

钴卟啉的不可逆氧化及含氟聚合物对钴卟啉 复合膜氧络合寿命的影响*

申屠宝卿¹ 翁志学¹ 西出宏之²

(¹ 浙江大学化学工程系 杭州 310027) (² 早稻田大学应用化学系 东京 169-8555 日本)

摘 要 研究了甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚合物(PFIIm)与5,10,15,20-四(邻-三甲基乙酰胺苯基)钴卟啉(TPPCo)复合膜的氧络合百分率随环境湿度和时间的变化,讨论了钴卟啉不可逆氧化的机理、动力学,及钴卟啉与氧络合的寿命.空气中的水分子进攻与氧络合的钴卟啉,生成过氧化氢自由基和三价钴卟啉,是钴卟啉失去与氧络合能力的主要原因.发现 PFIIm 的憎水性可抑制由水分子引起的钴卟啉的不可逆氧化反应,可显著延长钴卟啉与氧络合的寿命,从而使含氟的 PFIIm-TPPCo 膜与氧络合的寿命要比甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚合物(POIm)与钴卟啉复合膜的寿命长.

关键词 钴卟啉, 甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚合物, 不可逆氧化, 寿命

钴卟啉是有效的氧载体,已经被用作氧吸收剂^[1,2]、光学氧气传感器^[3,4]和氧气选择性膜^[5-8].钴卟啉的第五配位点与共聚合物中的咪唑基配位后形成复合物,钴卟啉的第六配位点可与氧发生迅速、可逆的络合与解络合反应^[8].

在膜中加入能识别氧的载体,利用膜中载体的选择性促进输送,则可选择性地增加氧的输送速率,改善膜的分离性能,被认为是一种行之有效的从空气中分离氧和氮的方法^[9-11].

但在空气分离过程中,钴卟啉发生不可逆氧化反应,由二价钴变为三价钴,失去与氧的络合能力,从而影响膜的寿命^[12].

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^[13,14].最近,我们合成和表征了甲基丙烯酸八氟戊酯与1-乙烯基咪唑共聚合物(PFIIm),研究了PFIIm与钴卟啉复合物在不同溶剂中与氧的络合性能^[15].本文研究含氟聚合物对钴卟啉复合膜氧化过程和钴卟啉与氧络合寿命的影响,讨论钴卟啉的不可逆氧化机理、动力学.

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚合物(PFIIm)按文献[15]方法合成.共聚合物分子量及分

布由 GPC 测定,数均分子量为 5.0×10^4 ,分子量分布指数 2.5.共聚合物中乙烯基咪唑含量由元素分析法测定,为 25 mol%.PFIIm 的玻璃化温度(T_g)由 DSC 方法测定,为 47℃.甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚合物(POIm)重均分子量和乙烯基咪唑含量为 1.3×10^5 和 30 mol%.5,10,15,20-四(邻-三甲基乙酰胺苯基)钴卟啉(TPPCo)按文献[8]方法合成.

1.2 PFIIm-TPPCo 复合膜的制备

3 mL PFIIm(共聚合物 0.03 g,咪唑残基 30 μ mol)的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液在氮气气氛中与 TPPCo(3 mg, 2.8 μ mol)混合,使共聚合物中的咪唑基与 TPPCo 的第五配位点配位,然后把溶液浇注在 Thunberg 型石英槽壁上,真空干燥得到红色复合膜(10 wt% TPPCo 复合膜的玻璃化温度为 59℃),供 UV-可见光谱测量.

1.3 光谱测量

23℃下 TPPCo-PFIIm 膜分别存放在干燥的空气(硅胶做干燥剂,吸收水蒸汽,湿度 10%)、空气环境(湿度 50%)和水蒸汽气氛(湿度 95%)中,用 UV-可见光谱计(Shimadzu Model UV-2100)测量 PFIIm-TPPCo 复合膜在无氧和与氧络合状态的 UV 可见光谱随时间的变化.

1.4 其它测量

膜对超纯水的接触角(θ)用 Erma 接触角测

* 2002-04-01 收稿,2002-06-01 修稿

定仪测定.

2 结果与讨论

2.1 TPPCo 复合膜与氧络合百分率随时间的变化

5,10,15,20-四(邻-三甲基乙酰胺苯基)钴卟啉(TPPCo)在卟啉平面一侧有四个三甲基乙酰胺苯基,为钴卟啉与氧络合提供了孔洞,而平面另一侧钴与乙烯基咪唑共聚物的咪唑残基配位,改善钴卟啉的氧络合亲和力^[15]. PFIIm-TPPCo 复合膜中钴卟啉的第五配位点与共聚物(PFIIm)中的咪唑基配位,空的第六配位点可迅速、可逆地与氧络合.

$$\text{FIIm-TPPCo} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{\text{off}}]{k_{\text{on}}} \text{FIIm-TPPCo-O}_2$$

$$K = k_{\text{on}}/k_{\text{off}} \quad (1)$$

PFIIm-TPPCo 复合膜红色透明,在氧气氛中 TPPCo 与氧可逆络合(如 1 式所示),从无氧状态下的深红色变为氧气氛中的鲜红色.颜色变化可作为钴卟啉复合膜络合氧的探针,用 UV-可见光谱测量. TPPCo 无氧状态的 UV-可见光谱特征吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, TPPCo 与氧络合后的特征吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$,并随氧气分压变化在 $\lambda = 538 \text{ nm}$ 处有等吸光点.光谱变化归因于膜中 TPPCo 快速、可逆地与氧络合.

但在空气分离过程中,钴卟啉会发生不可逆氧化反应,生成的三价钴没有氧气络合能力,膜中活性钴卟啉复合物逐渐减少,该过程可用 UV-可见光谱中 $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ (TPPCo 与氧的络合峰)处的吸收光谱检测(图 1).随钴卟啉的不断氧化,548 nm 处 TPPCo 与氧的络合峰不断减弱.

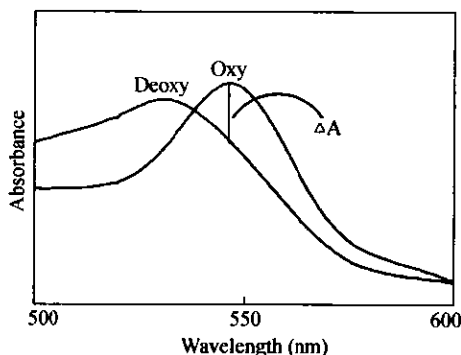


Fig. 1 UV-Visible absorption spectra of the deoxy and oxy state

UV-可见光谱仪测定 TPPCo 复合膜(TPPCo

10 wt%)的吸收光谱随时间的变化,即测定 TPPCo 与氧络合和未与氧络合时 548 nm 处的吸光度的差值 ΔA ,则可计算出活性钴卟啉的百分率 y :

$$y = \Delta A_t / \Delta A_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, ΔA_0 为 $t = 0$ 时 TPPCo 与氧络合和未与氧络合时吸光度的差值; ΔA_t 为 t 时 TPPCo 与氧络合和未与氧络合时吸光度的差值.

TPPCo-POIIm 膜存放在湿度为 50 % 的环境中,TPPCo-PFIIm 膜存放在温度 25℃,湿度分别为 10 %、50 % 和 95 % 的环境中,测定 TPPCo 复合膜在无氧和与氧络合状态时的 UV 可见光谱随时间的变化,从而计算出钴卟啉与氧络合百分率随时间的变化,即活性钴卟啉浓度的变化.复合膜中的 TPPCo 与氧络合百分率随时间的变化结果如图 2 所示.研究发现,钴卟啉的活性随时间的延长而下降,特别是不含氟的 TPPCo-POIIm 膜下降更快,另外随环境湿度的增加,膜的活性钴卟啉浓度下降速度加快.认为发生了不可逆的氧化反应,二价钴卟啉逐渐转变为三价钴卟啉,失去与氧络合能力.不可逆氧化反应影响钴卟啉与氧络合的能力,从而使膜中活性钴卟啉的浓度逐渐下降.

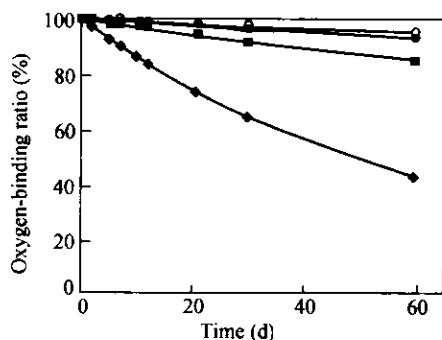


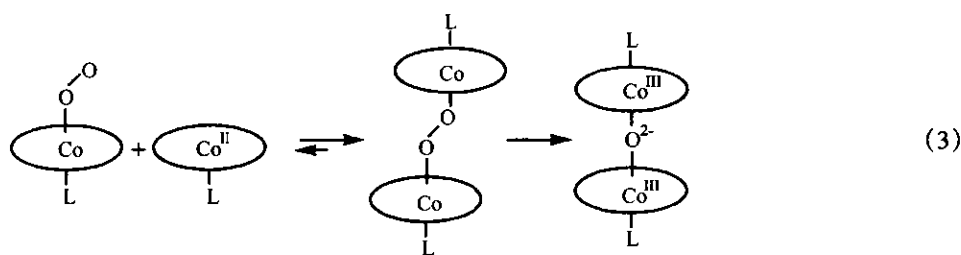
Fig. 2 Change of oxygen-binding ratio of TPPCo fixed in the polymer membranes with time at 25 °C
○ PFIIm-TPPCo 10% humidity; ● PFIIm-TPPCo 50% humidity; ■ PFIIm-TPPCo 95% humidity; ◆ POIIm-TPPCo 50% humidity

2.2 钴卟啉的氧化失活机理

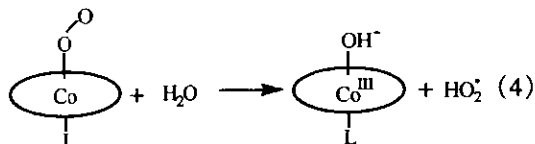
二价钴卟啉氧化转变为三价钴卟啉是不可逆的氧化反应,一般认为按以下三种方式进行^[9]:

(1) 与氧络合的钴卟啉和未与氧络合的二价钴卟啉配位,不可逆氧化为没有氧气络合能力的三价钴卟啉.

(2) 水分子进攻与氧络合的钴卟啉,生成过氧化氢自由基和三价的钴卟啉.

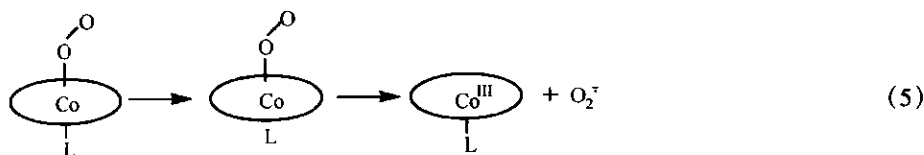


(3) 钴卟啉与轴配位子(L, 含咪唑基的有机化合物或聚合物)形成热力学稳定的复合物, 但它



们的瞬间解络合也会导致与氧络合的钴卟啉上的电子从钴向氧转移, 从而生成三价钴卟啉。

因为钴卟啉与聚合物配位形成固态膜, 认为钴卟啉以分子水平分散并固定在高分子链上, 限制了钴卟啉的运动, 不可逆反应(3)被抑制。在固态下, 钴卟啉与聚合物配位阻止了反应(5)的进



行。这些因素协同作用的结果显著地抑制了钴卟啉的不可逆氧化过程。在气体分离过程中, 水分子进攻与氧络合的钴卟啉复合物, 生成过氧化氢自由基和三价钴卟啉, 使之失去与氧络合的能力, 反应途径(4)是钴卟啉失活的主要原因, 从膜的活性钴卟啉浓度随环境湿度的变化结果也得到了证明。因此在固态膜中, 隔绝空气中的水蒸汽进入钴卟啉复合膜, 可大大延长膜中钴卟啉与氧的络合寿命。

2.3 含氟聚合物对 TPPCo 复合膜氧络合寿命的影响

根据反应(4),

$$-d[\text{Co}^{\text{II}}]/dt = k'[\text{Co}^{\text{II}}][\text{H}_2\text{O}] \quad (6)$$

其中 $[\text{Co}^{\text{II}}]$ 为二价钴卟啉的浓度, k' 为钴卟啉的失活速率常数。在一定湿度下, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{常数}$ 。令 $k = k'[\text{H}_2\text{O}]$,

$$\ln \frac{[\text{Co}^{\text{II}}]_0}{[\text{Co}^{\text{II}}]} = kt \quad (7)$$

$$\tau = \ln 2/k \quad (8)$$

其中 τ 为一半钴卟啉氧化失去与氧络合能力的时间。

根据式(7)和(8)计算出 TPPCo 复合物的半寿命 τ 和表观失活速率常数 k , 结果列于表 1 中。

由表 1 可以看出, TPPCo 与甲基丙烯酸辛酯-

Table 1 Half-life time (τ) of the TPPCo complex in the membranes at different humid atmospheres

Polymer-ligand	Humidity (%)	τ (day)	k (d^{-1})
PFIIm	10	835	8.30×10^{-4}
PFIIm	50	603	1.15×10^{-3}
PFIIm	95	256	2.71×10^{-3}
POIIm	50	48	1.44×10^{-2}

乙烯基咪唑共聚物 (POIIm) 复合膜的半寿命只有 48 天, 而同样条件下, 含氟的 PFIIm-TPPCo 膜中 TPPCo 与氧络合的寿命长, 可以达到 603 天, 寿命增加了约 13 倍。认为 TPPCo 在含氟聚合物复合膜中寿命长的原因是, 该复合膜具有优异的憎水性能, 水的溶解度低。PFIIm-TPPCo 膜对超纯水接触角为 91° , 而 POIIm-TPPCo 膜的接触角为 76° , 表明 PFIIm-TPPCo 膜的憎水性优于 POIIm-TPPCo 膜。PFIIm 共聚物的憎水性抑制了活性 TPPCo 由水分子引起的不可逆氧化反应, 显著延长了 TPPCo 复合膜的寿命。与甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物 (POIIm) 相比, 含氟的甲基丙烯酸八氟戊酯-乙烯基咪唑共聚物 (PFIIm) 中的咪唑基与钴卟啉配位后制膜, 可改善钴卟啉周围的环境, 降低膜中水的含量, 从而提高钴卟啉复合膜与氧络合的寿命。

TPPCo 稳定性的提高是含氟聚合物配位体固态膜的一大优势。

REFERENCES

- 1 Nishide H, Suzuki A, Tsuchida E. Bull Chem Soc Jpn, 1997, 70: 2317 ~ 2321
- 2 Ito F, Nishide H, Tsuchida E. Chem Lett, 1999: 1149 ~ 1150
- 3 Roosli S, Pretsch E, Morf W, Tsuchida E, Nishide H. Anal Chim Acta, 1997, 338: 119 ~ 125
- 4 Suzuki Y, Nishide H, Tsuchida E. Macromolecules, 2000, 33: 2530 ~ 2534
- 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, Tsuchida E. Polymer for Gas Separation. Toshima N, eds. New York: VCH Publishers, 1992. 183 ~ 219
- 10 Nishide H, Tsuchida E. Macromolecules-Metal Complexes. Ciardelli F, Tsuchida E, Woehle D, eds. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 175 ~ 195
- 11 Nishide H, Chen X S, Tsuchida E. Functional Monomers and Polymers. Takemoto K, Ottenbrite R M, Kamachi M, eds. New York: Marcel Dekker, 1997. 173 ~ 207
- 12 Nishide H, Kawakami H, Sasame Y, Ishiwata K, Tsuchida E. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30: 77 ~ 82
- 13 Lynn M M, Worm A T. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Koroschwitz J I, eds. New York: John Wiley, 1987, Vol 7, 256 ~ 269
- 14 Kita H, Shigekuni M, Kawafune I, Okamoto K. Polymer Bulletin, 1989, 21: 371 ~ 376
- 15 Shentu Baoqing(申屠宝卿), Weng Zhixue(翁志学), Nishide Hiroyuki(西出宏之). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5): 636 ~ 639

IRREVERSIBLE OXIDATION OF PORPHYRINATO COBALT(II)(TPPCo) AND THE EFFECT OF FLUORINE-CONTAINING POLYMERS ON THE LIFETIME OF TPPCo COMPLEX MEMBRANES

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 The oxidizing process and the oxygen-binding lifetime of 5, 10, 15, 20-tetra (*o*-pivalamidophenyl)-porphyrinato cobalt(II) (TPPCo) complexed with poly(vinylimidazole-*co*-fluoropentyl methacrylate) (PFIm) were studied, and the mechanism and dynamics of irreversible oxidation of TPPCo were discussed. The TPPCo displayed a reversible change in the UV-visible absorption spectrum from the deoxy form ($\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$) to the oxygen-binding one ($\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$) with an isosbestic point at 538 nm, in response to the partial oxygen pressure of the atmosphere. But the active TPPCo complex in the membrane was slowly changed, via the irreversible oxidation reaction in the open atmosphere, to the TPPCo(III) complex without the oxygen-binding ability, which could be monitored by the UV-visible absorption at $\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$. In the solid membrane state, water molecules in air may attack the TPPCo-bound dioxygen to yield a hydrodioxy radical and TPPCo(III), which is the main reason that diminishes the oxygen-binding ability of the TPPCo complex and that of the membrane. The half-lifetime (τ) of the TPPCo complex as an oxygen carrier was measured by allowing the TPPCo-PFIm membrane to stand in dry air (environmental humidity 10%), in laboratory air (humidity *ca.* 50%), and in a water vapor atmosphere (humidity 95%) at room temperature, respectively. The decrease course of the active TPPCo complex approximately follows the first-order kinetics and gives the t values. The τ value of the PFIm-TPPCo complexed membrane was as long as *ca.* 250 days even in the water vapor-saturated atmosphere. Under the same laboratory air condition, the lifetime of the PFIm-TPPCo membrane was much longer (*ca.* 13 times) than that of the reference non-fluoro membrane such as the membrane of TPPCo complexed with poly(octyl methacrylate-*co*-vinylimidazole). The hydrophobic property of the PFIm polymer is considered to suppress the irreversible oxidation of the active TPPCo carriers caused by water molecules and to significantly prolong the operational lifetime of the TPPCo complex membrane.

Key words Porphyrinatocobalt, Poly(vinylimidazole-*co*-fluoropentyl methacrylate), Irreversible oxidation, Lifetime