

· 综述 ·

芳香型席夫碱键的结构调控动态行为及其聚合物材料多功能应用

谢林婷[†] 李睿[†] 许晓苗[†] 张欢^{*} 鞠婕 姚晰^{*}

(河南大学纳米科学与材料工程学院 特种功能材料教育部重点实验室 郑州 450046)

摘要: 芳香型席夫碱键因其共轭结构和动态可逆性,在动态共价化学领域占据重要地位。与脂肪型席夫碱不同,芳香或杂芳香骨架的引入不仅使席夫碱键具有更优异的热/机械稳定性,也可以通过电子离域效应调节其动态交换能垒和刺激响应行为。本文总结了 2 种典型结构(芳基-烷基取代和全芳基取代)对芳香型席夫碱键稳定性及动态行为的影响规律;阐述了芳香型席夫碱键的水解/缩合平衡和交换反应机理,以及取代基电子效应和酸催化对动态交换路径的控制规律;梳理了基于芳香席夫碱键的聚合物材料在光/热诱导自修复、再加工与回收、阻燃性、抗菌和催化等领域的应用进展。通过总结芳香型席夫碱键的结构调控动态行为及其聚合物材料多功能应用,为进一步发展高稳定性和智能响应性的多功能芳香席夫碱聚合物提供参考。

关键词: 芳香型席夫碱键; 动态共价聚合物; 结构调控; 动态机理; 多功能聚合物材料

Structure-regulated Dynamic Behavior of Aromatic Schiff Base Bonds and Their Polymer Multifunctional Applications

XIE Lin-ting[†], LI Rui[†], XU Xiao-miao[†], ZHANG Huan^{*}, JU Jie, YAO Xi^{*}

(School of Nanoscience and Materials Engineering, Key Laboratory for Special Functional Materials for Ministry of Education, Henan University, Zhengzhou 450046)

Abstract: Aromatic Schiff base bonds, due to conjugated structure and reversible dynamic characteristics, play an important role in dynamic covalent chemistry. Unlike aliphatic Schiff base bonds, the introduction of aromatic or heteroaromatic skeletons not only endows Schiff base bonds with improved thermal and mechanical stability, but also allows the dynamic exchange barrier and stimulus-responsive behaviors to be tuned by electronic delocalization. This paper summarizes the effects of two representative structural motifs (e.g., aryl-alkyl and fully aryl substitution) on the stability and dynamic behavior of aromatic Schiff base bonds. Subsequently, it discusses the hydrolysis/condensation equilibrium and exchange mechanisms, and reveals the role of substituent electronic effects and acid catalysis in controlling dynamic exchange pathways. Recent progress in polymeric materials based on aromatic Schiff base are reviewed, focusing on applications in light-/heat-triggered self-healing, reprocessing and recycling, flame retardancy, antibacterial materials, and catalysis. This work provides a useful reference for the design and development of highly stable, smart, and multifunctional aromatic Schiff base polymers.

Keywords: Aromatic Schiff base bonds; Dynamic covalent polymers; Structural modulation; Dynamic mechanisms; Multifunctional polymeric materials

河南大学高分子研究专辑; 2026-02-10 收稿, 2026-04-13 录用

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52203008, 22172045, U23A20122)和河南省科技攻关项目(基金号 252102231084)

[†] 共同第一作者

^{*} 通信联系人: 张欢, E-mail: zhanghuan@henu.edu.cn; 姚晰, E-mail: yaoxi@henu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.066

引用: 谢林婷, 李睿, 许晓苗, 张欢, 鞠婕, 姚晰. 芳香型席夫碱键的结构调控动态行为及其聚合物材料多功能应用. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.066

Citation: Xie, L. T.; Li, R.; Xu X. M.; Zhang, H.; Ju, J.; Yao, X. Structure-regulated dynamic behavior of aromatic schiff base bonds and their polymer multifunctional applications. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.066

动态共价化学通过可逆共价键在特定刺激条件下的断裂与重组, 实现分子结构与材料性能的调控, 为自修复^[1,2]、可回收^[3]和可重塑^[4]聚合物材料的构筑提供了重要理论基础。在众多动态共价键中, 席夫碱键因其合成条件温和、反应过程可逆、对酸碱、热及光等外界刺激具有响应特征, 已被广泛引入动态聚合物网络^[5]、涂层材料^[6]及复合材料体系^[7]中。近年来, 基于席夫碱键的动态聚合物材料在自修复^[8]、再加工^[4]以及多功能集成^[9]等方面取得了持续进展。

通常, 席夫碱键被视为一种较为通用的动态连接单元, 其可逆行为主要源于水解/缩合平衡以及交换反应等动态交换过程^[10]。围绕反应条件、催化方式及网络拓扑结构对材料宏观性能的影响, 已有大量工作展开, 并推动了席夫碱基动态聚合物材料的发展。然而, 在多数研究中, 席夫碱键所处的分子结构环境往往被简化处理, 不同结构类型席夫碱之间的内在差异尚缺乏系统区分与总结。

已有研究表明, 席夫碱键的动态行为并非完全由外部刺激条件决定, 其分子结构特征同样发挥关键作用。尤其当席夫碱键与芳香或杂芳香骨架相连并参与 π 共轭体系时, 其键稳定性、刺激响应特征以及在材料结构中的作用均可能发生变化。然而, 目前相关研究多将此类结构作为具体材料体系中的功能片段进行讨论, 芳香型席夫碱键通常被归入席夫碱体系的应用实例之中, 缺乏将其作为独立动态结构单元进行系统归纳与比较的综述性研究。

从分子结构角度分析, 芳香型席夫碱键的一个突出特征在于席夫碱键不再是孤立的连接点, 而是直接嵌入芳香或扩展 π 共轭骨架之中。这一结构特征使其在电子结构、键稳定性及对聚合物结构贡献方面区别于脂肪族席夫碱键, 并可能在力学增强、刺激响应及功能集成中表现出不同的结构优势。已有研究表明, 芳香骨架类型、共轭程度以及取代基性质对相关材料性能具有重要影响, 但这些规律分散于不同材料体系和应用场景之中, 尚缺乏从“结构-动态行为-功能表现”角

度出发的系统梳理。

基于上述研究背景, 有必要对芳香型席夫碱键进行相对独立且系统的综述, 总结其分子结构特征, 明确其动态行为对结构环境依赖性, 并归纳其在多功能聚合物材料中的共性应用规律。因此, 本研究以芳香型席夫碱键为研究对象, 按照“结构特征-动态机理-多功能应用”的逻辑展开综述。首先, 总结芳香型席夫碱键的主要结构类型及其关键分子特征; 其次, 围绕芳香结构对亚胺键动态交换行为的影响, 系统讨论其动态机理及相关理论计算研究; 最后, 归纳芳香型席夫碱键在自修复、可回收、阻燃、抗菌及催化材料中的应用进展。本文旨在为芳香型席夫碱键在动态聚合物中的理性分子设计与多功能集成提供参考。

1 芳香型席夫碱键的分子结构特性与性质调控规律

席夫碱通常由伯胺或仲胺与醛或酮缩合反应形成, 其基本结构单元为 $C=N$ 键。该反应过程一般经历胺对羰基碳的亲核加成反应, 生成不稳定中间体, 随后通过脱水得到席夫碱结构。在水或质子存在条件下, 该过程可以逆向进行, 从而在胺/醛(或酮)与席夫碱之间建立动态平衡^[4]。正是这种可逆缩合特性, 使席夫碱键成为动态共价化学中应用最为广泛的连接基元之一。在此基础上, 当体系中存在可参与反应的胺或亚胺端基时, 席夫碱键还可通过转交换反应实现键位重组^[10]。这类动态行为为聚合物网络的重排、修复及再加工提供了结构基础。然而, 席夫碱键的可逆性并非固定不变, 具体表现形式和程度依赖于其所处的分子结构环境。

当芳香骨架引入至 $C=N$ 键的一侧或两侧时, 芳香环可在一定程度上与 $C=N$ 键协同参与 π 共轭体系的构建, 由此形成芳香型席夫碱基元, 主要包括芳基-烷基取代和全芳基取代2类。如图1a所示, 典型的芳基-烷基取代的席夫碱键通常由芳香醛(如对苯二甲醛、苯甲醛衍生物、均苯三甲醛)与脂肪胺(如脞胺、聚醚胺、1,4-丁二胺、*N*-

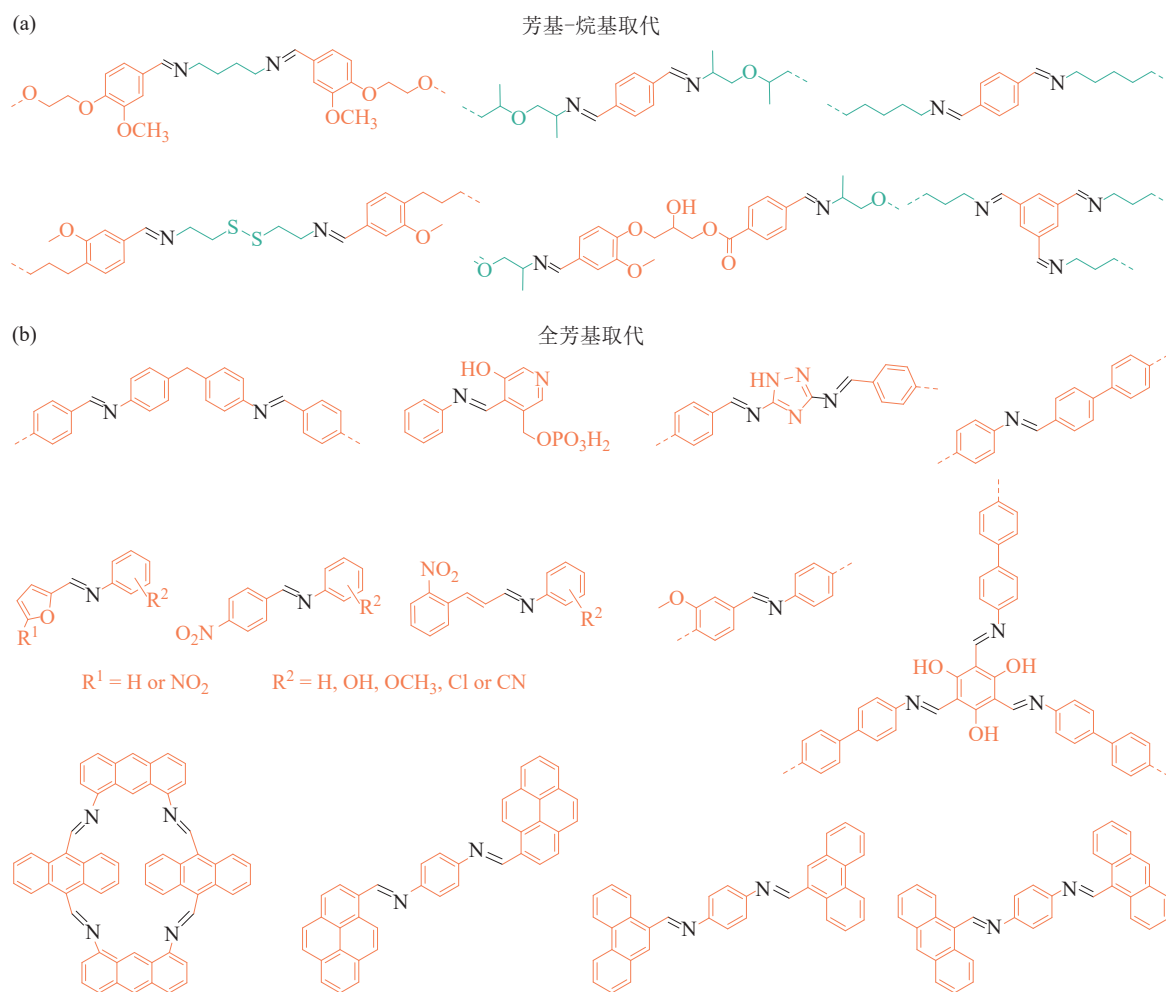


图1 芳香型席夫碱的2种典型取代模式:(a)芳基-烷基取代;(b)全芳基取代

Figure 1 Two representative substitution patterns in aromatic Schiff bases: (a) aryl-alkyl substitution; (b) fully-aryl substitution

氨基乙二胺)构筑得到^[9-12]。由于该类芳香型席夫碱键只有一端被引入芳基取代,所以其在保留一定共轭特征的同时,也会提高聚合物体系的加工性与链段运动自由度^[2]。Zavalishin等^[13]发现脂肪链段的芳香席夫碱聚合物,在酶作用下展现出更优异的降解响应性,这正是由于脂肪族单元提高了分子链的运动性,进而提高了底物位点的可及性,促进了酶分子和可断裂键位的有效结合之间的相互作用。相比之下,芳香结构含量较高且链段刚性较强的体系,由于分子链运动受限,其降解速率会受到抑制。图1b是典型的全芳基取代席夫碱键,C=N键两端均与芳香或者多环芳香骨架相连,例如苯基及其衍生物、嘧啶基、1,2,4-三氮唑基、咪唑基及其衍生物、联苯基、多环芳烃取代基等^[3,7,14-20]。

相比于芳基-烷基取代芳香型席夫碱键,全芳基取代的芳香型席夫碱键由于C=N键与两端

芳香结构的共轭程度更高,形成了更为扩展 π 共轭结构,表现出更明显的电子离域特性。已有研究报道,全芳基取代席夫碱在热处理过程中具有较高的结构保持能力,并在惰性及氧化气氛下表现出较强的炭化倾向^[15,21,22]。在阻燃与耐高温材料体系中,这种结构在高温环境下可以参与脱水、交联与重排过程,形成致密的炭层,从而影响热量以及可燃气体的传递行为^[15,23]。同时,全芳基席夫碱结构通常不会明显降低聚合物基体的热分解起始温度,该现象已在聚氨酯泡沫以及聚酯体系中被报道^[15,22]。此外,扩展的 π 共轭结构使基于全芳基取代席夫碱构筑的聚合物材料在吸附与界面相关的应用中具备优势^[18,20]。研究表明,芳香碳含量较高的席夫碱聚合物更易与芳香分子或碳基材料形成 π - π 相互作用,从而影响吸附行为及循环稳定性^[20];同时,芳香主链的高刚性也有助于维持材料在多次使用或复杂环境中的结构稳定性^[17,20]。

在结构调控方面,当在C=N键直接相连的芳香环邻位引入羟基取代基时,羟基的质子会与C=N键中的N原子形成分子内氢键(图2)。该分子内氢键与邻近共价键共同形成六元环结构,并与芳香 π 共轭骨架趋于共平面,从而限制分子内构象变化并影响电子分布。这说明芳香骨架结构由苯环变成萘环时,分子内氢键作用增强,对C=N键的构象限制性变得更加明显。在聚合物体系中,分子内氢键与空间位阻协同作用能够降低席夫碱键在低温下的反应活性,从而影响交联起始温度。以含芳香型席夫碱键结构的共聚酯为例^[24],引入邻位羟基的体系(PET-co-SAPN_n) (PET全称为聚对苯二甲酸乙二醇酯)交联起始温度能提升至370 °C以上,与未引入邻位羟基的体系(PET-co-SA_n)相比,温度提高了120 °C左右,差异比较明显。该变化有助于减少聚合及加工过程中席夫碱键的提前反应。此外,分子内氢键的引入也会影响材料力学性能,例如PET-co-SAPN₁₅的拉伸强度达到86.0 MPa,约为纯PET的1.6倍。在理论层面,Ortiz-Sánchez等^[25]选用邻位羟基取代的芳香席夫碱SMA作为模型分子,系统研究了分子内氢键对席夫碱结构与性质的影响。计算结果表明,分子内氢键可以稳定烯醇构型,使体系在基态呈现近乎共平面的构象,并形成明显的质子转移路径。在激发态的情况下,沿着氢键方向的质子转移过程表现为低势垒特性,量子动力学计算得到的质子转移时间尺度为11 fs(H)和25 fs(D)。上述结果从分子尺度揭示了分子内氢键对席夫碱键电子结构及反应行为的调控作用。

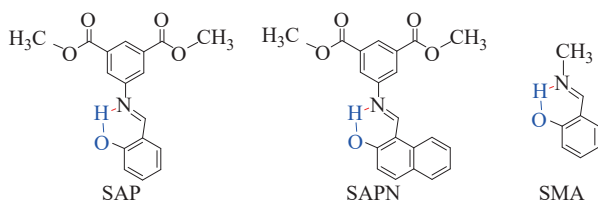


图2 芳香型席夫碱中邻位羟基取代所诱导的分子内氢键结构

Figure 2 Schematic illustration of the intramolecular hydrogen-bonding structure induced by ortho-hydroxyl substitution in aromatic schiff bases

除芳香骨架类型之外,芳香环上的取代基同样会对芳香型席夫碱的结构性质产生影响^[26]。已有研究表明,取代基的电子效应可通过调节芳香

环与C=N键之间的共轭程度,进而影响席夫碱键的电子分布与结构稳定性。研究表明,吸电子取代基倾向于降低席夫碱键的电子云密度,从而有利于提高席夫碱结构的稳定性;而给电子取代基则会增强体系对外界刺激的响应行为^[27]。此外,取代基类型还会影响芳香型席夫碱的光学性质、热稳定性以及其在聚合物网络中的空间构型^[26]。例如,引入羟基、甲氧基等官能团不仅能够改变电子效应,还可能引入分子内或分子间氢键作用^[28],从而进一步影响体系的构象特征和结构表现。这些由分子结构差异产生的影响会调控聚合物材料的力学性能、响应行为以及功能。Verma等^[29]研究了不同取代基对席夫碱分子性能的影响。结果显示,引入羟基、甲基、氨基和甲氧基等给电子取代基后,席夫碱键中的N原子的电子云密度明显提高。电子云密度的增加有助于增强分子与金属表面的配位或吸附能力,因此在缓蚀测试中表现出更高的抑制效率。以二茂铁基席夫碱为例,其缓蚀效率随取代基给电子能力的增强而提高,呈现出乙氧基>甲氧基>氢的变化趋势。类似地,含有更强给电子基团(二甲氨基)的席夫碱衍生物,其缓蚀性能优于含羟基取代的同类化合物。相反,硝基、氰基等吸电子取代基会降低吸附中心的电子密度,削弱其与金属表面的相互作用,从而导致性能下降。

在芳香型席夫碱中,C=N键不再是孤立存在的局部结构,而是成为芳香或扩展共轭体系的组成部分,因此不能将其简单视为通用动态连接点。这种结构嵌入方式使芳香型席夫碱在分子层面呈现出更强的结构依赖性,不同芳香骨架类型、共轭长度及连接方式,均会影响席夫碱键的稳定性、电子性质及其在材料网络中的结构贡献^[30]。尤其是在聚合物体系中,芳香型席夫碱不仅作为动态连接点存在,其芳香骨架本身还可作为刚性结构单元参与网络构筑,从而在一定程度上缓解动态键体系中常见的力学性能下降问题。这种同时承担结构连接单元与功能基元的双重角色特征,使芳香型席夫碱键呈现出明显区别于传统脂肪族席夫碱的结构特征。因此,将芳香型席夫碱键作为一类独立的结构单元加以讨论,对于理解其在动态聚合物中的行为差异及功能潜力具有重要意义。

2 芳香型席夫碱键的动态性机理与理论计算

芳香型席夫碱键的动态行为是其功能应用的理论基础。与脂肪型席夫碱相比,其独特之处在于 π 共轭体系的引入显著改变了席夫碱键的交换路径与能垒。本部分将系统解析芳香型席夫碱的2种主要动态交换机理,包括水解/缩合平衡与交换反应,同时结合密度泛函理论(DFT)等理论计算方法,从电子结构与反应能垒的层面,定量揭示其动态特性的内在本质。

2.1 动态反应的触发路径与机理

芳香型席夫碱键的动态性并非单一模式,而是根据环境刺激(如pH值、水、热、光)的不同,遵循不同的反应路径。理解这些路径是实现其对材料功能可控调节的关键。

芳香型席夫碱的共轭结构赋予了席夫碱键更高的本征稳定性,使材料在常态(中性、干燥)下能保持结构完整。然而,在酸性或含水环境中,其水解过程依然可控进行,水解机理如图3(a)所示。在酸性条件下,席夫碱的氮原子首先被质子化,形成亚胺盐,增强了碳原子的亲电性,使其更容易受到水分子的亲核进攻,被攻击后的质子化亚胺碳,形成四面体中间体,随后脱水生成胺和羰基化合物^[31]。研究表明,芳香环上的取代基电子效应(吸电子或给电子)会精确调控亚胺碳原子的正电性,从而影响其对水分子的反应活性,席夫

碱水解通常是亲核试剂对亚胺碳的亲核进攻。因此,亚胺碳的正电性越强,就越容易被亲核进攻,水解反应就越快^[13]。此外,在聚合物网络或多孔材料等非均相环境中,受限的分子运动与局部极性微环境可一步调控水解速率与平衡,为实现材料的可控降解与回收提供了理论依据^[32]。

除水解路径外,芳香型席夫碱在无水条件下发生动态交换反应^[33]。如图3(b)所示,在无催化剂条件下,交换反应过程会经历一个四元环过渡态,无需将C=N键完全断裂为自由胺和醛,即可实现席夫碱键之间的重组。在芳香体系中,席夫碱键与芳香环的 π 共轭使过渡态中的电荷重排得以离域和稳定,从而显著降低反应活化能。这使得芳香型席夫碱即使在无催化剂、室温或固态条件下也能发生有效的键交换^[19],成为构建室温自修复材料的核心机理。研究进一步发现,席夫碱氮原子的质子化(酸性环境)可进一步增强过渡态的极化,使交换反应在更温和的条件下加速进行。机理如图3(c)所示,酸催化通过质子化其中一个席夫碱,使其转变为高活性的亚胺盐阳离子,从而在反应体系中引入了关键的对称性。这种高活性的阳离子与中性席夫碱反应时,不再受限于高能垒的同步过渡态,而是能够经由一种非同步的过渡态进行,即两个分子间优先形成一个新的C-N单键,利用这一先成键过程释放的能量来补偿后续断裂原有双键的消耗。这种机制成功规避了传统热禁阻反应的巨大能耗,大幅降低了活化能,

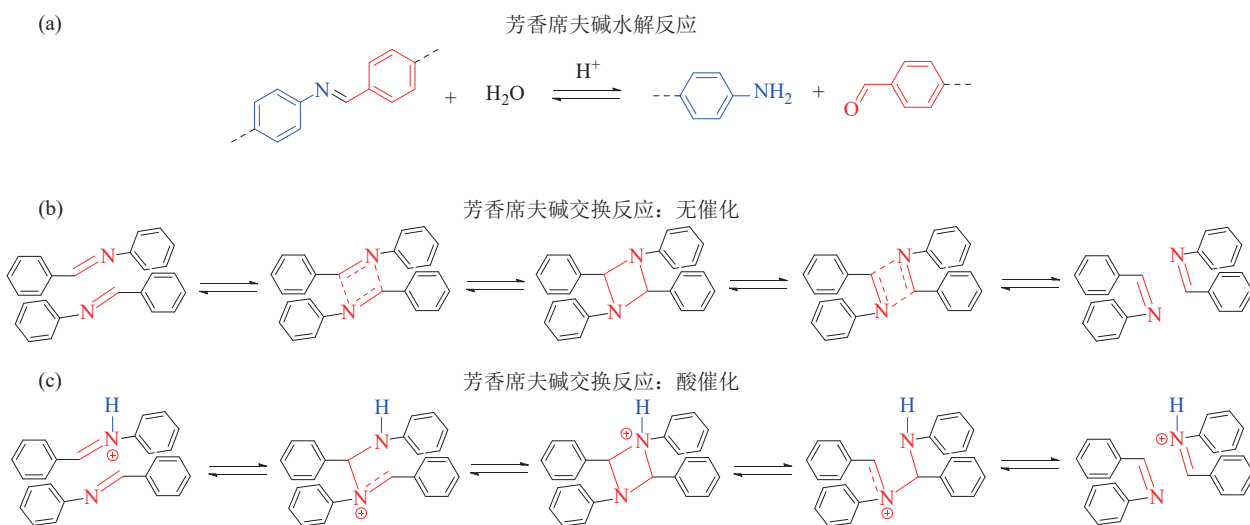


图3 芳香型席夫碱的反应机理:(a)水解反应;(b)无催化交换反应;(c)酸催化交换反应

Figure 3 Proposed reaction mechanisms for aromatic Schiff bases: (a) hydrolysis; (b) exchange under catalyst-free conditions; (c) acid-catalyzed exchange

使交换反应得以高效进行。

2.2 理论计算在理解芳香型席夫碱动态性中的应用

理论计算,尤其是密度泛函理论(DFT),为芳香型席夫碱键的动态交换过程提供了分子层面的定量表征,将宏观行为与电子结构特征建立对应关系。DFT计算用于获得不同交换路径的反应能垒,并据此对结构因素的影响进行比较。有研究指出,通过扩展芳香骨架的 π 共轭体系或引入分子内氢键,可降低亚胺复分解反应能垒。Xin等^[34]以具有环化结构并带扩展 π 共轭的芳香胺与水杨醛反应,合成了一系列结构不同的席夫碱衍生物,并结合计算讨论其激发态过程。与最简单的水杨醛-苯胺席夫碱相比,环化修饰后的分子的激发态能垒从 $285.01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 下降到 $56.02\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。此外,由于高能垒体系中质子转移受到抑制,对应荧光较弱或发生淬灭;而能垒较低时,质子转移更易进行,可观察到更稳定的双荧光发射行为。为进一步区分取代基效应与酸催化效应在动态交换能垒调控中的相对贡献,Burland等^[31]采用理想化小分子席夫碱模型,并对无催化与酸催化条件下的反应能垒进行DFT计算,以分析取代基与酸对过渡态稳定性的影响。如图4所示,在无催化剂条件下,*N*-丙基席夫碱的交换反应能垒为 $286.60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,低于*N*-丙基席夫碱的 $329.70\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。二者差值约为 $41.84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。引入质子之后,2类体系的能垒均明显降低,*N*-芳基席夫碱从 $286.60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降至 $102.47\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,*N*-烷

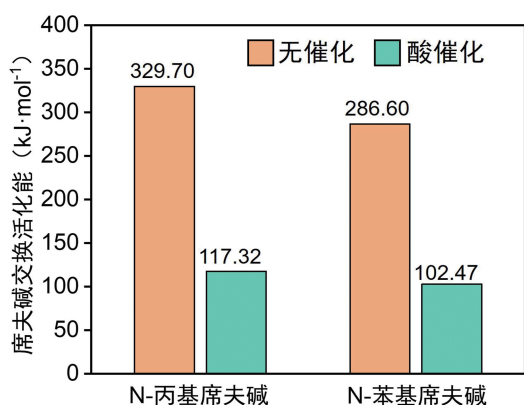


图4 *N*-丙基与*N*-苯基席夫碱交换反应活化能的理论计算对比:无催化与酸催化条件的影响

Figure 4 Theoretical comparison of the activation energies for the exchange reaction of *N*-propyl versus *N*-Benzyl Schiff bases under uncatalyzed and acid-catalyzed conditions

基席夫碱从 $329.70\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降至 $117.32\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,降幅约 $167.36\sim 209.20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。该结果表明,在该模型体系中,酸催化对能垒降低的贡献大于取代基差异,其作用与过渡态的极化程度及电荷分布变化相关。

在能垒计算的基础上,Li等^[17]进一步结合分子轨道分析,对芳香型席夫碱的电子结构特征进行了讨论。通过考察前线分子轨道(HOMO/LUMO)分布和态密度分析,可直观反映电子在反应过程中可能的参与方式。计算结果表明,芳香型席夫碱的HOMO与LUMO主要分布在芳香骨架及C=N键附近,表明该类分子中芳香环与亚胺结构之间存在较好的共轭联系。在动态交换反应的过渡态构型中,体系中出现的局部电荷分离现象可被扩展的 π 共轭体系部分离域,从而降低过渡态的能量。相比之下,脂肪族席夫碱由于共轭范围受限,其过渡态稳定程度相对较低,这与2类体系在反应能垒上的差异具有一致性。对于含多环芳烃结构的席夫碱分子,上述离域效应更加明显,对过渡态的稳定作用也相应增强。依据上述理论计算结果,芳香型席夫碱键的动态交换性与其分子结构密切相关,并受到外部条件的影响。 π 共轭体系在过渡态稳定中的作用,为理解该类材料在动态响应性与结构稳定性之间的表现提供了电子结构层面的依据。同时,这些计算结果也为后续通过结构调控实现性能优化提供了参考。

3 基于芳香型席夫碱键的聚合物构筑策略及其多功能应用

在上述对芳香型席夫碱键的结构特征及其动态行为调控规律进行系统总结的基础上,将其引入到聚合物体系中,为功能材料的设计提供了独特的分子层面调控手段。芳香型席夫碱键的动态交换能力与稳定性并非固定不变,而是与取代模式、共轭程度、分子内/分子间相互作用以及外界刺激条件密切相关。因此,不同结构类型在聚合物体系中可能呈现差异化的动态响应窗口和宏观性能表现。基于席夫碱键可逆断裂与重组所带来的网络重排能力,此类聚合物通常能够在一定条件下实现自修复、再加工与可回收,并在此基础上进一步叠加阻燃、抗菌或催化等功能。近年来,围绕芳香型席夫碱聚合物的构筑策略与结构-性能关系,研究主要集中在自修复与可再加工材料、

阻燃性能调控、抗菌活性构筑以及催化相关应用等方向。以下将从聚合物的设计与构筑方法出发,分别综述上述方向的代表性研究进展。

3.1 自修复与再加工

芳香型席夫碱因其可逆动态交换特性,以及芳香结构带来的 π 共轭效应,在动态聚合物中展现出独特优势。一方面席夫碱键能够在适当条件下发生交换反应,为聚合物网络提供裂纹修复和拓扑重构的分子基础;另一方面通过芳基的引入提升分子骨架的刚性与稳定性,使材料在具备动态特性的同时仍能保持较好的力学性能。基于上述特征,芳香型席夫碱键被广泛用于构筑具有自修复和可再加工性能的高分子材料体系。相关研究表明,该类动态键能够在光、热等温和刺激条件下驱动网络结构的可逆调控,从而实现材料的自修复与再加工行为。因此,围绕芳香型席夫碱的动态交换行为及其在不同刺激条件下的响应特性展开研究,为发展兼具功能性与结构稳定性的自修复和可再加工材料提供了重要思路。

3.1.1 自修复

早期研究表明,全芳基取代席夫碱在无需外加催化剂的条件下即可发生可逆的席夫碱交换反应,为室温自修复聚合物材料的构建奠定了分子基础。Lei等^[18]通过在聚丙烯酸酯网络中引入全芳基取代席夫碱键,构建了一种自修复聚合物体系。该材料在室温条件下的拉伸强度恢复率约为92%,并可多次重复修复且性能未大幅衰减。该研究表明,芳香型席夫碱结构在自修复过程中同时发挥了双重作用,包括通过 π 共轭效应稳定席夫碱键,使材料在实际使用环境中保持结构完整;在受损后的断裂面或裂纹表面发生席夫碱交换反应,实现网络的局部重构。

在此基础上,研究者进一步利用芳香型席夫碱的 π 共轭结构对外界刺激的响应特性,赋予材料光响应能力,实现可见光或光热驱动的快速自修复。Fan等^[33]通过模型反应证实,全芳基取代席夫碱键在422 nm有明显吸收(图5a),因而能够利用可见光触发席夫碱交换反应(图5b)。在可见光照射下,C=N键吸收光子能量后,电子云发生重排,形成四元环过渡态,大幅降低交换活化能,从而加速交换反应速率(图5c)。而在黑暗状态下,交换反应仍能够发生,但反应速率明显降低。将该芳香型席夫碱单元引入水性聚氨酯主链中,制

备了可见光诱导的自修复聚合物体系。将断裂并重新贴合的样品置于可见光照射条件下,经24 h处理后,其拉伸强度和断裂伸长率恢复率分别达到83.8%和94.9%,且修复过程无需额外催化剂。值得注意的是,该体系的自修复并非单纯依赖热软化行为,而是主要源于芳香型席夫碱键在光照条件下发生的动态交换反应,同时聚氨酯基体中的氢键作用进一步协同促进界面愈合。

随后,多项研究进一步表明光响应芳香型席夫碱体系在不同聚合物基体及多种应用场景中具有良好的适用性。Liu等^[35]通过乳液聚合法制备了含芳香型席夫碱的可见光诱导自修复氟化聚氨酯-丙烯酸酯,在可见光照射下拉伸强度修复效率达到88.64%,拉伸强度并维持在8.42 MPa。Sathya等^[36]将由肉桂醛与3-氨基丙基三乙氧基硅烷之间形成的芳香型席夫碱键引入聚氨酯基体,构建了一种自修复材料体系,并将其作为保护层应用于棉织物和皮革。材料内部C=N键在365 nm紫外光照射下发生可逆断裂与重组,并与硅氧烷单元及聚氨酯链段之间的氢键作用协同,实现自修复,受损的薄膜样品在紫外光照20 min后自修复效率达到76%。此外,Kianfar等^[37]合成了一种基于芳香型席夫碱的可见光触发自修复水性聚氨酯,并进一步以其为基体制备了纳米复合防腐涂层,该体系在可见光照射24 h后拉伸强度修复效率可达80.03%。上述研究表明,芳香席夫碱光诱导自修复策略具有良好的体系适应性和应用拓展潜力。

尽管可见光诱导自修复在实现温和、高效修复方面具有显著优势,但其光穿透能力有限,在修复材料内部损伤时仍存在一定局限性。为此,研究者进一步引入光热协同策略,通过将光能转化为热能,不仅促进芳香型席夫碱键的动态交换行为,还提升聚合物分子链运动性,从而实现从表面光修复向深层光热修复的拓展。Tan等^[38]制备了含高度共轭芳香型席夫碱结构的光热驱动水性聚氨酯,该材料在可见光照射下表现出高达92.13%的光热转换效率,其划痕宽度减小,并在3 min内实现93.75%的愈合效率。该工作进一步表明,芳香型席夫碱中的 π - π 共轭结构不仅作为动态键单元,同时也是高效的光热能量转换单元。在此基础上,Shao等^[39]以环氧蓖麻油为基体,与含芳香型席夫碱的共固化剂通过热固化反应,制备了具

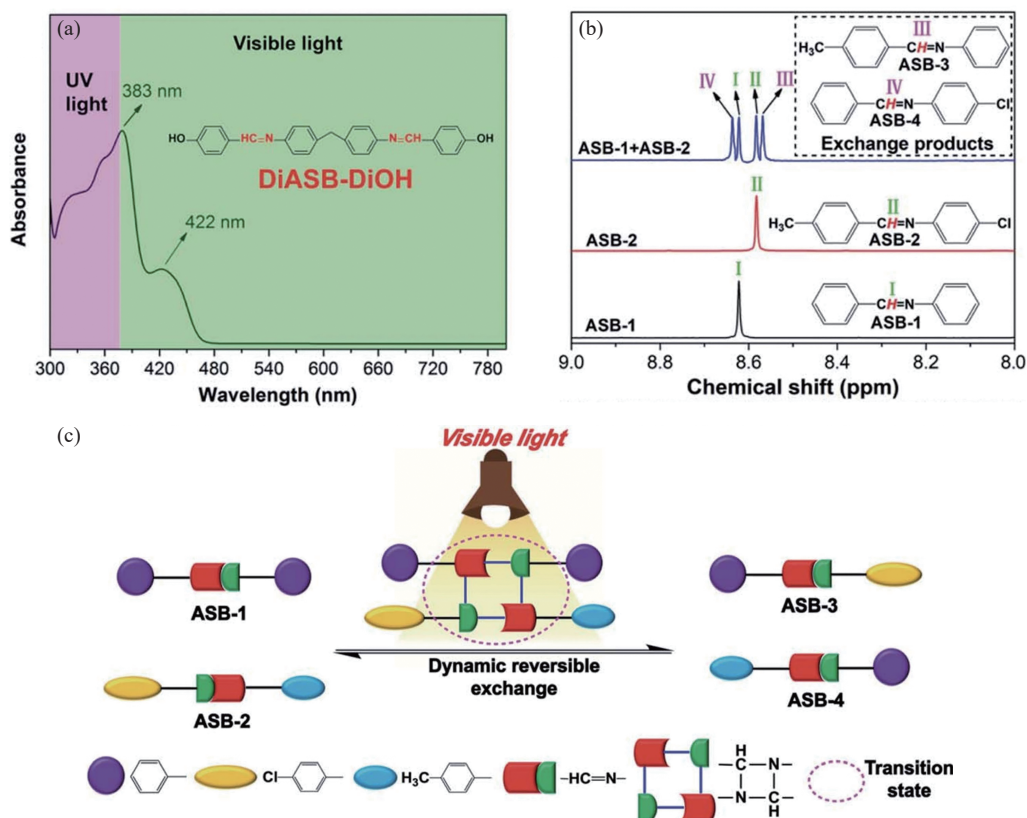


图5 光响应芳香型席夫碱体系的光吸收特性及其在可见光调控下的动态交换行为: (a) DiASB-DiOH的紫外-可见吸收光谱; (b) 等摩尔浓度($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的ASB-1与ASB-2在DMSO- d_6 中经4 h光照后的交换产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(化学位移为8.0~9.0); (c) 可见光照射下ASB-1与ASB-2模型交换反应的示意图^[33](2020 The Royal Society of Chemistry版权许可)

Figure 5 Optical absorption characteristics of a photo-responsive aromatic Schiff base system and its visible-light-regulated dynamic exchange behavior: (a) Ultraviolet-visible absorption spectrum of DiASB-DiOH; (b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum ($\delta=8.0\text{--}9.0$) of the exchange products obtained from equimolar ASB-1 and ASB-2 ($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in DMSO- d_6 after 4 h of light irradiation; (c) proposed schematic illustration of the model exchange reaction between ASB-1 and ASB-2 under visible light (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright (2020) The Royal Society of Chemistry)

有双动态共价网络(酯键和亚胺键)的生物基环氧聚合物材料。材料的光热自修复性能来源于芳香型席夫碱中高度共轭的 $\pi\text{-}\pi$ 结构所实现的高效光热转换,而双动态共价网络在光热刺激下可发生协同交换,实现网络拓扑重排和损伤修复。Chen等^[40]以香草醛衍生的芳香型席夫碱为扩链剂,将其引入水性聚氨酯主链,并结合侧链的超分子相互作用(氢键、离子键),制备了具有光热响应自修复性能的涂层。研究表明薄膜划痕修复率为97.5%,完全断裂后修复率为92.43%,修复后材料拉伸强度仍达到10.59 MPa,且韧性达到 $16.56 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。该体系的自修复机理是一个由光热效应触发的多级协同过程。芳香型席夫碱键结构中的 π 共轭骨架能够有效吸收可见光并将其转化成热能,从而在材料局部产生升温效应。温度升高诱发席夫碱

键动态交换反应,从而引起拓扑网络的重排。同时,体系中存在的氢键和离子键协同增强断裂界面的黏附与能量耗散,并进一步促进界面处的链段接触与修复。另外,Gao等^[41]通过分子结构设计对光热修复策略进行了进一步调控。其合成了一种含聚乙二醇(PEG)链段的芳香型席夫碱大分子扩链剂,并将其引入聚合物体系中。引入PEG软段后,席夫碱基团的共轭特征与可见光吸收行为发生改变,材料的可见光吸收峰位移至495 nm(图6a)。在可见光照射下,该体系通过芳香型席夫碱的共轭结构产生光热效应;同时,酰肼与聚六亚甲基胍基团提供的多重氢键作用有助于受损界面处链段扩散与动态键交换过程的进行。基于此,该材料在可见光刺激下表面划痕几乎完全愈合,即修复后宽度为0,其修复效率可达100%。

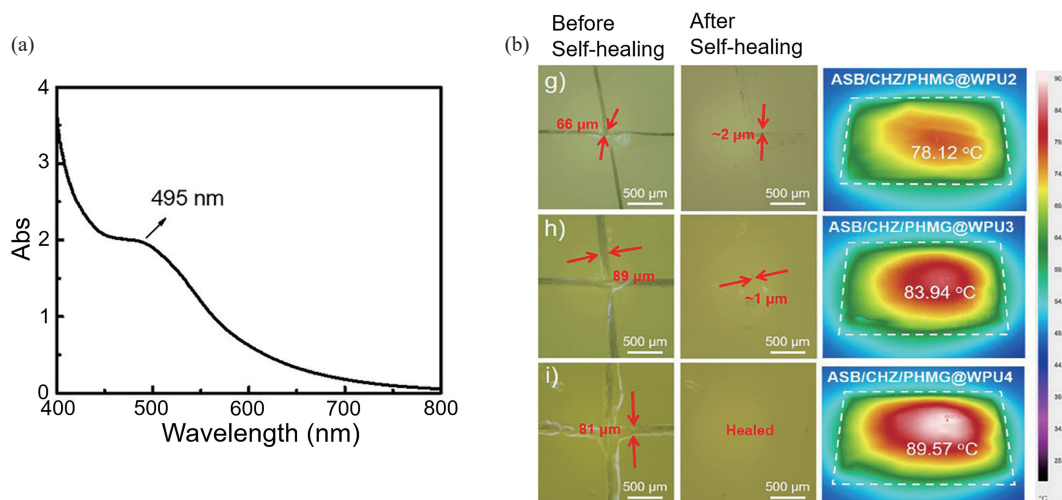


图6 (a)含PEG链段的芳香型席夫碱大分子扩链剂的光响应特性;(b)可见光诱导的划痕修复与光热响应^[42] (2025 Wiley版权许可)

Figure 6 (a) The photo-responsive properties of aromatic Schiff base macromolecular chain extenders containing PEG segments; (b) Visible light-induced scratch repair and photothermal response (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright (2025) Wiley)

3.1.2 再加工

芳香型席夫碱所具有的动态交换特性,为材料体系从微观尺度的自修复行为拓展至宏观尺度的再加工与回收利用奠定了关键的化学基础。通过在交联网络中引入芳香型席夫碱键,原本不熔不溶、难以二次加工的热固性聚合物获得拓扑可重构特性,使材料在热或光等外部刺激作用下能通过席夫碱交换反应实现网络重排,从根本上突破了传统热固性材料“不可再加工”的结构限制。在该领域的基础研究中,Lei等^[18]揭示了芳香型席夫碱键在无催化剂条件下的本征动力学活性。实验结果表明,通过在聚丙烯酸酯交联网络中引入芳香型席夫碱结构之后,原本难熔难溶的材料在仅经历130 °C、10 min的热压处理后即可实现宏观形态的有效重构,且回收材料的力学强度保持率高达100%。这种近乎无损的“热压-重构”再加工模式,不仅验证了芳香型席夫碱键在热驱动网络重排中的高效性,也为废弃热固性塑料的资源化利用提供了一条切实可行的技术路径。

然而,单纯依赖热刺激往往伴随着较高的能耗,这促使研究进一步向更温和的光响应加工策略转移。Fan等^[33]报道了一种可见光驱动的聚合物体系,其中芳香型席夫碱键在可见光照射下被激活,促进席夫碱交换反应的发生,使材料碎片能够在接近室温的条件下实现重组与再加工。如图7(a)所示,将材料颗粒压制成片并置于可见光

辐照下48 h后,原本不透明的片材可重新转变为均一透明的块状材料,且未观察到明显的宏观裂纹。然而,在黑暗条件下进行相同处理时,难以形成结构完整、均一的透明块体材料,表明可见光诱导的芳香型席夫碱亚胺交换反应在材料的有效再加工过程中起主导作用。进一步的力学测试表明,再加工后的材料仍能保持较高的力学性能,即使经历3次再处理循环,其拉伸应力恢复率仍超过75% (图7b),充分体现了该体系在低能耗条件下实现高效再加工的优势。

在此基础上,Tan等^[38]利用芳香型席夫碱结构自身的光热响应特征,提出了一种无需额外加入光热填料的光控再加工策略。该策略依赖 π 共轭结构对光能的吸收和转化,在材料内部产生局部热量,从而激活芳香席夫碱键的交换过程并诱导拓扑网络的重排。与传统依赖整体加热的再加工方式相比,该体系在光照条件下即可在材料内部完成网络的解离和重构,使得碎片化材料在分子链段滑移和重组过程中实现形态重塑。面向高性能和工程化应用需求,Yu等^[43]将席夫碱化学引入碳纤维增强复合材料中,构建了可回收的碳纤维增强聚亚胺复合体系。该材料可在不超过110 °C的条件下热压重塑。同时,利用席夫碱键在酸性环境的可逆性,研究人员在1 mol·L⁻¹ HCl溶液里实现了基体树脂的有效分解。结合游离胺辅助溶解处理,能够实现碳纤维的回收;回收后

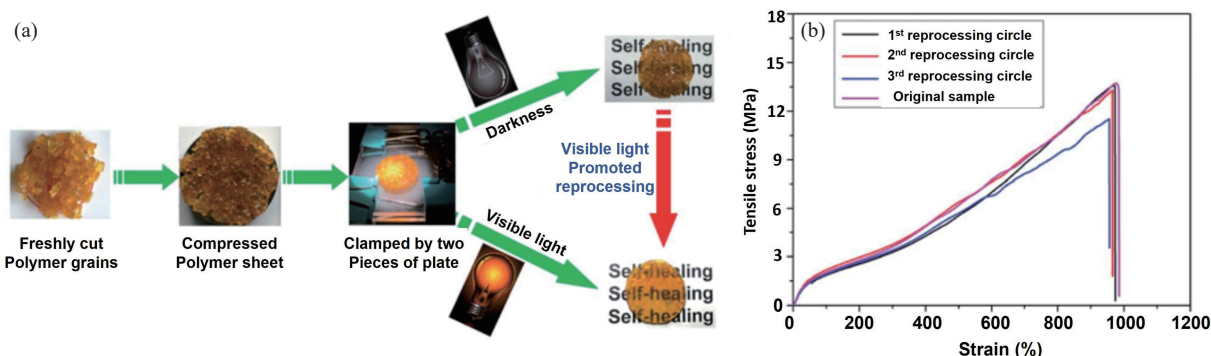


图7 (a)聚合物材料在可见光和黑暗条件下的再加工性能对比;(b)在可见光辐照条件下,样品经过3次再加工后的应力-应变曲线^[33](2020 The Royal Society of Chemistry版权许可)

Figure 7 (a) Comparison of reprocessing performance of polymer materials under visible light and dark conditions; (b) under visible light irradiation conditions, the stress-strain curves of the sample after three re-processing steps (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright (2020) The Royal Society of Chemistry)

的纤维在形貌和力学性能方面基本保持完整。该工作展示了一种以席夫碱化学为核心的回收思路,可在保证增强相性能的前提下实现复合材料的循环利用。针对类玻璃体聚合物材料(vitrimers)中刚性与韧性难以兼顾的问题,Chen等^[40]提出一种基于芳香型席夫碱结构调控的自增韧策略。通过调节香草醛衍生物中电子云分布特征,材料在保持力学性能的同时,实现了在温和条件下的可控制降解与回收。该研究从生物基单体设计出发,并最终回归至单体,为芳香型席夫碱在构建兼顾性能与可持续性的聚合物体系中提供了一条设计思路。值得注意的是,席夫碱及其前体胺/醛在空气或较高温度下可能发生氧化副反应(如胺氧化、醛进一步氧化成酸等),这会降低动态共价键的可逆交换效率,从而影响自修复与再加工性能^[41]。为缓解这一问题,可以在反应或加工过程中引入惰性气体保护(如氮气或氩气),减少氧气参与氧化副反应;选用抗氧化性较强的胺与醛单体,或在体系中添加适量抗氧化剂,抑制氧化过程;合理调控热加工温度与时间,避免长时间高温暴露。通过上述方法的综合运用,可在一定程度上抑制氧化副反应,提升席夫碱基动态共价材料的自修复与再加工稳定性。

3.2 阻燃性能

含芳香型席夫碱键的聚合物在阻燃体系中有一定优势,这和其分子结构带来的成炭能力紧密相关。芳香骨架以及C=N键在高温状况下容易进行分子内或者分子间的交联和环化反应,可促进含氮芳香炭层结构生成,形成的炭层一般有较

高致密性与结构连续性,能在凝聚相里对热量、氧气及可燃裂解产物的传递起到阻隔作用,延缓燃烧过程。

PET作为典型的工程塑料,具有易燃性,并且在燃烧过程中容易出现熔滴现象,其阻燃改性长期受到关注。在众多聚合物体系当中,PET被当作研究芳香型席夫碱阻燃机理的代表性模型体系。Wu等^[21]把芳香型席夫碱结构引入PET共聚酯中,考察其对材料燃烧行为的影响。结果表明,随着芳香型席夫碱单元引入,材料的极限氧指数(LOI)从22.0%提升到31.0%。热分析结果显示,该共聚酯在大约348 °C附近出现了自交联行为,为高温条件下的碳化过程提供结构基础。在垂直燃烧测试中,纯PET燃烧时产生大量熔滴,还引燃底部脱脂棉;相比之下,含芳香型席夫碱结构的材料(BA₁₀PET)抗熔滴特性优异,还可以迅速达到自熄状态(图8a和8b)。利用扫描电子显微镜分析燃烧后的残余物的形貌,进一步解析燃烧残余物的阻燃机理。结果显示,改性PET燃烧后仍出现致密、连续的炭层,而纯PET燃烧后并未生成较好的碳保护层(图8c)。阻燃机理是芳香席夫碱中C=N键高温发生成环反应所引起的聚合物链原位交联(图8d)。所生成的交联网络既可以抑制熔体熔滴的流动,也可以在聚合物表面产生含氮的芳香型炭层,发挥隔绝热量、氧气、可燃的裂解气体的作用。Zheng等^[24]构筑的PET-co-SAPN共聚酯也具有阻燃性。相比于未改性的PET,共聚酯的峰值热放热速率和烟密度分别减少了49%和53%,共聚酯还有效地避免了熔滴现象的出现,

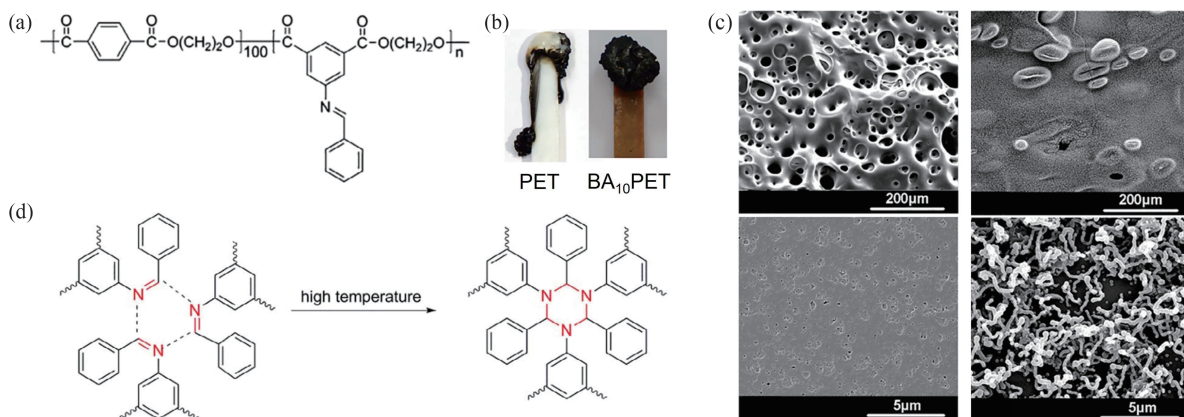


图 8 (a)含芳香型席夫碱结构的PET共聚酯化学结构;(b)纯PET与BA₁₀PET的垂直燃烧测试对比;(c)纯PET与BA₁₀PET燃烧后的炭层形貌;(d)芳香型席夫碱的高温自交联反应^[21](2018 Elsevier版权许可)

Figure 8 (a) Chemical structure of PET copolyesters containing aromatic Schiff base units; (b) Vertical burning behavior of neat PET and BA₁₀PET; (c) Char layer morphology of neat PET and BA₁₀PET after combustion; (d) High-temperature self-crosslinking reaction of aromatic Schiff base units (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright (2018) Elsevier)

材料达到UL-94 V-0级别。

在PET体系里得到验证的阻燃机制,也能适用于其他聚合物材料。在水性聚氨酯体系中,Yu等^[43]把含磷氮结构的芳香型席夫碱衍生物(DOPO-HAMB)当作扩链剂,引入到聚氨酯主链。改性材料的LOI值达到27.9%,还通过了UL-94 V-0等级测试。机理分析显示,DOPO结构主要在气相中发挥阻燃功效,芳香型席夫碱结构则在凝聚相中促进炭层生成。Gan等^[23]构建了一种以Cu(II)-植酸-芳香席夫碱配合物的多功能水性聚氨酯复合材料,该体系结合席夫碱结构高温成炭的特性、植酸的磷-氮协同阻燃效应和铜离子的催化抑烟作用,使材料兼具抗熔滴性能和UL-94 V-0等级。在硬质聚氨酯泡沫(RPUF)领域,Almeida等^[15]合成出一种芳香型席夫碱二羧酸(FN),并将其直接引入到泡沫体系中。研究发现,加入FN后,凭借异相成核作用改善了泡沫的孔结构,以提升材料的隔热性能。在燃烧时,该体系能诱导生成连续且稳定的炭层,使RPUF不用额外加阻燃剂即可降低峰值热释放率,还可以有效对火焰蔓延起到抑制作用。在聚酰胺(PA6)体系中,芳香型席夫碱通常被作为高效的阻燃协同剂。Liang等^[44]设计并合成了一种芳香型席夫碱双环氧化合物(DES),其不仅可以作为PA6的扩链剂改善材料力学性能,还能够与二乙基次磷酸铝(AIPi)产生显著的协同阻燃效果。在含有13 wt% AIPi的PA6体系中,仅引入1.5 wt%的DES,即可使0.8 mm厚的薄膜样条达到UL-94 V-0等级。其阻

燃作用产生于凝聚相中,通过促进铝磷氧化物与聚磷酸盐的形成,提高了残炭的致密性与热稳定性。针对功能性材料的安全需求,芳香型席夫碱结构在相变储能材料中也展现出优势。Zhao等^[22]将芳香型席夫碱结构引入至线性固-固相变材料的硬段中。基于席夫碱键的高温自交联特性,该相变材料在受热时能迅速形成稳定的炭化网络,有效避免了传统相变材料在火灾中易泄漏、易燃的问题,实现了储能与火灾安全性的平衡。

近些年来,在 vitrimers 相关研究中,刚性芳香型席夫碱单元被引入到环氧树脂体系中,同时结合柔性硅氧烷链段以调控材料结构与性能。Ding等^[20]在玻璃态聚合物研究中构筑了一种新型环氧 vitrimer 体系,该体系通过在环氧网络中引入刚性芳香型席夫碱单元,并结合柔性硅氧烷链段,实现了对材料结构与性能的协同调控。研究表明,芳香型席夫碱键在该体系中既可作为动态交换单元参与网络重排,从而赋予材料可回收特性,同时其芳香结构也对材料的耐热与阻燃行为产生影响。性能测试结果显示,该材料具有较高的抗冲击强度,并支持多种回收途径。在阻燃性能方面,与普通双酚A环氧体系相比,其峰值热释放率降低51%、总产烟量降低40%,表明该体系在不依赖外加阻燃剂的条件下即可获得稳定的阻燃表现。上述结果说明,在 vitrimers 中引入芳香型席夫碱结构,有助于在保持力学性能的同时兼顾可回收性与防火安全性。

上述研究表明,芳香型席夫碱在阻燃领域的

应用已从单纯的阻燃添加剂向多功能协同阻燃体系发展。其核心优势在于芳香骨架本身具有良好的成炭性,在燃烧过程中能够促进聚合物表面形成致密炭层;席夫碱结构中的氮元素可与磷、硅等其他阻燃元素产生协同效应,实现凝聚相与气相的多重阻燃机制。此外,在动态聚合物体系中,席夫碱还作为动态交联点,在同一材料中兼得阻燃功能与可回收性能。尽管如此,目前关于席夫碱在燃烧过程中的具体演化过程,如席夫碱键的断裂行为、氮元素的释放形式及其与炭层形成之间的动态关联,仍缺乏深入的表征和理论研究,成为未来关注的方向。

3.3 抗菌特性

芳香型席夫碱因其结构可调性高、合成路径相对简便,在抗菌材料与小分子抗菌剂研究中受到持续关注。相关研究表明,该类化合物在应对耐药微生物方面表现出一定优势,其抗菌作用通常并非由单一因素主导,而是与分子结构特征及配位状态密切相关。从作用机理来看,席夫碱键是芳香型席夫碱发挥生物活性的关键结构单元。已有报道指出,含席夫碱键的化合物可通过干扰微生物细胞壁或细胞膜完整性、影响蛋白质合成过程以及抑制核酸复制等途径,干扰细胞正常生命活动,从而表现出抗菌效应^[45]。此外,席夫碱在水性环境中水解生成的芳香醛本身也具有较强的抗菌活性,可进一步提升材料的抗菌性能。席夫碱的形成与水解处于动态平衡状态,使材料能够在特定环境(如酸性感染微环境)中缓慢释放活性组分,实现长效抗菌。不同席夫碱化合物之间的活性差异较为明显,通常与芳香环取代基类型、分子亲疏水性平衡以及是否参与金属配位等因素有关。

目前,已有不少工作围绕简单芳香型席夫碱及其配合物的抗菌活性开展研究。Alam等^[46]通过二甲酮与邻/对苯二胺缩合得到2种芳香型席夫碱。测试表明,其对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及多种真菌均表现出良好的抑制作用,并且取代基的位置会影响活性。Petronijević等^[45]利用5-氯水杨醛与不同取代芳香胺合成了一系列芳香型席夫碱,其中部分化合物活性显著优于临床常用抗生素/抗真菌药。Ângelo de Fátima等^[16]合成了硝基取代的芳香型席夫碱,用于克氏锥虫的相关研究,表明芳香型席夫碱结构的生物活性并不

局限于常见的细菌和真菌。

尽管简单芳香型席夫碱已表现出优良的抗菌活性,但将其作为配体与过渡金属离子进行配位通常能产生协同效应,进一步增强抗菌活性。一方面,金属配位可以稳定分子构型;另一方面,配位效应会提高配合物的亲脂性,使其更易穿透脂质细胞膜,并可能干扰微生物酶体系或呼吸过程,从而抑制其生长^[47]。Palke等^[48]制备了基于脱氢乙酸的芳香席夫碱及其Cu(II)、Ni(II)、Fe(III)配合物,结果显示,金属配合物的抗菌活性普遍优于相应的游离配体。Gul等^[49]将二茂铁单元引入席夫碱结构并制备相应的金属配合物,且在抗菌评估中表现出较好的效果。Kumar等^[47]构建了多齿芳香型席夫碱配体及其金属配合物,配位后活性同样提高。

上述研究聚焦于芳香型席夫碱或其金属配合物,为了获得更具实际应用价值的抗菌材料,Rani等^[50]以*O*-羧甲基壳聚糖(O-CMC)为载体,与2,5-二甲氧基苯甲醛缩合形成席夫碱结构,随后进一步与过渡金属离子配位形成相应配合物。研究表明,经席夫碱结构修饰后的壳聚糖材料抗菌活性均明显优于原料壳聚糖;进一步与Cu、Fe、Zn和Ni金属离子形成配合物之后,抗菌活性显著增加,其中Zn配合物表现出最为优异的抗菌效果(图9)。具体来看,Zn配合物对枯草芽孢杆菌以及金黄色葡萄球菌,也就是革兰氏阳性菌,其抑菌圈直径在所有测试样品里是最大的,能够达到约38 mm;并且,对大肠杆菌,也就是革兰氏阴性菌,其抑菌圈直径也达到了最大值,最高能够达到约26 mm。研究结果显示,所制备的Zn配合物整体抗菌活性与标准抗生素氨苄西林处于相近水平。Yin等^[51]进一步以*O*-羧甲基壳聚糖(O-CMC)为骨架,引入不同对位取代苯甲醛,合成了一系列芳香型席夫碱衍生物,并评估了其抗菌性能。实验结果表明,含甲氧基取代基的衍生物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌呈现出较高的抑菌活性,其半数抑制质量浓度(IC₅₀)分别为30 mg·L⁻¹和34 mg·L⁻¹。相比之下,未修饰衍生物的IC₅₀分别是47 mg·L⁻¹和42 mg·L⁻¹,而原料壳聚糖对应为53 mg·L⁻¹和48 mg·L⁻¹。相对而言,含硝基取代基的衍生物抗菌活性较弱,其对上述2种菌株的IC₅₀分别升高至194 mg·L⁻¹和158 mg·L⁻¹。结合取代基效应分析,供电子基团的引入可以提

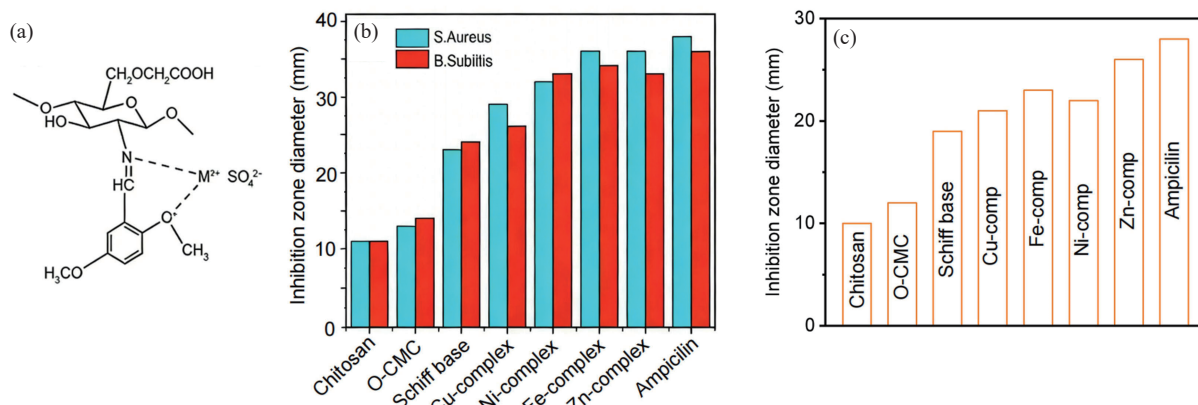


图9 基于壳聚糖结构的金属-芳香型席夫碱配合物的抗菌活性研究:(a)结构示意图;(b)对枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌活性;(c)对大肠杆菌的抑菌活性^[50](2022 Springer版权许可)

Figure 9 Antibacterial activity of chitosan-based metal-aromatic Schiff base complexes: (a) Schematic illustration of the molecular structure; (b) Antibacterial activity against *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus*; (c) Antibacterial activity against *Escherichia coli* (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright (2022) Springer)

高芳香环的电子密度,从而增强材料与细菌细胞膜之间的相互作用,这一结构差异是导致抗菌性能变化的重要因素之一。

3.4 催化特性

芳香型席夫碱化合物因其独特的结构与电子特性,在催化领域受到广泛关注。C=N键中氮原子的孤对电子能够与多种过渡金属离子形成稳定配位,同时其与芳香骨架构成的共轭结构也有利于电子在芳香型席夫碱配体中离域,从而构建出电子结构可调的金属活性中心。通过对芳香型席夫碱配体进行结构设计,可以有效调控金属中心周围的电子云密度和氧化还原行为,是实现高效催化特性的基本原理。

研究表明,小分子芳香型席夫碱配合物在选择性氧化、还原反应以及不对称催化中均有应用。例如,在选择性氧化领域中,Chen等^[52]开发了一种具有磁性的Cu(II)配位席夫碱催化剂,在温和条件下即可高效催化烷基芳烃氧化生成酮类化合物。研究表明,该催化体系的活性与芳香型席夫碱配体的电子供给能力相关。在还原反应方面,Taha等^[53]合成的Cu(II)-和Ni(II)-席夫碱配合物能快速催化硝基芳烃和染料的还原反应,其中镍配合物因具有更高比表面积而表现出更加优异的催化活性。在不对称催化方面,Boukachabia等^[54]设计的手性席夫碱-钨催化剂能够在水相中实现芳香酮的高选择性还原,最高选择性可达98%,体现了手性配体空间构型在反应选择性调控中的关键作用。上述工作从分子层面揭示了芳香型席夫

碱配体通过电子与空间效应调控催化性能的内在机制,为聚合物基催化体系设计与发展提供理论基础。

近期,Islam等^[55]以氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯基苯为载体,通过乙二胺与邻羟基苯乙酮的逐步反应,在聚合物骨架中构筑了同时含有C=N键和邻苯酚羟基的芳香型席夫碱配体结构。该配体可以进一步与Fe(III)、Cu(II)和Co(II)离子发生配位,得到一系列聚合物负载型金属配合物催化剂(图10a)。在叔丁基过氧化氢作为氧化剂的条件下,上述催化剂体系被用于多种有机底物的氧化反应,包括环己烯、苯乙烯、苯甲醇、甲苯和1-己烯。实验结果表明,该类催化剂在温和条件下即可表现出较高的催化活性,其中环己烯在最佳条件下的转化率为81%~91%(图10b)。此外,循环使用实验显示,该催化剂在重复使用5次以上仍能保持较为稳定的转化效率,未观察到明显的活性衰减。

此外,Hasan等^[56]通过席夫碱反应在磁性壳聚糖骨架中构筑金属配位位点,成功形成了一种基于芳香型席夫碱结构的多相催化体系。该研究利用壳聚糖链上的氨基与2-羟基-5-(对甲基偶氮)苯甲醛间的缩合反应,形成芳香型席夫碱配体,进而与Cu(II)配位,得到磁性可回收催化剂。该催化剂在微波辅助条件下表现出优异的催化性能,可高效促进醛、胺与末端炔烃的三组分偶联反应,产物收率最高可达97%。得益于磁性复合结构,催化剂可借助外加磁体实现快速分离,连续使用

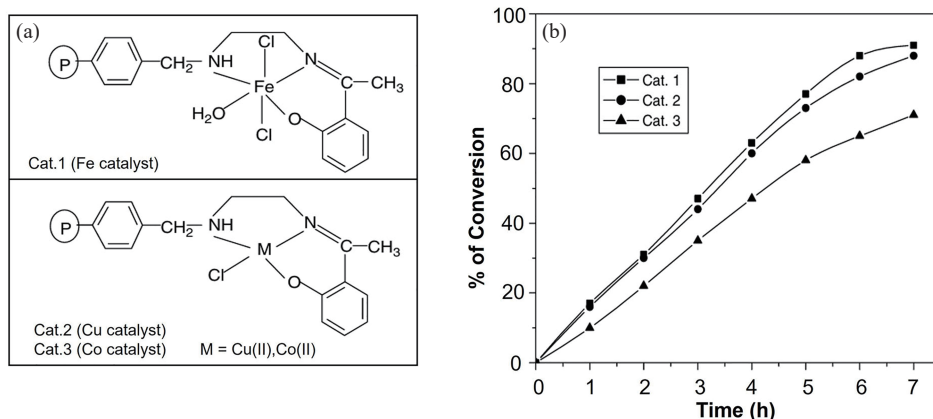


图 10 (a) 聚合物负载的芳香型席夫碱金属催化剂的结构示意图; (b) 不同金属中心催化剂在环己烯氧化反应中转化率随反应时间变化的对比曲线^[55](2009 Wiley 版权许可)

Figure 10 (a) Schematic illustration of the structure of polymer-supported aromatic Schiff base metal catalysts; (b) Comparison of cyclohexene conversion as a function of reaction time over catalysts with different metal centers (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright (2009) Wiley)

6 次后, 催化活性仍保持在 95% 以上, 表现出良好的可操作性与循环稳定性。上述研究表明, 将具有特定功能的芳香型席夫碱单元与功能化聚合物骨架相结合, 能够为精细化学品的高效、绿色合成提供一条具有潜在应用价值的有效途径。

综合上述研究发现, 芳香型席夫碱在催化领域的应用已从单一均相催化逐步向多相化、功能化与可回收化方向拓展。其核心优势体现在两方面: 一是作为配体, 芳香型席夫碱的结构可调性强, 便于精细调控金属中心的电子环境和空间构型, 从而适应不同反应类型的需求; 二是通过与磁性材料或高分子载体复合, 席夫碱金属配合物可转化为易于分离回收的多相催化剂, 在保持高活性的同时, 有效克服了均相催化剂难以循环使用的局限。尽管如此, 目前关于席夫碱配体结构-催化性能关系的研究仍相对分散, 不同取代基效应之间的对比缺乏统一的理论框架; 同时, 在固载化过程中, 载体与配体之间的界面作用对催化活性的影响机制也有待深入探究。未来研究可结合理论计算与原位表征手段, 从分子层面揭示配体结构、金属配位环境与催化性能之间的内在关联, 为新型高效席夫碱基催化材料的设计提供更坚实的科学依据。

4 总结与展望

芳香型席夫碱键兼具动态可逆性与结构稳定性, 是构筑具有响应行为的高性能聚合物体系的一类动态共价键。本文综述了近年来国内外关于

芳香型席夫碱键结构调控及其对聚合物材料性能影响的研究进展, 重点对比介绍了 2 种结构类型和动态反应机理, 总结了其在自修复、再加工与可回收、阻燃、抗菌和催化聚合物材料的应用进展。尽管芳香或杂芳香结构的引入能够在一定程度上提高席夫碱的稳定性, 但其在高湿度或酸碱环境下的长期稳定性仍需要改善, 成为限制实际应用的核心挑战之一。针对这一问题, 可通过以下方式进行改善: 在芳香环上引入强吸电子基团或大位阻基团, 调控席夫碱键的电子云密度, 从而降低其水解活性, 增强分子间作用; 将芳香型席夫碱键与其他动态共价键协同作用, 构建多重动态网络结构, 以弥补单一席夫碱键聚合物体系的稳定性不足; 在席夫碱聚合物材料表面涂覆耐酸碱保护层, 隔绝外界环境对席夫碱键的破坏; 结合原位表征技术, 实时监测席夫碱键的结构演变, 为聚合物材料的稳定优化奠定基础; 通过理论计算对复杂聚合物环境中的席夫碱动态交换动力学进行深入研究, 能够为新型芳香型席夫碱键的开发和应用提供理论支持。

此外, 芳香席夫碱键在生物医学领域也展现出应用优势, 例如用于开发药物控释、组织工程的可降解水凝胶, 利用其在微酸环境中的响应性解离实现功能释放。在电子封装领域, 可将芳香席夫碱键用于构建可拆卸的热固性材料, 实现对贵重元件的绿色回收与便捷维修。在智能涂层领域, 则可构建兼具自修复与抗菌防污功能的防护涂层, 应用于海洋工程装备或医疗器械表面。通

过将材料性能与应用场景需求精准匹配,既能够充分发挥芳香型席夫碱键的动态特性,也可在一定程度上规避其在极端环境下的应用局限。随着对芳香型席夫碱结构与动态行为理解的不断加深,该类化学体系有望在可持续高分子材料与智能功能材料的发展中发挥更重要的作用。

参考文献

- 1 Chen, K.; Zhu, H. X.; Zhang, Z. Y.; Shao, Y. Q.; Yu, Q. H.; Cao, X. L.; Pan, S. Y.; Mu, X.; Gao, Z. H.; Wang, D.; Wei, S. Y.; Han, S. Y. Self-healing polyurethane coatings based on dynamic chemical bond synergy under conditions of photothermal response. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 474, 145811.
- 2 Liu, X. H.; Zhang, E. D.; Liu, J. M.; Qin, J. J.; Wu, M. Q.; Yang, C. L.; Liang, L. Y. Self-healing, reprocessable, degradable, thermadappt shape memory multifunctional polymers based on dynamic imine bonds and their application in nondestructively recyclable carbon fiber composites. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 454, 139992.
- 3 Liu, Y. Y.; Liu, G. L.; Li, Y. D.; Weng, Y. X.; Zeng, J. B. Biobased high-performance epoxy vitrimer with UV shielding for recyclable carbon fiber reinforced composites. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9(12), 4638–4647.
- 4 Zhang, J. H.; Jiang, C.; Deng, G. Y.; Luo, M.; Ye, B. J.; Zhang, H. J.; Miao, M. H.; Li, T. C.; Zhang, D. H. Closed-loop recycling of tough epoxy supramolecular thermosets constructed with hyperbranched topological structure. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 4869.
- 5 Liu, Y. J.; Tang, Z. H.; Chen, Y.; Wu, S. W.; Guo, B. C. Programming dynamic imine bond into elastomer/graphene composite toward mechanically strong, malleable, and multi-stimuli responsive vitrimer. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 168, 214–223.
- 6 Liang, F. Y.; Liu, C. S.; Geng, J. W.; Chen, N. C.; Lai, W. D.; Mo, H. T.; Liu, K. D. Chitosan-fucoidan encapsulating cinnamaldehyde composite coating films: preparation, pH-responsive release, antibacterial activity and preservation for litchi. *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 333, 121968.
- 7 Tan, J.; Namuangruk, S.; Kong, W. F.; Kungwan, N.; Guo, J.; Wang, C. C. Manipulation of amorphous-to-crystalline transformation: towards the construction of covalent organic framework hybrid microspheres with NIR photothermal conversion ability. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(45), 13979–13984.
- 8 Wei, Z.; Yang, J. H.; Liu, Z. Q.; Xu, F.; Zhou, J. X.; Zrínyi, M.; Osada, Y.; Chen, Y. M. Novel biocompatible polysaccharide-based self-healing hydrogel. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(9), 1352–1359.
- 9 Fan, Q. Y.; Tang, Y. T.; Sun, H. N.; Guo, D. K.; Ma, J. W.; Guo, J. B. Cluster-triggered self-luminescence, rapid self-healing, and adaptive reprogramming liquid crystal elastomers enabled by dynamic imine bond. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(31), 2401315.
- 10 He, C. L.; Liang, F. C.; Veeramuthu, L.; Cho, C. J.; Benas, J. S.; Tzeng, Y. R.; Tseng, Y. L.; Chen, W. C.; Rwei, A.; Kuo, C. C. Super tough and spontaneous water-assisted autonomous self-healing elastomer for underwater wearable electronics. *Adv. Sci.*, **2021**, 8(21), 2102275.
- 11 Verdugo, P.; Santiago, D.; De la Flor, S.; Serra, À. A biobased epoxy vitrimer with dual relaxation mechanism: a promising material for renewable, reusable, and recyclable adhesives and composites. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12(15), 5965–5978.
- 12 Subramaniyan, S.; Najjarzadeh, N.; Vanga, S. R.; Liguori, A.; Syrén, P. O.; Hakkarainen, M. Designed for circularity: chemically recyclable and enzymatically degradable biorenewable Schiff base polyester-imines. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(8), 3451–3465.
- 13 Zavalishin, M. N.; Kiselev, A. N.; Gamov, G. A. Schiff bases derived from pyridoxal 5'-phosphate and 2-X-phenylamine (X = H, OH, SH): substituent effects on UV-Vis spectra and hydrolysis kinetics. *Molecules*, **2024**, 29(15), 3504.
- 14 Ou, M. Y.; Lian, R. C.; Li, R. J.; Cui, J. H.; Guan, H. C.; Zhu, J. H.; Liu, L.; Jiao, C. M.; Chen, X. L. Facile strategy of preparing excellently thermal-insulating and fire-safe building materials based on an aromatic Schiff base dicarboxylic acid without additional flame retardants. *J. Build. Eng.*, **2023**, 78, 107572.
- 15 Cunha Almeida, T.; Gonzaga Ribeiro, L. H.; Ferreira dos Santos, L. B.; da Silva, C. M.; Tupinambá Branquinho, R.; de Lana, M.; Ramos Gadelha, F.; de Fátima, Â. Synthesis, *in vitro* and *in vivo* anti-trypanosoma cruzi and toxicological activities of nitroaromatic Schiff bases. *Biomed. Pharmacother.*, **2018**, 108, 1703–1711.
- 16 Şek, D.; Siwy, M.; Małeck, J. G.; Kotowicz, S.; Golba, S.; Nowak, E. M.; Sanetra, J.; Schab-Balcerzak, E. Polycyclic aromatic hydrocarbons connected with Schiff base linkers: experimental and theoretical photophysical characterization and electrochemical properties. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2017**, 175, 168–176.
- 17 Li, L.; Zhou, P. F.; Wen, J. L.; Sun, P. L.; Guo, Z. X. Dispersion of single-walled carbon nanotubes

- by aromatic cyclic schiff bases *via* non-covalent interactions. *Molecules*, **2024**, 29(13), 3179.
- 18 Lei, Z. Q.; Xie, P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Catalyst-free dynamic exchange of aromatic Schiff base bonds and its application to self-healing and remolding of crosslinked polymers. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(39), 19662–19668.
- 19 Wei, Z. W.; Lü, X. F.; Wang, W.; Mele, G.; Jiang, Z. Y. Excellent removal performance of 4,4'-biphenyldicarboxaldehyde *m*-phenylenediamine Schiff base magnetic polymer towards phenanthrene and 9-phenanthrol: experimental, modeling and DFT calculations studies. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 441, 129920.
- 20 Ding, X. M.; Chen, L.; Xu, Y. J.; Shi, X. H.; Luo, X.; Song, X.; Wang, Y. Z. Robust epoxy vitrimer with simultaneous ultrahigh impact property, fire safety, and multipath recyclability *via* rigid-flexible imine networks. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(39), 14445–14456.
- 21 Wu, J. N.; Chen, L.; Fu, T.; Zhao, H. B.; Guo, D. M.; Wang, X. L.; Wang, Y. Z. New application for aromatic Schiff base: high efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 336, 622–632.
- 22 Zhao, P. P.; Lu, P.; Zhao, Z. Y.; Chen, S. W.; Li, X. Y.; Deng, C.; Wang, Y. Z. Aromatic Schiff base-based polymeric phase change materials for safe, leak-free, and efficient thermal energy management. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 437, 135461.
- 23 Gan, J. Y.; Zhou, J.; Xu, Y. S.; Zhang, T.; Zhang, X. M. Flame-retardant and antibacterial waterborne polyurethane composites based on a Cu(II)-phytate-aromatic schiff base complex. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(16), 9974–9985.
- 24 Zheng, G. Q.; Wu, J. N.; Zhang, L.; Zhang, Q.; Chen, L.; Wang, X. L.; Zhao, H. B.; Liu, B. W.; Wang, Y. Z. Tailoring cross-linking temperature *via* hydrogen bonding and steric hindrance towards high-performance fire-safe polymer. *Polymer*, **2024**, 298, 126908.
- 25 Ortiz-Sánchez, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M. Theoretical study on the excited-state intramolecular proton transfer in the aromatic Schiff base salicylidene methylamine: an electronic structure and quantum dynamical approach. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110(14), 4649–4656.
- 26 Balcar, H.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Zedník, J.; Blechta, V. New polyacetylenes with aromatic Schiff's base pendant groups by polymerization of benzylidene-ring-substituted *N*-benzylidene-4-ethynylanilines with Rh-based catalysts. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200(12), 2591–2596.
- 27 Khurshid, A.; Saeed, A.; Erben, M. F.; Hökelek, T.; Jabeen, E. DFT guided substitution effect on azomethine reactive center in newly synthesized Schiff base aromatic scaffolds; syntheses, characterization, single crystal XRD, Hirshfeld surface and crystal void analyses. *J. Mol. Struct.*, **2023**, 1273, 134215.
- 28 Ziółek, M.; Sobczak, I. Photochromism and hydrolysis of aromatic Schiff base *N*, *N'*-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine (BSP) studied in heterogeneous environments. *J. Incl Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2009**, 63(3), 211–218.
- 29 Verma, C.; Quraishi, M. A. Recent progresses in Schiff bases as aqueous phase corrosion inhibitors: design and applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 446, 214105.
- 30 Vardhan, H.; Mehta, A.; Nath, I.; Verpoort, F. Dynamic imine chemistry in metal-organic polyhedra. *RSC Adv.*, **2015**, 5(82), 67011–67030.
- 31 Burland, M. C.; Meyer, T. Y.; Baik, M. H. Proton as the simplest of all catalysts for 2 + 2 cycloadditions: DFT study of acid-catalyzed imine metathesis. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69(19), 6173–6184.
- 32 Xu, X. W.; Ma, S. Q.; Wu, J. H.; Yang, J. T.; Wang, B. B.; Wang, S.; Li, Q.; Feng, J.; You, S. S.; Zhu, J. High-performance, command-degradable, antibacterial Schiff base epoxy thermosets: synthesis and properties. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(25), 15420–15431.
- 33 Fan, W. H.; Jin, Y.; Shi, L. J.; Zhou, R.; Du, W. N. Developing visible-light-induced dynamic aromatic Schiff base bonds for room-temperature self-healable and reprocessable waterborne polyurethanes with high mechanical properties. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(14), 6757–6767.
- 34 Xin, X.; Shi, W.; Zhao, Y.; Zhao, G. J.; Li, Y. Q. Effectively regulation of the ESIPT process *via* ring-annulation modification for Schiff base derivatives: a theoretical study. *Dyes Pigm.*, **2024**, 224, 112020.
- 35 Liu, X. Q.; Zhou, J. H.; Zheng, J. Visible light-induced self-healing fluorinated polyurethane-acrylate containing aromatic Schiff base. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2024**, 703, 135352.
- 36 Sasikala, H.; Meganathan, M. K.; Ramalingam, S. Self-healing aroma-Schiff base functionalized polyurethane for scratch resistant flexible fabrics. *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 207, 109431.
- 37 Kianfar, M.; Seyed Dorraji, M. S.; Rasoulifard, M. H.; Rahimi, A.; Rahmani, S. Synthesis and application of aromatic Schiff base waterborne polyurethane as visible-light triggered self-healing polymer and anticorrosion

- coating using h-BN/GO/NiO nano-composite. *Polym. Test.*, **2024**, 141, 108649.
- 38 Tan, P. Y.; Zhao, X. T.; Zhang, Z. S.; Wei, W. J.; Zhou, J. H.; Shao, Y. Q.; Ma, X. J.; Wei, S. Y.; Gao, Z. H.; Han, S. Y. A highly effective self-healing waterborne polyurethane vitrimer containing conjugated schiff base bonds driven by photothermal. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(15), 8977–8988.
- 39 Shao, Y. Q.; Zhu, H. X.; Chen, K.; Jin, T. Y.; Wang, Z. W.; Luo, Z. X.; Wang, J. H.; Sun, H. Y.; Wei, S. Y.; Gao, Z. H. Castor oil-based epoxy vitrimer based on dual dynamic network with intrinsic photothermal self-healing capability. *Polymers*, **2025**, 17(7), 897.
- 40 Chen, P. C.; Ding, Y.; Wang, Y. Q.; Zhao, H. Z.; Li, P. C.; Liu, Y. T.; Gao, C. H. Functional bio-based vitrimer with excellent healing and recyclability based on conjugated deflection self-toughening. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 474, 145680.
- 41 Wang, B. C.; Dou, S. H.; Wang, S.; Wang, Y.; Zhang, S. F.; Lin, X. P.; Ji, C. F.; Dong, L. Molecular mechanism of saturated aldehyde oxidation: a DFT insight into volatiles forming from decanal thermal oxidation. *Food Chem.*, **2024**, 454, 139751.
- 42 Gao, P.; Zheng, H. R.; Guan, R.; Lu, Y.; Tao, L. X.; Wang, X. F.; Yin, J. Dynamic non-covalent interactions incorporated reprocessable waterborne polyurethane with visible light activated self-healing, antibacterial, anti-fouling, and strain sensor performances. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(43), 2507745.
- 43 Yu, P.; Wang, H. Y.; You, C. Y.; Jia, Z. C.; Huang, Q. R.; Wang, Y.; Qu, Y. P.; Dong, X. Y.; Li, R. G.; Xin, Y. M.; He, H. F.; Li, T.; Yu, B. Reversible Schiff-base chemistry enables thermosetting smart composites with versatile properties. *Compos. Commun.*, **2024**, 52, 102153.
- 44 Liang, T. X.; Cai, J. N.; Liu, S. M.; Lai, H. L.; Zhao, J. Q. Chain extension and synergistic flame-retardant effect of aromatic Schiff base diepoxide on polyamide 6/aluminum diethylphosphinate composites. *Materials*, **2019**, 12(14), 2217.
- 45 Obradović, R.; Joksimović, N.; Janković, N.; Kosanić, M.; Matić, J.; Milović, E.; Bogdanović, G. A.; Petronijević, J. Discovery of Schiff bases as potent antibacterial and antifungal agents. *New J. Chem.*, **2024**, 48(40), 17492–17499.
- 46 Alam, M.; Alandis, N. M.; Shaik, M. R.; Khan, S.; Alomar, S. Y. Synthesis, spectroscopic and biological activities of aromatic Schiff base. *Asian J. Chem.*, **2014**, 26(21), 7377–7380.
- 47 Kumar, D.; Chadda, S.; Sharma, J.; Surain, P. Syntheses, spectral characterization, and antimicrobial studies on the coordination compounds of metal ions with Schiff base containing both aliphatic and aromatic hydrazide moieties. *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2013**, 2013, 981764.
- 48 Palke, D. G.; Narwade, S. C.; Kathwate, S. H. Synthesis, characterization and biological studies of transition metal complexes of dehydroacetic acid Schiff bases derived from 3-aminomethyl pyridine. *J. Mol. Struct.*, **2025**, 1322, 140335.
- 49 Gul, R.; Munir, W.; Saleh, E. A. M.; Shujah, S.; Sirajuddin, M.; Tabassum, S.; Rehman, K. U.; Khan, D.; Al-Saedi, S. I.; Abdelrahman, E. A. Ferrocene based Schiff bases and their complexes: synthesis, characterization and biological evaluation. *J. Organomet. Chem.*, **2024**, 1003, 122944.
- 50 Rani, S.; Lal, S.; Arora, S.; Jagdeva, G.; Kumar, S. Schiff base of O-carboxymethyl chitosan and its complexes with transition metal ions: syntheses, structural, antimicrobial and thermal studies. *Iran. Polym. J.*, **2022**, 31(9), 1093–1105.
- 51 Yin, X. Q.; Chen, J. H.; Yuan, W.; Lin, Q.; Ji, L.; Liu, F. Preparation and antibacterial activity of Schiff bases from O-carboxymethyl chitosan and para-substituted benzaldehydes. *Polym. Bull.*, **2012**, 68(5), 1215–1226.
- 52 Chen, L.; Li, B. D.; Liu, D. B. Schiff base complex coated Fe₃O₄ nanoparticles: a highly recyclable nanocatalyst for selective oxidation of alkyl aromatics. *Catal. Lett.*, **2014**, 144(6), 1053–1061.
- 53 Taha, A. B.; Hashmi, A. A. Synthesis, characterization, catalytic activity of Schiff base Cu-complex and Ni-complex for aromatic nitro compounds and methyl orange reduction. *Next Mater.*, **2025**, 8, 100649.
- 54 Boukachabia, M.; Aribi-Zouiouche, L.; Riant, O. Synthesis and evaluation of hemisalen type ligands based on chiral diamine and their use with ruthenium (II) as water-soluble catalysts for the ATH of aromatic ketones. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 868, 95–101.
- 55 Islam, M.; Mondal, P.; Mukherjee, S.; Mobarak, M.; Roy, A. S.; Mondal, S.; Sarkar, S. Efficient liquid phase oxidation of olefins and aromatic alcohol catalyzed by reusable polymer anchored Schiff base complexes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2010**, 85(4), 460–470.
- 56 Hasan, K.; Joseph, R. G.; Patole, S. P.; Al-Qawasmeh, R. A. Development of magnetic Fe₃O₄-chitosan immobilized Cu(II) Schiff base catalyst: an efficient and reusable catalyst for microwave assisted one-pot synthesis of propargylamines via A3 coupling. *Catal. Commun.*, **2023**, 174, 106588.