时, Zeta 电位分别为 0.21、6.83、7.65、9.77 mV。由于分子链段中阳离子基团含量较少, 在核磁共振氢谱与红外光谱中并未能看出阳离子单体对应的特征峰, 而 Zeta 电位的变化表明, 随着 DMC 单体用量的增多, 聚合物链上阳离子单体的含量增加。

表 1 P(MMA-*x*DMC)的相对分子质量与收率

Table 1 Relative molecular mass and yield of P(MMA-DMC)

聚合物	M_n NMR ^①	M_n GPC ^②	PDI	收率/%	Zeta 电 位/mV
PMMA	13500	12000	1.56	92.0	-0.16
P(MMA-0.5% DMC)	11500	10500	1.64	93.2	0.21
P(MMA-1% DMC)	12000	11000	1.68	91.3	6.83
P(MMA-1.5% DMC)	12260	11300	1.74	91.8	7.65
P(MMA-2% DMC)	12400	11800	1.80	92.1	9.77

①通过聚合物的核磁谱图计算出的相对分子质量; ②通过聚合物的 GPC 计算出的相对分子质量。

2.2 P(MMA-*x*DMC)的温度响应行为

采用紫外-可见分光光度计测定了 5 种聚合物在乙醇水溶液中不同温度下的透光率, 根据透光率的变化确定了各自的 UCST, 结果见图 1。如图 1 所示, DMC 单体含量为 0、0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 时, P(MMA-DMC)对应的 UCST 分别为 35、37、42、41 和 40 °C (透光率达到 80% 时对应的温度)。这表明 P(MMA-*x*DMC)与 PMMA^[12]相似, 在引入阳离子单体后, P(MMA-*x*DMC)仍具有 UCST 属性。而随着 P(MMA-*x*DMC)中阳离子单体含量的增加, UCST 温度先增大后降低。PMMA 中的酯基与溶剂间的氢键作用是 PMMA 具有 UCST 属性的主要原因, 少量的阳离子单体会导致溶剂与大分子间的氢键作用降低, 需要较高的温度溶解; 较多的阳离子单体将会增加大分子链之间的斥力, 可一定程度上增大溶解速率, 降低响应温度^[16]。

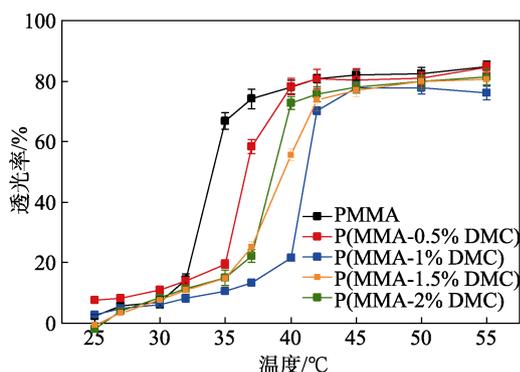


图 1 P(MMA-*x*DMC)的 UCST
Fig. 1 UCST of P(MMA-*x*DMC)

2.3 P(MMA-*x*DMC)对 RB 的吸附性能

聚合物 P(MMA-*x*DMC)分子链上的阳离子与 RB 分子上的负离子具有较强的相互作用, 通过吸附作用可制备 UCST 型 RB。不同 DMC 含量 P(MMA-DMC)对 RB 的吸附性能如表 2 所示。

表 2 P(MMA-*x*DMC)对 RB 的吸附性能Table 2 Adsorption properties of P(MMA-*x*DMC) on RB

聚合物	RB 用 量/g	理论吸 附量/g	实际吸 附量/g	吸附 率/%
PMMA	0.0203	0	0.0070	34.50
P(MMA-0.5% DMC)	0.0203	0.0240	0.0150	73.90
P(MMA-1% DMC)	0.0203	0.0490	0.0170	83.74
P(MMA-1.5% DMC)	0.0203	0.0720	0.0162	80.00
P(MMA-2% DMC)	0.0203	0.0960	0.0160	78.82

注: 理论吸附量计算假设阳离子与吸附染料对应物质的量比为 1:1; 吸附实验使用聚合物为 1 g。

可以看出, P(MMA-*x*DMC)对 RB 的吸附性能大于 PMMA, 但均小于理论吸附量; 当 DMC 含量增加时, P(MMA-*x*DMC)对 RB 的吸附性能增大, P(MMA-1.5% DMC)与 P(MMA-2% DMC)的吸附性能相差较小。阳离子单体的引入为 RB 的吸附提供了位点, 随着吸附位点的增加, P(MMA-*x*DMC)对 RB 的吸附性能提高。但由于聚合物中大分子链段的缠绕与聚集, 溶解状态下阳离子的分散性变差, 从而使得实际吸附量小于理论吸附量。从表 2 可以看出, 阳离子含量增加时, P(MMA-*x*DMC)对 RB 的吸附性能变化不大。

2.4 UCST 型 RB 的溶解再析出性能

UCST 型 RB 在应用过程中的关键为其在溶液中的溶解-再析出性能。不同 DMC 含量的 UCST 型 RB 的溶解再析出性能如图 2 所示。

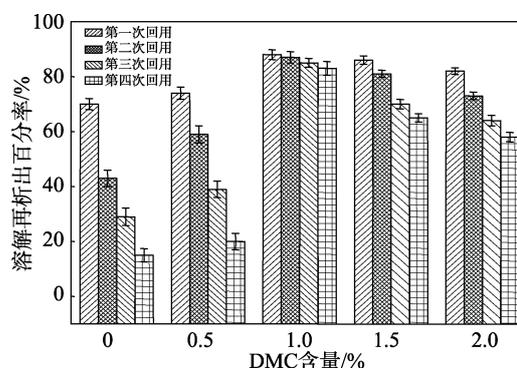


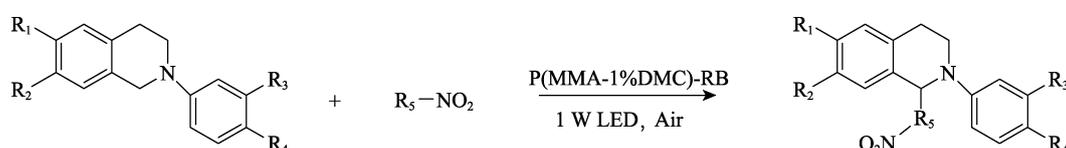
图 2 阳离子含量对 UCST 型 RB 的溶解再析出性能的影响
Fig. 2 Effect of cation content on dissolution re precipitation performance of UCST type RB

由图 2 可知, 通过温度变化对 UCST 型 RB 进行 4 次溶解再析出实验。PMMA-RB、P(MMA-0.5% DMC)-RB 的稳定性较差, 回收 4 次时, RB 的溶解

再析出百分率仅为第 1 次的 25%~30%，P(MMA-1% DMC)-RB 的稳定性最优，重复 4 次后 RB 的溶解再析出率可以达到第 1 次的 93% 以上。聚合物上阳离子含量增加，其对染料的吸附性能增加，而过多的阳离子使得聚合物在溶剂中的溶解性较高。所以，当 DMC 含量为 1% 时，P(MMA-1% DMC)-RB 在溶液中的稳定性最好，可作为催化合成四氢异喹啉类化合物的催化剂。

2.5 UCST 型 RB 在催化合成四氢异喹啉类化合物中的应用

将 P(MMA-1% DMC)-RB 应用于 *N*-苯基四氢异喹啉及其衍生物与硝基烷烃的反应中，对应的产物收率如表 3 所示。与常规的 RB 催化的反应相似，



$R_1 = -H, -OCH_3$; $R_2 = -H, -OCH_3$; $R_3 = -H, -OH, -CH_3, -COOH$; $R_4 = -CH_3, -OCH_3, -Br, -CF_3$; $R_5 = -CH_2, -C_2H_4, -C_3H_6$ 。

表 3 RB 催化 *N*-苯基四氢异喹啉及其衍生物与硝基烷烃反应的产物收率

Table 3 Yield of products of *N*-phenyltetrahydroisoquinoline and its derivatives with nitroalkanes catalyzed by RB

序号	产物	序号	产物	序号	产物	序号	产物
1		5		9		13	
2		6		10		14 ^③	
3		7		11		15 ^③	
4		8		12		16 ^③	

①收率；②产物经柱层析后，HPLC 分析的纯度；③RB 为催化剂，用量与负载型催化剂中 RB 用量相同〔RB 用量对应表 2 中 P(MMA-xDMC)的实际吸附量〕。

2.6 UCST 型 RB 的稳定性考察

为进一步分析 P(MMA-1% DMC)-RB 的稳定性，选用 *N*-苯基四氢异喹啉与硝基甲烷的 CDC 反应，进行了 8 次循环套用实验，结果如图 3 所示。由图 3 可知，套用次数的增加导致反应收率略有降低，在套用 8 次后产物收率为 77.9%。采用红外光

N-苯基四氢异喹啉及其衍生物结构中苯基上的吸电子基团（表 3 中序号 6、7 和 8）和硝基烷烃上的较大位阻（表 3 中序号 4 和 9）均会引起 P(MMA-1% DMC)-RB 催化的反应产物收率下降。不同反应底物的产物收率均大于 80%，产物经柱层析纯化后纯度达 99%，表明 UCST 型催化剂具有较高的催化活性。与常规 RB 催化剂相比，P(MMA-1% DMC)-RB 为催化剂时产物收率相差不大（表 3 中序号 1、2、9 与序号 14、15、16），这也表明反应时 UCST 型催化剂处于完全溶解状态，催化活性与常规的 RB 相当。但收率还是略低于常规 RB，其原因是聚合物吸附了少量的产物，这是后续研究中需要解决的问题。

谱表征了第 8 次套用时 P(MMA-1% DMC)-RB 的结构，结果如图 4 所示。由图 4 可知，套用 8 次后 P(MMA-1% DMC)-RB 的结构与首次合成时未有明显变化。套用过程中由于聚合物的总量损失会造成反应速率的下降，同时反应时聚合物上酯基的水解也会造成聚合物在溶液中的溶解性增加，导致产物

收率降低。

综上可知, P(MMA-1% DMC)-RB 能够高效催化四氢异喹啉衍生物的合成, 催化活性与常规 RB 相当。P(MMA-1% DMC)-RB 具有良好的稳定性, 经过 8 次循环套用实验, 产物仍具有良好的收率, 并且催化剂的结构没有明显变化。

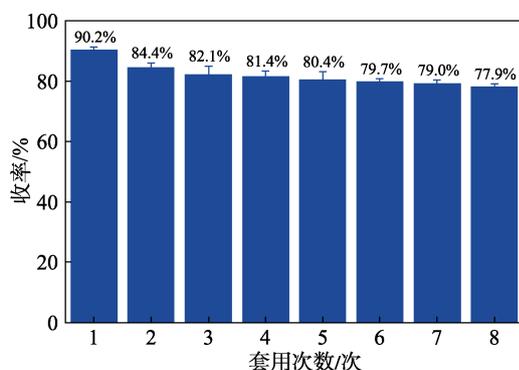


图 3 P(MMA-DMC)-RB 的循环稳定性
Fig. 3 Cycle stability of P(MMA-DMC)-RB

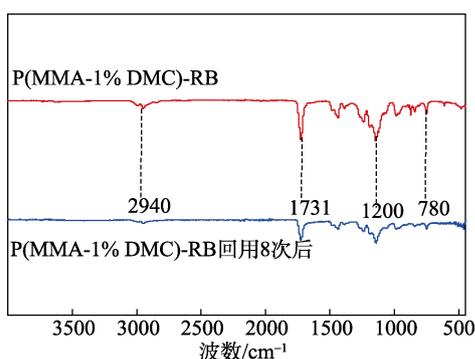


图 4 P(MMA-1% DMC)-RB 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of P(MMA-1% DMC)-RB

3 结论

(1) 基于 MMA 与 DMC 溶液聚合, 制备了一系列可以负载 RB 的 UCST 聚合物 P(MMA-xDMC), 聚合物的 UCST 温度在 37~42 °C, 相对分子质量在 10500~12000 之间, PDI 分布在 1.56~1.80 之间。通过聚合物对 RB 的吸附制备了 UCST 型 RB 催化剂。其中, P(MMA-1% DMC)-RB 在乙醇水溶液中溶解再析出性能最佳, 经 4 次溶解-析出实验后, 玫瑰红 RB 的溶解再析出百分率仍大于 90%。

(2) P(MMA-1% DMC)-RB 在催化 *N*-苯基四氢异喹啉及其衍生物与硝基烷烃的 CDC 反应中具有较高的催化活性, 不同反应底物对应的产物收率均大于 80%, 且催化性能与常规 RB 相当。反应体系中的 P(MMA-1% DMC)-RB 通过降温析出实现套用, 套用 8 次后, *N*-苯基四氢异喹啉与硝基甲烷反

应的产物收率仍可达 77.9%。为进一步提升 UCST 型 RB 的实用性产物, 拓展催化反应种类与优化聚合物结构是后续研究的重点。

参考文献:

- [1] LIN W L, CAO T, FAN W, *et al.* Enantioselective double manipulation of tetrahydroisoquinolines with terminal alkynes and aldehydes under copper (I) catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(1): 277-281.
- [2] RITLENGI V, SIRLIN C, PFEFFER M. Ru-, Rh-, and Pd-catalyzed C—C bond formation involving C—H activation and addition on unsaturated substrates: Reactions and mechanistic aspects[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(5): 1731-1770.
- [3] ZUO C S (左长生), ZHANG H Y (张红英), YAN X M (颜雪明). Cross dehydrogenative coupling reaction: A review[J]. *Journal of Capital Normal University: Natural Science Edition (首都师范大学学报: 自然科学版)*, 2015, 36(1): 44-53.
- [4] SHARMA S, SHARMA A. Recent advances in photocatalytic manipulations of Rose Bengal in organic synthesis[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2019, 17(18): 4384-4405.
- [5] XIAO L Q, HUANG Y X, LUO Y, *et al.* Organic cotton photocatalysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14759-14766.
- [6] LI X R, LI Y Y, HUANG Y X, *et al.* Organic sponge photocatalysis[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(13): 2925-2930.
- [7] ZHANG T, LIANG W W, HUANG Y X, *et al.* Bifunctional organic sponge photocatalyst for efficient cross-dehydrogenative coupling of tertiary amines to ketones[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(72): 12536-12539.
- [8] HUANG Y X, XIN Z, YAO W L, *et al.* A recyclable self-assembled composite catalyst consisting of Fe₃O₄-rose bengal-layered double hydroxides for highly efficient visible light photocatalysis in water[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(96): 13587-13590.
- [9] JIANG J X, LI Y Y, WU X F, *et al.* Conjugated microporous polymers with Rose Bengal dye for highly efficient heterogeneous organo-photocatalysis[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(22): 8779-8783.
- [10] YANG W H (杨卫海), DOU H J (窦静), SUN K (孙康). Heat sensitive polymer materials with high critical phase transition temperature[J]. *Journal of East China University of Technology: Natural Science Edition (华东理工大学学报: 自然科学版)*, 2006, 32(6): 731-735.
- [11] HO D L, HAMMOUDA B, KLINEL S R, *et al.* Unusual phase behavior in mixtures of poly (ethylene oxide) and ethyl alcohol[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2006, 44(3): 557-564.
- [12] PIETSCH C, HOOGENBOOM R, SCHUBERT U S. PMMA based soluble polymeric temperature sensors based on UCST transition and solvatochromic dyes[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(7): 1005-1008.
- [13] DONG Y Y, WANG Q F, WANG J T, *et al.* Temperature responsive copolymer as support for metal nanoparticle catalyst: A recyclable catalytic system[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2017, 112(35): 60-67.
- [14] ZHANG Q L, HOOGENBOOM R. Polymers with upper critical solution temperature behavior in alcohol/water solvent mixtures[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 48(24): 122-142.
- [15] MENG Q Y, ZHONG J J, LIU Q, *et al.* A cascade cross-coupling hydrogen evolution reaction by visible light catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(51): 19052-19055.
- [16] LOSTE J, LOPEZ-CUESTA J M, BILLON L, *et al.* Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 89(32): 133-158.