

甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚物的合成及 与钴卟啉复合物的氧结合性能*

申屠宝卿¹ 翁志学^{1**} 西出宏之²

(¹ 浙江大学化工系 杭州 310027)(² 早稻田大学应用化学系 日本东京 169-8555)

摘 要 研究了甲基丙烯酸八氟戊酯单体及其与乙烯基咪唑共聚物的合成与表征,以及该共聚物与氧载体钴卟啉配位复合物的氧结合性能.共聚物分子量和乙烯基咪唑含量分别由 GPC 和元素分析方法测定,结果为 5.0×10^4 和 25 mol %.共聚物中的咪唑基与钴卟啉在溶液中配位,复合物具有快速、可逆的氧结合特性.溶剂对复合物的氧结合性能影响较大,复合物在四氢呋喃中的氧结合亲和力大于在 *N,N*-二甲基甲酰胺中的亲和力.

关键词 甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚物,合成,钴卟啉,复合物,氧气结合

氮和氧是重要的通用化学品^[1],一般多孔材料支撑复合膜和致密膜分离氧和氮的选择性或透过性较差,在膜中加入能识别氧分子的载体后,可以改善膜的分性能^[2-4].

金属卟啉是有效的氧载体,高聚物与钴卟啉配位后可制成氧选择性膜^[5-8],膜中钴卟啉与氧形成络合物,氧的输送速率和分离因子都有较大提高.这种膜可用来分离空气中的氧和氮,应用前景佳.

固定在膜中的钴卟啉选择性地促进输送氧,透过系数通常在 $10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.研究发现基体聚合物对氧促进输送膜的性能有很大的影响^[6,9].含氟聚合物具有独特的性能,如高的气体溶解性、优异的热和化学稳定性、憎水性等^[10,11].本文研究了甲基丙烯酸八氟戊酯单体,及与 1-乙烯基咪唑共聚物的合成和表征,共聚物与钴卟啉复合物在不同溶剂中与氧的结合性能.

1 实验部分

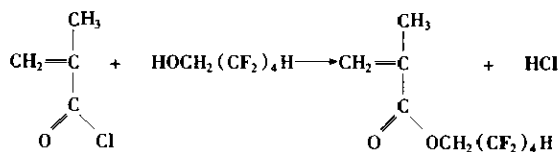
1.1 实验试剂

2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇(东京化成工业株式会社),减压精馏,收集沸点为 54℃(2.67 kPa)馏分.甲基丙烯酰氯(东京化成工业株式会社),减压精馏,收集沸点为 58.4℃(21 kPa)馏分.1-乙烯基咪唑(东京化成工业株式会社),减压精

馏,收集沸点为 53.5℃(666 Pa)馏分.

1.2 甲基丙烯酸八氟戊酯单体的合成

在带有电磁搅拌的三颈瓶中加入精制的八氟-1-戊醇、溶剂乙醚和三乙胺.在 0~5℃的冰水浴中,缓慢地加入甲基丙烯酰氯,反应一定时间得到粗产品.经过滤、洗涤、脱水、浓缩、减压蒸馏收集 47℃(533 Pa)馏分,得到甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯(FMA)单体.以八氟-1-戊醇计算,合成 FMA 的产率为 64%.反应式如下所示:

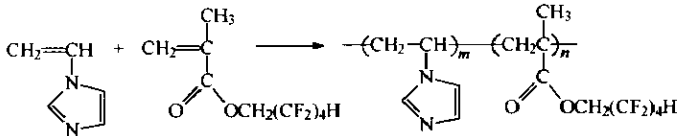


1.3 甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚物的合成

在带有搅拌桨的三颈瓶中加入溶剂四氢呋喃(THF)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),然后加入单体 1-乙烯基咪唑(VIm)和甲基丙烯酸八氟戊酯(FMA),通氮气 1 h 后,加入引发剂 AIBN,在 70℃下自由基聚合 2.5 h,得到甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚物(FIm).反应产物在己烷/水的混合溶剂中沉淀,沉淀物用四氢呋喃溶解后再用甲醇/水混合溶剂沉淀,真空干燥得到白色粉状产物.

反应式如下所示:

* 2001-11-02 收稿,2002-01-30 修稿;** 通讯联系人



1.4 钴卟啉(CoP)的合成

间 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四(邻-三甲基乙酰胺苯基)钴卟啉(CoP)按文献[8]方法合成.

1.5 共聚物(FIm)与钴卟啉(CoP)复合物的制备

FIm 共聚物(0.03 g, 咪唑残基 30 μmol)的 DMF 或 THF 溶液在氮气气氛中与 CoP(3 mg, 2.8 μmol)混合,使共聚物的咪唑残基与 CoP 的第五配位点复合(图 1).

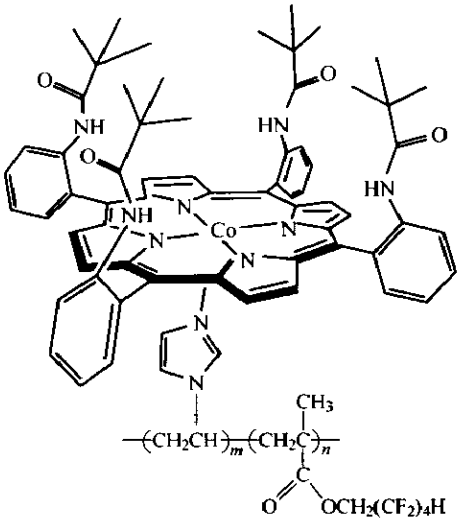


Fig. 1 Picket-fence cobaltporphyrin combined with the poly(vinylimidazole-co-fluoropentyl methacrylate)

1.6 单体及共聚物的测试

单体的质谱和红外光谱分别采用岛津公司的 GCMS-QP5050 和 JASCO 公司的 FT/IR-410 测定. 共聚物的分子量及乙烯基咪唑含量由 GPC (TOSOH LS-8000) 和元素分析仪 (Perkin Elmer, PE240011)测定. FIm 共聚物及与钴卟啉复合物的玻璃化转变温度 (T_g) 由差示扫描量热法测定 (Seiko, DSC 5200), 升温速度 5 K/min.

1.7 高聚物-钴卟啉复合物的氧结合性能

用 UV-可见光吸收光谱 (Shimadzu Model UV-2100)测定共聚物-钴卟啉复合物的氧结合平衡常数和热力学参数. 氧结合的速率常数用脉冲激光闪射光谱仪 (Unisoku TSP-601)测定. 检测的波长为 413 和 428 nm^[9], 分别与 CoP 氧脱离和结合的最大波长相对应.

2 结果与讨论

2.1 甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚物的表征

合成的单体在 1230 ~ 1060、1640、1735 和 2960 cm^{-1} 处有明显的红外吸收峰. 1230 ~ 1060 cm^{-1} 处的峰是 C—F 的伸展振动吸收峰; 1640 cm^{-1} 处的峰是 C=C 的伸展振动吸收峰; 1735 cm^{-1} 处的峰是酯基中 C=O 的伸展振动吸收峰; 2960 cm^{-1} 处的峰是 C—H 的伸展振动吸收峰.

质谱显示在质量为 300 处有一个峰, 而 FMA 的分子量为 300.2. 以上结果表明合成的单体是甲基丙烯酸八氟戊酯. FMA 和 VIm 单体的特征值列于表 1.

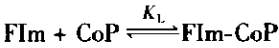
Table 1 Characteristics of FMA and VIm monomers

Monomer	Formula weight	Boiling point(°C)	Density(g/cm ³)
FMA	300.2	45(0.4 kPa)	
VIm	94.12	78 ~ 79(1.73 kPa)	1.039

合成得到的甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚物为白色粉末, 可溶解于 DMF、THF 等溶剂. 共聚物的产率为 66%. 共聚物分子量由 GPC 方法测定, 数均分子量为 5.0×10^4 , 分子量分布指数 2.5. 乙烯基咪唑含量由元素分析测定, 其中碳、氢和氮元素的重量百分数分别为 40.31%、2.86% 和 2.78%, 从而计算出共聚物中乙烯基咪唑含量为 25 mol%. FIm 的玻璃化温度 (T_g) 由 DSC 方法测定, 为 47°C.

2.2 CoP 与高分子配位体 FIm 的络合

CoP 的第五配位点在溶液中与 FIm 中过量的咪唑基络合 (如图 1 所示), CoP 与 FIm 配位络合常数 (K_L) 用光谱滴定的方法测定并计算. 配位前 CoP 的 UV-可见光谱最大吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm}$, 当加入高聚物配位体后最大吸收峰为 $\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm}$, 表明 CoP 形成了五配位体. 即使加入过量的高聚物配位体, 也无肩峰生成, 表明无 CoP 的六配位体生成.



式中, $K_L = 1.3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}$, 较大, 表明在过量咪唑基存在下, CoP 能与高分子配位体 FIm 络合形成

复合物。

2.3 CoP 复合物的可逆氧结合性能

CoP 与 FIm 共聚物中的咪唑基配位,产生均一分散的活性 CoP. CoP 与 FIm 复合后的溶液红色透明,在氧气气氛中钴卟啉与氧可逆结合,溶液从无氧状态下的深红色变为氧气气氛中的鲜红色. 颜色变化可作为钴卟啉复合物结合氧的探针,用 UV-可见光谱测量. CoP 无氧状态(Deoxy)的 UV-可见光谱特征吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, CoP 结合氧(Oxy)特征吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$,并随氧气分压变化在 $\lambda = 539 \text{ nm}$ 处有等吸光点(如图 2 所示). 光谱变化归因于 CoP 快速、可逆地与氧结合. CoP 复合物氧响应行为可用 548 nm 处氧结合峰检测. CoP 氧结合平衡曲线服从 Langmuir 行为(图 3),氧结合亲和力 p_{50} (一半的 CoP 结合氧时的氧气分压)在四氢呋喃溶剂中为 14.7 kPa,而在 DMF 溶剂中为 0.1 MPa.

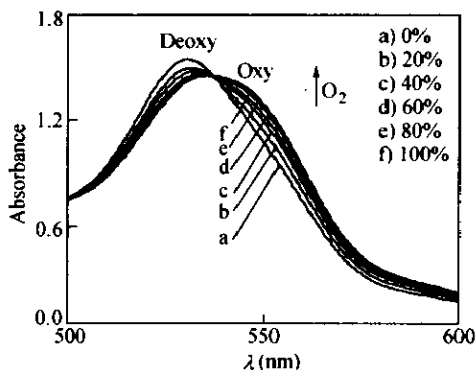


Fig. 2 UV-Visible absorption spectral change of CoP-FIm complex in DMF solution (15 °C, 1 atmosphere) with oxygen percentage from 0 to 100%

因为 FIm 有限的溶解性,CoP-FIm 复合物在溶液中的氧结合实验用 DMF 和 THF 作为溶剂. CoP 复合物在 THF 中的氧结合亲和力(较低的

p_{50})大于 DMF 溶液中的亲和力. 在 DMF 溶液中, DMF 分子中的氮与 CoP 的第六配位点(氧结合点)有弱的配位或溶剂化,氧与钴卟啉结合前必须先排除 DMF,从而降低了 CoP 与氧气结合的亲和力. 另一方面,在 THF 中 CoP 复合物在氧结合前, CoP 的第六配位点无溶剂配位,空的第六配位点可迅速、可逆地与氧结合.

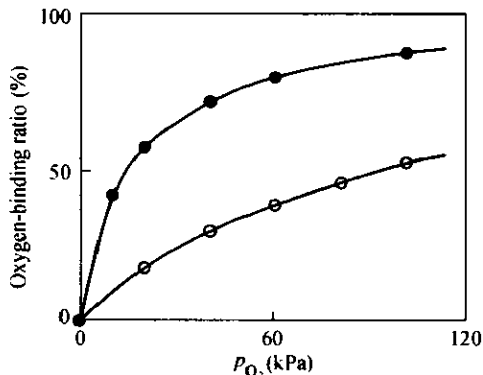
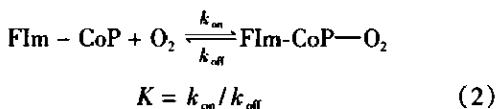


Fig. 3 Oxygen-binding equilibrium curves of the CoP-FIm complex in the solution (●) THF (25 °C) and (○) DMF (15 °C)



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K \tag{3}$$

CoP 复合物与氧结合反应的熵和焓(ΔS 和 ΔH)的变化可根据热力学公式(式 3),测定不同温度下 CoP 复合物与氧结合反应的平衡常数 K , 然后回归计算得到,结果列于表 2 中. CoP 与氧结合或氧加成物的形成是一个放热过程(负的 ΔH), CoP 在不同溶剂中与氧结合的 ΔH 几乎相同. CoP 在 THF 中与氧结合的 ΔS 值较小(负值),这是由于相对于 DMF 溶液,CoP 在 THF 溶液中有更高的氧结合亲和力.

Table 2 Oxygen-binding affinity, enthalpy and entropy change, and rate constants for the CoP-FIm complex in solution

Solvent	Temp (°C)	p_{50} (kPa)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (eu)	$10^{-6} k_{\text{on}}$ (mol ⁻¹ s ⁻¹)	$10^{-4} k_{\text{off}}$ (s ⁻¹)
DMF	15	100	-46.0	-40	0.19	0.021
THF	25	14.7	-50.2	-24	-	-

氧与 CoP 结合和脱离的速率常数用脉冲激光闪射光谱仪测定. 检测的波长为 413 和 428 nm, 分别与 CoP 氧脱离和结合的最大波长相对应. 氧与 CoP 结合与脱离的速率常数(k_{on} 和 k_{off})用氧气结

合的光谱时间过程,拟一级动力学式计算,结果列于表 2. k_{on} 和 k_{off} 值很大,表明氧与 CoP 的结合和脱离迅速、可逆反应速度快.

复合物。

2.3 CoP 复合物的可逆氧结合性能

CoP 与 FIm 共聚物中的咪唑基配位,产生均一分散的活性 CoP. CoP 与 FIm 复合后的溶液红色透明,在氧气气氛中钴卟啉与氧可逆结合,溶液从无氧状态下的深红色变为氧气气氛中的鲜红色. 颜色变化可作为钴卟啉复合物结合氧的探针,用 UV-可见光谱测量. CoP 无氧状态(Deoxy)的 UV-可见光谱特征吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, CoP 结合氧(Oxy)特征吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$,并随氧气分压变化在 $\lambda = 539 \text{ nm}$ 处有等吸光点(如图 2 所示). 光谱变化归因于 CoP 快速、可逆地与氧结合. CoP 复合物氧响应行为可用 548 nm 处氧结合峰检测. CoP 氧结合平衡曲线服从 Langmuir 行为(图 3),氧结合亲和力 p_{50} (一半的 CoP 结合氧时的氧气分压)在四氢呋喃溶剂中为 14.7 kPa,而在 DMF 溶剂中为 0.1 MPa.

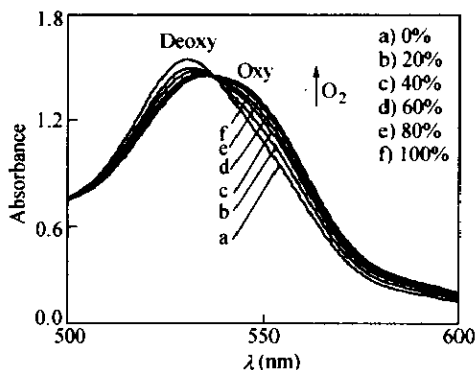


Fig. 2 UV-Visible absorption spectral change of CoP-FIm complex in DMF solution (15 °C, 1 atmosphere) with oxygen percentage from 0 to 100%

因为 FIm 有限的溶解性,CoP-FIm 复合物在溶液中的氧结合实验用 DMF 和 THF 作为溶剂. CoP 复合物在 THF 中的氧结合亲和力(较低的

p_{50})大于 DMF 溶液中的亲和力. 在 DMF 溶液中, DMF 分子中的氮与 CoP 的第六配位点(氧结合点)有弱的配位或溶剂化,氧与钴卟啉结合前必须先排除 DMF,从而降低了 CoP 与氧气结合的亲和力. 另一方面,在 THF 中 CoP 复合物在氧结合前, CoP 的第六配位点无溶剂配位,空的第六配位点可迅速、可逆地与氧结合.

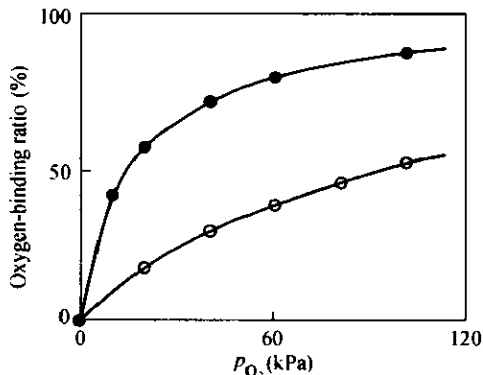
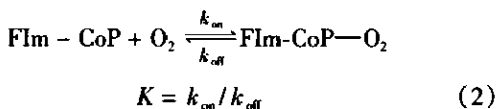


Fig. 3 Oxygen-binding equilibrium curves of the CoP-FIm complex in the solution (●) THF (25 °C) and (○) DMF (15 °C)



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K \tag{3}$$

CoP 复合物与氧结合反应的熵和焓(ΔS 和 ΔH)的变化可根据热力学公式(式 3),测定不同温度下 CoP 复合物与氧结合反应的平衡常数 K , 然后回归计算得到,结果列于表 2 中. CoP 与氧结合或氧加成物的形成是一个放热过程(负的 ΔH), CoP 在不同溶剂中与氧结合的 ΔH 几乎相同. CoP 在 THF 中与氧结合的 ΔS 值较小(负值),这是由于相对于 DMF 溶液,CoP 在 THF 溶液中有更高的氧结合亲和力.

Table 2 Oxygen-binding affinity, enthalpy and entropy change, and rate constants for the CoP-FIm complex in solution

Solvent	Temp (°C)	p_{50} (kPa)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (eu)	$10^{-6} k_{\text{on}}$ (mol ⁻¹ s ⁻¹)	$10^{-4} k_{\text{off}}$ (s ⁻¹)
DMF	15	100	-46.0	-40	0.19	0.021
THF	25	14.7	-50.2	-24	-	-

氧与 CoP 结合和脱离的速率常数用脉冲激光闪射光谱仪测定. 检测的波长为 413 和 428 nm, 分别与 CoP 氧脱离和结合的最大波长相对应. 氧与 CoP 结合与脱离的速率常数(k_{on} 和 k_{off})用氧气结

合的光谱时间过程,拟一级动力学式计算,结果列于表 2. k_{on} 和 k_{off} 值很大,表明氧与 CoP 的结合和脱离迅速、可逆反应速度快.

REFERENCES

- 1 Way J D, Noble R D. Membrane Handbook. Sirkar K K, Ho W S Ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993. 833 ~ 866
- 2 Nishide H, Tsuchida E. Polymer for Gas Separation. Toshima N Ed. New York: VCH Publishers, 1992. 183 ~ 219
- 3 Nishide H, Tsuchida E. Macromolecules-Metal Complexes. Ciardelli F, Tsuchida E, Woehle D Ed. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 175 ~ 190
- 4 Nishide H, Chen X S, Tsuchida E. Functional Monomers and Polymers. Takemoto K, Ottenbrite R M, Kamachi M Ed. New York: Marcel Dekker, 1997. 173 ~ 207
- 5 Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E. Macromolecules, 1987, 20: 417 ~ 422
- 6 Nishide H, Tsukahara Y, Tsuchida E. J Phys Chem, 1998, B102: 8766 ~ 8770
- 7 Nishide H, Suzuki T, Nakagawa R, Tsuchida E. J Am Chem Soc, 1994, 116: 4503 ~ 4504
- 8 Collman J P, Gagne R R, Reed C A, Halbert T R, Lang G, Robinson W T. J Am Chem Soc, 1975, 97: 1427 ~ 1439
- 9 Nishide H, Kawakami H, Suzuki T, Azechi Y, Soejima Y, Tsuchida E. Macromolecules, 1991, 24: 6306 ~ 6309
- 10 Lynn M M, Worm A T. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol 7. Koroschwitz J I Ed. New York: John Willy, 1987. 256 ~ 269
- 11 Kita H, Shigekuni M, Kawafune I, Okamoto K. Polymer Bulletin, 1989, 21: 371 ~ 376

SYNTHESIS OF POLY(VINYLMIDAZOLE-*co*-FLUOROPENTYL METHACRYLATE) AND OXYGEN-BINDING PROPERTIES OF ITS COMPLEX WITH COBALTPORPHYRIN

SHENTU Baoqing¹, WENG Zhixue¹, NISHIDE Hiroyuki²

(¹ Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Department of Applied Chemistry, Waseda University, Tokyo 169-8555 Japan)

Abstract Synthesis and characteristics of poly(fluoropentyl methacrylate-*co*-vinylimidazole) (FIm), and oxygen-binding properties of its complex with meso- $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -tetrakis(*o*-pivalamidophenyl)porphyrinato cobalt(II) (CoP) were studied. FIm was prepared by radical copolymerization of octafluoropentyl methacrylate with 1-vinylimidazole using azobis(isobutyronitrile) as the initiator. The vinylimidazole content and molecular weight of the FIm copolymer were determined to be 25 mol % and 5.0×10^4 by elemental analysis and GPC, respectively. FIm and CoP in solution were mixed to complex the imidazolyl residue of the copolymer with the fifth coordination site of CoP under nitrogen atmosphere to yield both an active and homogenous dispersed CoP for oxygen-binding. Oxygen-binding to the CoP-FIm complex was measured spectroscopically with a UV spectrophotometer. The CoP-FIm complex displayed a reversible change in the visible absorption spectrum from the deoxy form to the oxy or oxygen-binding one with an isosbestic point, in response to the partial oxygen pressure of the atmosphere. The oxygen-binding equilibrium curves obeyed a Langmuir isotherm, to give the oxygen-binding affinity p_{50} (oxygen partial pressure at which half of the CoP binds with oxygen). Solvent has great effect on the oxygen-binding properties of the complex. The oxygen-binding affinity of the CoP-FIm complex in tetrahydrofuran was larger than that in *N, N*-dimethyl formamide solution. It is assumed that a *N, N*-dimethyl formamide molecule weakly coordinated to the sixth site (oxygen-binding site) of CoP to reduce the oxygen-binding affinity. On the other hand, the oxygen-binding site of the CoP complex could be maintained vacant in tetrahydrofuran before the oxygen-binding. The binding and dissociation rate constants of oxygen to and from the CoP (k_{on} and k_{off} , respectively) for the CoP-FIm solution were large, which indicates a very rapid and reversible oxygen-binding by CoP.

Key words Poly(vinylimidazole-*co*-fluoropentyl methacrylate), Synthesis, Complex, Cobaltporphyrin, Oxygen-binding