

# 氧化石墨烯负载吡啶基碱性离子液体 催化合成碳酸二甲酯的研究

高敏, 万梓宇, 张卫红\*, 管琪雯, 杜晨辉  
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**以氧化石墨烯(GO)为载体,采用缩合与阴离子交换2步反应制备负载吡啶基碱性离子液体催化剂GO-[SPy]OH。通过FT-IR、TGA、XPS等手段对催化剂组成和结构进行表征,并考察了催化剂质量、醇酯摩尔比、反应时间、反应温度等工艺参数对酯交换合成碳酸二甲酯(DMC)反应的影响。结果表明,在催化剂质量为0.05g、反应温度为90℃、甲醇/碳酸乙烯酯摩尔比为12:1、反应时间为3h的优化条件下,DMC的收率达到92%,选择性为100%。催化剂重复使用4次后仍能保持良好的催化活性。

**关键词:**碳酸二甲酯;酯交换;氧化石墨烯;碱性离子液体

**中图分类号:**TQ225

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)10-0118-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.024

## Dimethyl carbonate synthesis catalyzed by graphene oxide immobilized basic pyridinium ionic liquid

GAO Min, WAN Zi-yu, ZHANG Wei-hong\*, GUAN Qi-wen, DU Chen-hui

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Graphene oxide immobilized pyridinium-type basic ionic liquid (GO-[SPy]OH) catalyst is fabricated by using a two-step strategy, i.e., a condensation and an anion-exchanging reaction. The composition and structure of the catalyst are determined by employing FT-IR, TGA and XPS. The catalytic performance of GO-[SPy]OH is evaluated in the transesterification of ethylene carbonate (EC) with MeOH to form dimethyl carbonate (DMC). Influences of reaction conditions including reaction time, reaction temperature, the molar ratio of MeOH to EC and the catalyst dosage on the transesterification reaction are investigated. It is found that the yield and selectivity of DMC can reach 92% and 100%, respectively under the optimum reaction conditions that the usage of the catalyst is 0.05 g, reactive temperature is at 90°C, the molar ratio of MeOH to EC is 12:1 and the reaction lasts for 3 h. The catalyst can maintain a good catalytic activity after it has been used for 4 times repeatedly.

**Key words:** dimethyl carbonate; transesterification; graphene oxide; basic ionic liquid

碳酸二甲酯(DMC)是一种绿色溶剂,可作为燃料油添加剂、锂电池的电解液以及甲基化试剂生产聚碳酸酯等化工产品<sup>[1-2]</sup>。合成DMC规模化生产的工艺主要有3种<sup>[3]</sup>:光气法、氧化羰基法和酯交换法。在这3种方法中,酯交换法因其工艺简单、原料易得、反应条件温和、产率高、没有三废产生等优点而引人关注,从而导致其催化体系的研究开发成为重点关注的科研领域之一<sup>[4]</sup>。

近几年来,应用于酯交换反应的催化剂主要有固体碱<sup>[5]</sup>、金属氧化物(如SrO/CeO<sub>2</sub>)<sup>[6]</sup>、负载金属氧化物<sup>[7]</sup>、碱性离子液体<sup>[8-12]</sup>等。在碱性离子液体中,咪唑基碱性离子液体对碳酸乙烯酯(EC)/碳酸丙烯酯(PC)和甲醇的酯交换反应显示出高的催化活性<sup>[9-12]</sup>。相比之下,吡啶基功能化离子液体在酯交换反应的应用却少有研究。张爱华等<sup>[13]</sup>制备出

吡啶丁烷磺酸硫酸氢盐离子液体,用于酯交换法合成生物柴油。在光树皮果实油与甲醇(MeOH)摩尔比为1:12、催化剂与光树皮果实油质量比为0.055的条件下,160℃反应6h,酯交换率达94%,并且催化剂可以重复使用6次。刘红来等<sup>[14]</sup>合成出氯化丁基吡啶盐离子液体,用于环氧丙烷和CO<sub>2</sub>的环加成反应。在环氧丙烷用量为5mL、CO<sub>2</sub>压力为5MPa、催化剂质量0.1g和反应温度为150℃的条件下反应5h,产物PC的收率达到88.1%。Xue等<sup>[15]</sup>制备了GO负载吡啶碘化盐离子液体作用于氯化苄和乙酸钾的亲核取代反应,在搅拌速度为400r/min、催化剂质量为0.9g、H<sub>2</sub>O的用量为3mL、乙酸钾与氯化苄摩尔比为5:1、反应温度为120℃、反应时间为6h的条件下,氯化苄的转化率为99%,产物乙酸苄酯的选择性为97%,催化剂在

收稿日期:2020-10-30;修回日期:2021-08-06

基金项目:江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心创新型人才支持项目(ACGM2018-03-16)

作者简介:高敏(1995-),女,硕士研究生,研究方向为功能化离子液体的制备及其催化应用,541461922@qq.com;张卫红(1972-),女,博士,副教授,研究方向为绿色催化材料及工艺,通讯联系人,zhangweihong@cczu.edu.cn。

重复使用5次后没有出现明显的失活。这些报道表明吡啶基离子液体在多种有机反应中展现出良好的催化效果。

在文献[15]中,笔者合成了磁性氧化石墨烯负载咪唑基碱性离子液体  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIm}]\text{OH}$ ,虽然在 MeOH 和 EC 的酯交换反应中表现出优良的催化性能,但催化剂的用量还比较多,同时催化剂的制备成本也比较高。因此,笔者通过缩合和阴离子交换2步反应合成了吡啶基催化剂  $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$ 。与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIm}]\text{OH}$  的制备方法相比,简化了合成工序,同时减少了催化剂用量。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

碳酸乙烯酯(EC,99%)、3-氯丙基三甲氧基硅烷,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;吡啶(99%)、甲醇、无水乙醇、甲苯、氢氧化钾等,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

美国 Bruker 公司生产的 TENDOR 27 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR);法国 Seteram 公司生产的 Labsys Evo/seteram 型热重分析仪(TGA,氮气流,加热速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,加热温度范围  $50\sim 700^\circ\text{C}$ );美国 Thermo 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 的制备

氧化石墨烯(GO)的合成采用改性 Hummers 法,其合成过程见文献[16]。

#### 1.2.2 $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$ 的制备

称取 0.1 g GO 和 20 mmol 3-氯丙基三甲氧基硅烷加入到 30 mL 甲苯中,搅拌再加入 20 mmol 吡啶,在  $130^\circ\text{C}$  反应 24 h。冷却至室温,真空过滤,用乙醇充分洗涤滤饼。最后在室温条件下用浓度为 1 mol/L 的氢氧化钾水溶液进行阴离子交换反应 24 h。过滤,用水洗涤至滤液呈中性,真空干燥得到催化剂  $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$ 。其反应合成路线如图 1 所示。

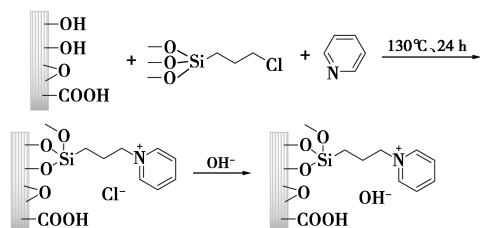


图1 催化剂  $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$  的合成路线

### 1.3 酯交换反应

在装有磁子、温度计和球形冷凝管的 25 mL 圆底烧瓶中,依次加入 25 mmol EC、300 mmol MeOH 和 0.05 g 催化剂。升温至  $90^\circ\text{C}$  后,搅拌 2 h。离心分离出固体后,取液体试样并通过气相色谱仪进行检测分析。分离出的催化剂用甲醇充分淋洗, $50^\circ\text{C}$  真空干燥 4 h,即可用于下一轮催化实验。

SP-6890 型气相色谱仪由山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产,其分析测试条件及数据计算方法见文献[15]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 FT-IR 分析

载体 GO 和催化剂  $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$  的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

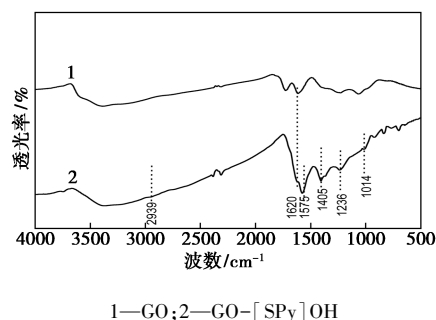


图2 GO 和  $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$  的 FT-IR 谱图

由图 2 中可以看出,与 GO 相比, $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$  在  $1620\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{C}$  双键特征峰得以保留<sup>[15]</sup>,并且出现了一些新的特征吸收峰,如  $2939\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$  上所固定硅烷偶联剂中  $-\text{CH}_2-$  的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰, $1575$ 、 $1405\text{ cm}^{-1}$  和  $1236\text{ cm}^{-1}$  处分别是吡啶环中  $\text{C}=\text{N}$  键和  $\text{C}-\text{N}$  键的伸缩振动峰<sup>[14]</sup>;而  $1014\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键的伸缩振动峰。以上结果表明, $[\text{SPy}]\text{OH}$  离子液体通过共价键已经固载到 GO 的表面。

#### 2.1.2 TGA 分析

GO 和  $\text{GO}-[\text{SPy}]\text{OH}$  的热重曲线如图 3 所示。从图 3 中曲线 1 可以看出,低于  $150^\circ\text{C}$  的质量损失大约为 15.7%,这主要是物理吸附水离开 GO 表面。在  $150\sim 250^\circ\text{C}$  之间质量损失为 34.0%,这主要是 GO 结构中含氧官能团的热分解,如羧基、环氧基和羟基等有机部分的脱落<sup>[14]</sup>。继续加热,当样品温度高于  $300^\circ\text{C}$  后,质量损失则是因为 GO 碳骨架的分解。从图 3 中曲线 2 可以看出,与 GO 热重曲线相对比,催

化剂 GO-[SPy]OH 在加热温度低于 200℃ 时,质量损失仅有 3.5%,表明样品表面的吸附水量很少;在 200~250℃ 之间,质量损失为 1.2%;在 250~400℃ 之间,质量损失增幅明显达到 49.9%;在这之后的 400~700℃ 之间,质量损失的下降趋势变得非常迟缓,质量损失仅有 14.5%,因此,负载离子液体后的 GO-[SPy]OH 拥有更高的热稳定性。

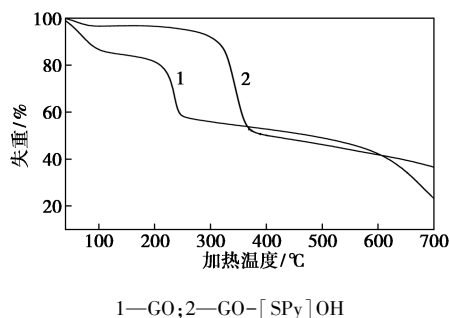


图 3 GO 与 GO-[SPy]OH 的 TGA 图

### 2.1.3 XPS 分析

GO 和 GO-[SPy]OH 的 XPS 全谱图如图 4 所示。

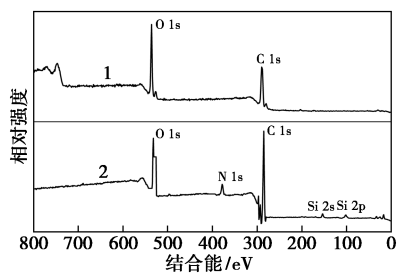


图 4 GO 和 GO-[SPy]OH 的 XPS 全谱图

从图 4 中可以清楚地看出。与 GO 的谱线相比,样品 GO-[SPy]OH 的谱线中出现 N 1s、Si 2s 和 Si 2p 的特征峰,这些元素分别来自于结构中吡啶和硅烷偶联剂分子。GO 和 GO-[SPy]OH 的元素组成如表 1 所示。由表 1 中可以看出,纯载体 GO 中, O 元素的原子质量分数为 64.18%, C 元素的原子质量分数为 34.53%,通过计算 C/O 的原子质量比为 0.54。GO 表面固定离子液体之后,样品 GO-[SPy]OH 的 O 元素原子质量分数从 64.18% 下降到 23.39%, C/O 的原子质量比变为 3.04。O 元素原子质量分数的下降,一方面归因于引入了离子液体降低了载体 GO 中 O 元素所占的比例;另一方面是因为 GO 可在碱性条件下部分还原成石墨烯<sup>[16]</sup>。此外,GO-[SPy]OH 表面 Si 和 N 元素的原子质量分数分别为 2.72% 和 2.87%。基于 N 元素的量可以

计算出 GO-[SPy]OH 中吡啶基离子液体 [SPy]OH 的负载量为 2.13 mmol/g。

表 1 GO 和 GO-[SPy]OH 的元素组成

元素	质量分数/%	
	GO	GO-[SPy]OH
O	64.18	23.39
C	34.53	71.02
Si	—	2.72
N	—	2.87

### 2.2 酯交换反应条件的优化

以 DMC 的收率为指标,在反应时间(A)、反应温度(B)、酯醇摩尔比(C)和催化剂质量(D)4 个参数中,各选择出 3 个水平,采用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 实验方案进行了 EC 和 MeOH 的酯交换反应。依据实验结果计算出的极差顺序为 C<sub>3</sub>>B<sub>2</sub>>D<sub>2</sub>>A<sub>2</sub>,即影响 DMC 收率的顺序为:酯醇摩尔比、反应温度、催化剂质量和反应时间,其中酯醇摩尔比的影响最为显著。因此,对于酯交换反应,甲醇的过量对促进 DMC 的生成是有益的。同时从序号 1 的实验可以看出,当 4 个参数都选低水平数值时,EC 的转化率不高,而且 DMC 的选择性也较低,影响选择性的副产物为 EC 和一分子 MeOH 进行酯交换生成的羟乙基碳酸甲酯。

酯交换反应正交实验表如表 2 所示。

表 2 酯交换反应正交实验表

序号	A	B	C	D	EC	DMC	DMC
					转化率/ %	选择性/ %	收率/ %
1	2	70	1:8	0.01	71	85	60
2	2	90	1:10	0.05	92	100	92
3	2	110	1:12	0.1	90	100	90
4	3	70	1:10	0.1	89	100	89
5	3	90	1:12	0.01	92	100	92
6	3	110	1:8	0.05	85	100	85
7	4	70	1:12	0.05	91	100	91
8	4	90	1:8	0.1	89	100	89
9	4	110	1:10	0.01	84	100	84
K <sub>1</sub>	242	240	234	236			
K <sub>2</sub>	266	273	265	268			
K <sub>3</sub>	264	259	273	268			

续表

序号	A	B	C	D	EC	DMC	DMC
					转化率/ %	选择性/ %	收率/ %
$k_1$	81	80	78	79			
$k_2$	89	91	88	89			
$k_3$	88	86	91	89			
极差	8	11	13	10			
优选方案	$A_2$	$B_2$	$C_3$	$D_2$			

由表 2 中可以看出,因素 A 表示反应时间,在 3 水平下 DMC 收率的平均值由大到小的顺序依次为  $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_1$ ,表明适当延长反应时间可以增加 DMC 的收率,而反应时间为 3 h 和 4 h 时,其  $k$  值接近,表明酯交换反应已基本达到平衡,因此选取反应时间为 3 h。因素 B 代表反应温度,各水平下 DMC 平均收率值由大到小的顺序为  $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_1$ ,在 90℃ 时,  $k$  值最大,明显超出反应温度为 70℃ 时 DMC 收率的平均值,是因为在 70℃ 下反应,酯交换反应未达到平衡;而当反应温度为 110℃ 时,EC 的转化率有所下降,其原因是反应温度较高时,甲醇离开混合物体相的数量大幅增加而使体相中甲醇的浓度下降,从而影响到 EC 的转化<sup>[4]</sup>。EC 和 MeOH 的摩尔比(因素 C)各水平下,DMC 收率的平均值由大到小的顺序依次为  $k_3$ 、 $k_2$ 、 $k_1$ ,即随着 MeOH 加入量的增加,  $k$  值仍在增加但增幅明显减缓,表明 MeOH 在此反应体系浓度范围内适当过量对酯交换反应是有利的,而过多的 MeOH 量会增加经济和环境影响的压力,因此 EC 和 MeOH 摩尔比确定为 1:12。因素 D 表示催化剂的加入质量,各水平下 DMC 收率平均值的大小顺序为  $k_3 = k_2 > k_1$ ,表明适当增加催化剂的质量,即从 0.01 g 增加至 0.05 g,有利于 DMC 的生成,因此适宜的催化剂加入质量为 0.05 g。

综上所述,适宜工艺条件为  $C_3B_2D_2A_2$ ,即 EC 和 MeOH 的摩尔比为 1:12、反应温度为 90℃、反应时间为 3 h、催化剂质量为 0.05 g。在此条件下,笔者做了 3 次平行实验,EC 的转化率均已达到 92%,而 DMC 的选择性为 100%。

### 2.3 催化剂对其他底物的催化活性

改变醇的类型,考察催化剂 GO-[SPy]OH 对 EC 及其进行酯交换反应的催化效果,结果如表 3 所示。

表 3 EC 和其他脂肪醇的酯交换反应

序号	酯类	醇类	EC 转化率/%	选择性/%	收率/%
1	EC	乙醇	90	95	86
2	EC	正丙醇	85	93	79
3	EC	正丁醇	78	90	70

由表 3 中可以看出,在 EC 和醇的摩尔比为 1:12、反应温度为 90℃、反应时间 3 h、催化剂质量为 0.05 g 条件下,目标产物的产率在 70%~86%,表明 GO-[SPy]OH 可以适用于催化不同的酯交换反应。

### 2.4 催化剂反复使用的稳定性实验

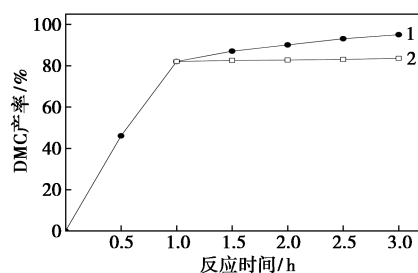
在上述优化实验条件下,EC 和甲醇酯交换反应结束后,催化剂经过过滤、甲醇淋洗和烘干后用于循环实验,结果如表 4 所示。

表 4 催化剂的循环使用性能

使用次数	1	2	3	4
转化率/%	92	92	88	82
选择性/%	100	100	99	98

从表 4 中可以看出,当 GO-[SPy]OH 使用 4 次后,EC 的转化率由 92% 降至 82%,而 DMC 的选择性始终保持在 98% 左右,表明 GO-[SPy]OH 具有良好的循环使用稳定性,至少可以循环使用 4 次。

此外,在适宜的条件及 GO-[SPy]OH 的催化作用下,当 EC 和 MeOH 的酯交换反应进行 1 h 时,将催化剂趁热从反应介质中过滤出来,不改变其他条件,反应物溶液在无催化剂的条件下继续反应 2 h。热过滤实验结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,反应体系在取出催化剂后,DMC 的收率将不再增加,表明吡啶基碱性离子液体从 GO 表面脱落的数量可以忽略不计,催化剂显示非均相催化的特点。综合热过滤和热重分析的实验结果,均说明所合成的 GO-[SPy]OH 催化剂拥有可重复使用的性能。



1—过滤前;2—过滤后

图 5 热过滤实验

### 3 结论

合成了以 GO 为载体、吡啶碱性离子液体为催化中心的负载型碱性离子液体 GO-[SPy]OH。通过正交实验对酯交换反应条件进行优化,在 EC 和 MeOH 的摩尔比为 1:12、反应温度为 90℃、反应时间为 3 h、催化剂质量为 0.05 g 条件下,催化剂 GO-[SPy]OH 表现出优良的催化性能:EC 转化率为 92%,DMC 选择性为 100%。催化剂至少可重复使用 4 次。

### 参考文献

- [1] Pyrlík A, Hoelderich W F, Müller K, *et al.* Dimethyl carbonate via transesterification of propylene carbonate with methanol over ion exchange resins[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125: 486-491.
- [2] Xu J, Long K Z, Chen T, *et al.* Mesostructured graphitic carbon nitride as a new base catalyst for the efficient synthesis of dimethyl carbonate by transesterification [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3: 3192-3199.
- [3] Tundo P, Musolino M, Aricò F. The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(1): 28-85.
- [4] 王良龙. 酯交换法合成碳酸二甲酯工艺技术的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2017.
- [5] 廖云辉, 李枫, 代鑫, 等. 以 Ca-M-Al (M=Mg, La, Ce, Y) 层状双氢氧化物为前驱体的固体碱用于酯交换合成碳酸二甲酯[J]. *催化学报*, 2017, 38(11): 1860-1869.
- [6] Kumar P, Kaur R, Verma S, *et al.* The preparation and efficacy of SrO/CeO<sub>2</sub> catalysts for the production of dimethyl carbonate by transesterification of ethylene carbonate[J]. *Fuel*, 2018, 220: 706-716.
- [7] Kumar N, Srivastava V C. Dimethyl carbonate synthesis via transesterification of propylene carbonate using an efficient reduced graphene oxide-supported ZnO nanocatalyst [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(6): 7455-7464.
- [8] Lee K H, Lee S, Shin D, *et al.* Dimethyl carbonate synthesis via transesterification of ethylene carbonate and methanol using ionic liquid catalysts immobilized on mesoporous cellular foams[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(S11): 109-121.
- [9] Xue B, Wu J, Liu N, *et al.* Facile immobilization of base ionic liquids onto graphene oxide in water at room temperature as heterogeneous catalysts for transesterification[J]. *Molecular Catalysis*, 2016, 428: 1-8.
- [10] Xu J, Wu H T, Ma C M, *et al.* Ionic liquid immobilized on mesoporous silica foam as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate via transesterification[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 464-465: 357-363.
- [11] Wang J Q, Sun J, Cheng W G, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate catalyzed by carboxylic functionalized imidazolium salt via transesterification reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 600-605.
- [12] 张爱华, 张玉军, 肖志红, 等. 吡啶丁烷磺酸硫酸氢盐离子液体催化制备生物柴油[J]. *石油化工*, 2009, 38(4): 389-393.
- [13] 刘红来, 侯震山, 刘远凤, 等. 吡啶季铵盐离子液体催化环氧丙烷与 CO<sub>2</sub> 的反应[J]. *天然气化工*, 2011, 36(2): 17-18.
- [14] Xue B, Liang X, Liu N, *et al.* An amphiphilic graphene oxide-based triphase catalyst for highly efficient synthesis of benzyl esters[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 538: 534-541.
- [15] 杜晨辉, 周宇辰, 张卫红, 等. 磁性氧化石墨烯负载离子液体催化碳酸二甲酯的合成[J]. *现代化工*, 2019, 39(9): 141-146.
- [16] Xu J, Xu M, Wu J, *et al.* Graphene oxide immobilized with ionic liquids: Facile preparation and efficient catalysis for solvent-free cycloaddition of CO<sub>2</sub> to propylene carbonate [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(88): 72361-72368.
- [17] Fan X, Peng W, Li Y, *et al.* Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: A green route to graphene preparation [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20: 4490-4493. ■
- [12] Noh J, Kwon B, Han E, *et al.* Amplification of oxidative stress by a dual stimuli-responsive hybrid drug enhances cancer cell death[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6907.
- [13] Feng L, Yan S, Zhu Q, *et al.* Targeted multifunctional redox-sensitive micelle co-delivery of DNA and doxorubicin for the treatment of breast cancer[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, (6): 3372-3386.
- [14] Otsuka H, Uchimura E, Koshino H, *et al.* Anomalous binding profile of phenylboronic acid with *N*-acetylneuraminic acid (Neu5Ac) in aqueous solution with varying pH [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(12): 3493-3502.
- [15] 魏英英, 吴兴军, 何文涛, 等. 肿瘤靶向 pH 响应载药 ZnO 量子点的制备、表征及对阿霉素的控制释放研究[J]. *高分子通报*, 2018, (3): 53-58.
- [16] Graeme M. RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8: 177-219.
- [17] Mottram L F, Forbes S, Ackley B D, *et al.* Hydrophobic analogues of rhodamine B and rhodamine 101: Potent fluorescent probes of mitochondria in living *C. elegans* [J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2012, (8): 2156-2165.
- [18] Thambi T, Yoon H Y, Kim K. Bioreducible block copolymers based on poly(ethylene glycol) and poly( $\gamma$ -Benzyl *L*-Glutamate) for intracellular delivery of camptothecin [J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2011, 22(10): 1924-1931.
- [19] 苑莹莹, 马敏, 张丹, 等. pH 响应性聚合物胶束的制备、表征及对阿霉素的控制释放研究[J]. *化学研究*, 2016, (5): 630-635.
- [20] 何文涛, 刘燕, 施萍, 等. pH 响应型苯硼酸酯连接嵌段聚合物的合成及药物控释[J]. *功能高分子学报*, 2019, 32(3): 336-344.
- [21] Qi Q Q, Zeng X W, Peng L C, *et al.* Tumor-targeting and imaging micelles for pH-triggered anticancer drug release and combined photodynamic therapy [J]. *Journal of Biomaterials Science*, 2020, 31(11): 1385-1404. ■

(上接第 117 页)