

N-(4-乙烯基)苄基咪唑共聚物的合成及 与钴卟啉络合物的氧结合性能*

申屠宝卿^{1**} 刘 群¹ 翁志学¹ 西出宏之²

(¹ 浙江大学化工系 聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027) (² 早稻田大学应用化学系 东京 1698555)

摘 要 研究了 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑单体及其与甲基丙烯酸辛酯共聚物(PBIOM)的合成与表征,以及咪唑基有机或聚合物配位体与钴卟啉(CoP)络合物的氧结合性能.合成的 PBIOM 重均分子量和咪唑基含量分别由 GPC 和元素分析方法测定,结果为 3.4×10^5 和 57 mol%. PBIOM 或苄基咪唑(BIm)中的咪唑基与 CoP 在溶液中配位,得到的 CoP-PBIOM 或 CoP-BIm 络合物具有快速、可逆的氧结合特性.相同氧气分压下 CoP-BIm 络合物在三氯甲烷溶液中的氧结合百分率略大于 CoP-PBIOM 络合物. CoP-PBIOM 络合物固体膜的氧结合亲和力大于三氯甲烷溶液中的氧结合亲和力.60℃下 CoP-PBIOM 固体膜的氧结合半衰期为 40.7 h,而 CoP-BIm 固体膜为 8.8 h,表明聚合物配位体显著提高了 CoP 络合物的氧结合寿命.

关键词 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑共聚物, 苄基咪唑, 钴卟啉, 氧气结合

钴卟啉(CoP)具有选择性地与氧结合和快速解离的特性,是有效的氧载体^[1-3],可望用于氧气选择性分离膜和燃料电池中氧电极修饰材料,促进氧的输送,提高膜的氧、氮分离系数和电极附近的氧浓度^[4,5].但 CoP 与氧结合亲和力较差,它与咪唑基有机或聚合物配位体络合后可提高其与氧结合的亲和力^[6,7].

苄基咪唑(BIm)为 CoP 的配位体,但它具有较强的亲水性,吸收的水分易使 CoP 氧化,失去与氧结合的能力^[8],苄基咪唑类单体与其它单体的共聚物可减少 CoP 络合物不可逆的氧化反应,但鲜见苄基咪唑类聚合物配位体对 CoP 氧结合性能影响及结合寿命的文献报道.

本文通过分子设计合成了 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑单体及其与甲基丙烯酸辛酯的共聚物,研究了苄基咪唑和 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑-甲基丙烯酸辛酯共聚物与 CoP 络合物的氧结合性能,比较了这两类 CoP 络合物的氧结合寿命.

1 实验部分

1.1 实验试剂

咪唑(东京化成工业株式会社),化学纯;4-氯甲基苯乙烯(东京化成工业株式会社),化学纯;甲基丙烯酸辛酯(东京化成工业株式会社),化学纯;

苄基咪唑(Sigma-Aldrich Chemie GmbH 公司),化学纯.

1.2 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑的合成

在带有电磁搅拌的三颈瓶中加入 200 mL 丙酮和 54.6 g 咪唑,通氮排氧,升温到 40℃使咪唑充分溶解,然后用滴液漏斗缓慢滴加 28 mL 4-氯甲基苯乙烯,滴加时间 30 min,40℃下反应 16 h.用旋转蒸发器除去溶剂后,使反应产物溶于三氯甲烷中,用稀氨水洗净反应生成的盐酸,然后用蒸馏水洗净未反应的咪唑.脱水后,用旋转蒸发器除去溶剂,然后用凝胶色谱柱精制产物,用 100:1 的三氯甲烷和甲醇的混合溶剂作为流动相,收集 $R_f = 0.5$ 的组分,然后在己烷中重结晶,得到 25.7 g (收率 70%)黄白色的 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑针状晶体.

1.3 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑共聚物的合成

N-(4-乙烯基)苄基咪唑-甲基丙烯酸辛酯共聚物(PBIOM)按溶液自由基共聚合合法合成.在带有搅拌桨的三颈瓶中加入溶剂三氯甲烷,然后加入 1.84 g (0.01 mol) *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑和 1.50 g (0.01 mol)甲基丙烯酸辛酯单体,通氮气 30 min 后,加入偶氮二异丁腈引发剂,在 65℃下反应 8 h.反应结束后,用冰水迅速冷却.溶解于三氯甲烷中的共聚物,用甲醇沉淀精制 2 次,然后用甲苯

* 2005-07-28 收稿,2005-09-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 50373035)和留学回国人员科研启动基金(基金号 2004-176)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: shentu@zju.edu.cn

溶解聚合物,冷冻干燥得到 PBIOM(2.54 g,76%).

1.4 配位体与钴卟啉络合物的制备

间 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四(邻-三甲基乙酰胺苯基)钴卟啉(CoP)按文献[3]方法合成.在 3 mL 三氯甲烷溶液和氮气气氛中苄基咪唑(BIm,4.4 mg,28 μmol)和 PBIOM(8.4 mg,咪唑基含量 28 μmol)分别与 CoP 混合(3 mg,2.8 μmol ,咪唑基与 CoP 的摩尔比为 10),使配位体中咪唑基与 CoP 的第 5 配位点充分络合,得到 CoP-BIm 和 CoP-PBIOM 络合物溶液.将络合物溶液浇注在 Teflon 板上,真空干燥得到厚度为 30 μm 左右的红色膜,用于 UV-可见吸收光谱测定.其中 CoP-BIm 络合物膜的基体材料为聚甲基丙烯酸辛酯(POMA,8 mg),POMA 由自由基聚合法合成,其重均分子量为 3.6×10^5 .

1.5 单体及共聚物的表征

采用日本岛津公司 GCMS-QP5050 质谱仪和美国 JNM-GX400 $^1\text{H-NMR}$ 核磁共振仪表征合成单体的结构.共聚物的分子量和咪唑基含量由 GPC(TOSOH LS-8000)和元素分析仪(Perkin Elmer, PE240011)测定.PBIOM 共聚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.

1.6 钴卟啉络合物的氧结合性能

用 UV-可见光吸收光谱(Shimadzu Model UV-2100)测定 CoP 络合物的氧结合性能.CoP 络合物膜存放在 60℃ 烘箱中,测量膜的 UV-可见光谱吸收峰强度随时间的变化.

2 结果与讨论

2.1 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑及与甲基丙烯酸辛酯共聚物的表征

4-氯甲基苯乙烯与咪唑反应(式(1))生成 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑,其结构由 NMR 表征,结果如图 1 所示.合成产物在 CDCl_3 溶剂中的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分别在 6.97 ~ 7.53 (m, 7H, Ph, Im), 6.60 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.17, 5.68 (d, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.97 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)处出现吸收峰,表明合成得到了 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑.

实验测得合成产物的熔点为 43.1 ~ 43.5℃,质谱显示其分子离子峰在 184 处,而 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑的分子量为 184,以上结果进一步证明合成的产物是 *N*-(4-乙烯基)苄基咪唑.

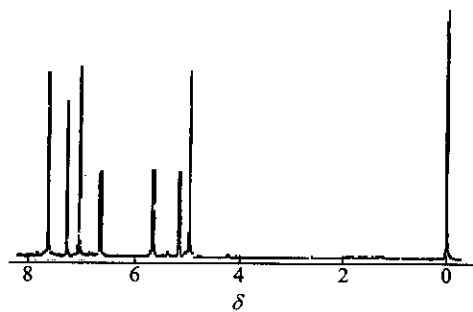
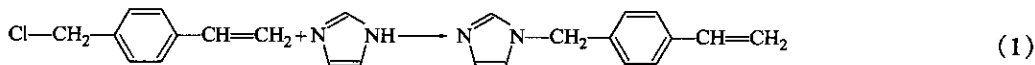
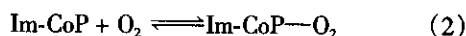


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of *N*-(4-vinyl)benzylimidazole

N-(4-乙烯基)苄基咪唑和甲基丙烯酸辛酯自由基共聚,得到的共聚物 PBIOM 为白色粉末.PBIOM 可溶解于三氯甲烷、甲苯等溶剂,其分子量由 GPC 方法测定,重均分子量为 3.4×10^5 .PBIOM 中咪唑基含量由元素分析测定,根据 PBIOM 中碳、氢和氮元素的质量百分数,计算出咪唑基含量为 57 mol%.由 DSC 方法测得 PBIOM 的玻璃化温度(T_g)为 51℃.

2.2 CoP 络合物的氧结合性能

CoP 作为氧载体,其中心钴离子必须与五个供电子原子配位、形成五配位体后才具有可逆的氧结合性能,因此,CoP 在三氯甲烷溶液中与 BIm 或 PBIOM 中过量的咪唑基配位.与 BIm 或 PBIOM 配位前,CoP 的 UV-可见光谱最大吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$;与 BIm 或 PBIOM 配位后,CoP 在氮气气氛中最大吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$,表明 CoP 与 BIm 或 PBIOM 在溶液中配位生成了 CoP-BIm 或 CoP-PBIOM 络合物.即使加入过量的 BIm 或 PBIOM,也无肩峰生成,表明无 CoP 的六配位体生成.



CoP 与 BIm 或 PBIOM 络合后的溶液红色透明,在氧气气氛中 CoP 络合物与氧可逆结合,溶液从无氧状态下的深红色变为氧气气氛中的鲜红色(式 2).颜色变化可作为 CoP 络合物结合氧的探针,用 UV-可见光谱测量.CoP 络合物无氧状态的 UV-可见光谱特征吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$,CoP 络合

物结合氧后特征吸收峰 $\lambda_{\max} = 551\text{ nm}$, 并随氧分压变化在 $\lambda = 539\text{ nm}$ 处有等吸光点. 光谱变化归因于 CoP 络合物快速、可逆地与氧结合, CoP 络合物氧响应行为可用 551 nm 处吸收峰强度检测, 得到不同氧气压力下, CoP 络合物与氧结合的百分率, 结果如图 2 所示. 从图中可以看出, CoP 络合物与氧结合的平衡曲线服从 Langmuir 行为, 相同氧分压下 CoP-BIm 络合物的氧结合百分率略大于 CoP-PBIOM 络合物. CoP-PBIOM 络合物氧结合亲和力 p_{50} (一半的 CoP 络合物与氧结合时的氧分压) 在三氯甲烷溶液中为 22.7 kPa , 而 CoP-BIm 络合物的 p_{50} 为 14.7 kPa , 认为苣基咪唑连接到高分子链后, 供电性稍有减弱, 使与 PBIOM 配位的 CoP 电子云密度较低, 导致 CoP-PBIOM 络合物的氧结合亲和力降低.

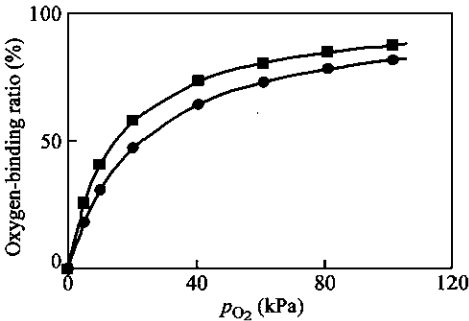


Fig. 2 Oxygen-binding equilibrium curves of the CoP complexed with PBIOM (●) and BIm (■) in CHCl_3 solution at $25\text{ }^\circ\text{C}$ ($[\text{imidazole in PBIOM}]$ or $[\text{BIm}]/[\text{CoP}] = 10$)

CoP-PBIOM 络合物溶液浇注成固体膜后, 其与氧结合亲和力 p_{50} 为 14.7 kPa , 表明固体膜中 CoP 络合物与氧结合的亲和力大于三氯甲烷溶液中的亲和力, 这是由于固体膜中氧的溶解度较高, 且消除了溶剂化作用, 使 CoP-PBIOM 络合物的氧结合亲和力增加.

2.3 CoP 络合物的氧结合寿命

在与氧气结合过程中, CoP 络合物如发生不可逆氧化反应, 由二价钴变为三价钴, 从而失去与氧的结合能力. 通过不可逆氧化反应, 膜中活性 CoP 络合物逐渐减少.

一方面为加速 CoP 络合物的氧化进程, 缩短实验时间, 另一方面 PBIOM 的玻璃化温度较高 ($51\text{ }^\circ\text{C}$), 远高于 CoP-BIm 络合物膜的基体材料 POMA, 因此把 CoP 络合物固体膜放在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中, 用 UV-可见光谱仪测定膜中 CoP 络合物氧

气结合百分率随时间的变化^[8].

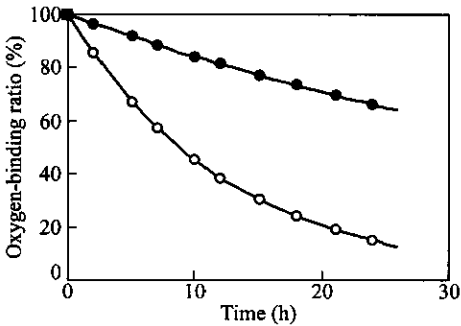
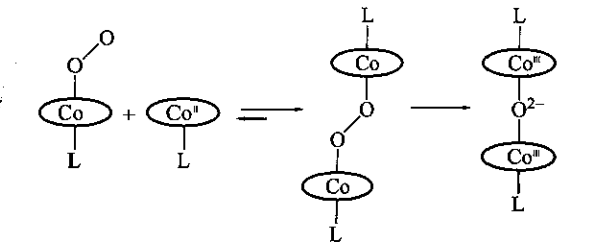


Fig. 3 Change of the oxygen-binding ratio of CoP complexes ($[\text{imidazole in PBIOM}]$ or $[\text{BIm}]/[\text{CoP}] = 10$) fixed in the polymer membranes with time at $60\text{ }^\circ\text{C}$
○ BIm/POMA; ● PBIOM

CoP 络合物的氧化过程可用 UV-可见光谱中 $\lambda_{\max} = 551\text{ nm}$ (CoP 络合物与氧的结合峰) 处的吸收峰强度检测. 随着时间的延长, 551 nm 处 CoP 络合物与氧的结合峰不断减弱, CoP 络合物氧气结合百分率不断降低, 结果如图 3 所示. 从图中可得到一半 CoP 络合物氧化成三价钴而失去与氧结合能力的时间 (用 τ 表示, 称为半衰期), 并根据 $\tau = \ln 2/k$ 计算得到 CoP 氧化反应的表观速率常数 k ^[8], 结果列于表 1. 聚合物配位体 PBIOM 与 CoP 络合物的 τ 值为 40.7 h , 而小分子配位体 BIm 与 CoP 络合物 (POMA 作为膜的基体) 的 τ 值为 8.8 h . 与小分子配位体 BIm 相比, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下聚合物配位体 PBIOM 使 CoP 络合物与氧可逆结合的半衰期延长了 3.6 倍.

Table 1 Apparent irreversible oxidation rate constant (k) and half-lifetime (τ) for CoP ($[\text{imidazole in PBIOM}]$ or $[\text{BIm}]/[\text{CoP}] = 10$) fixed in the solid membrane at $60\text{ }^\circ\text{C}$

Ligand	$k \times 10^3 (\text{h}^{-1})$	$\tau (\text{h})$
PBIOM	9.1	40.7
BIm/POMA	26.1	8.8



对固体膜而言, 除了水分子进攻与氧结合的 CoP 络合物, 生成三价的钴卟啉 ($\text{Co}^{\text{III}}\text{P}$), 使 CoP 络

合物失去与氧气结合的能力外,与氧结合的 CoP 络合物和未与氧络合的 CoP 络合物配位,不可逆氧化为没有氧气结合能力的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{P}$ (如式(3)所示,其中 L 代表咪唑基配位体,中间圆环代表卟啉

环).当 CoP 与聚合物配位 PBIOM 形成固体膜后,CoP 以分子水平分散并固定在高分子链上,限制了 CoP 的分子运动,如式(3)所示的不可逆反应被抑制,因而延长了 CoP 络合物与氧的结合寿命.

REFERENCES

- 1 Nishide H, Tsukahara Y, Tsuchida E. *J Phys Chem*, 1998, B102: 8766 ~ 8770
- 2 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
- 3 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
- 4 Shentu B, Oyaizu K, Nishide H. *Chem Lett*, 2002, 712 ~ 713
- 5 Shentu B, Oyaizu K, Nishide H. *Bull Chem Soc, Jpn*, 2004, 77: 401 ~ 405
- 6 Tsuchida E, Nishide H. *Top Curr Chem*, 1986, 132: 63 ~ 85
- 7 Won J, Kang Y S, Nishide H. Binding of small molecules. In: Woehle D, Pomogailo A D, eds. *Metal Complexes and Metals in Macromolecules*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 363 ~ 367
- 8 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), 2003, (1): 103 ~ 107

SYNTHESIS OF *N*-(4-VINYL)BENZYLIMIDAZOLE COPOLYMER AND OXYGEN-BINDING PROPERTIES OF ITS COMPLEX WITH COBALTPORPHYRIN

SHENTU Baoqing¹, LIU Qun¹, WENG Zhixue¹, NISHIDE Hiroyuki²

(¹ State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Department of Applied Chemistry, Waseda University, Tokyo 169-4555, Japan)

Abstract *N*-(4-vinyl)benzylimidazole and its copolymer with octyl methacrylate (PBIOM) were synthesized and characterized, and oxygen-binding properties of cobaltporphyrin (CoP) complexes with imidazole ligands were studied. The weight-average molecular weight and imidazole content of PBIOM were determined to be 3.4×10^5 and 57 mol % by GPC and elemental analysis, respectively. PBIOM or benzylimidazole (BIm) and CoP in chloroform solution were mixed to complex the imidazolyl residue of the ligands with the fifth coordination site of CoP under nitrogen atmosphere to get CoP complexes. CoP complex displayed a reversible change in the UV-visible absorption spectrum from the deoxy form to the oxygen-binding one with an isosbestic point, in response to the partial oxygen pressure of the atmosphere. The oxygen-binding equilibrium curves of CoP complexes obeyed a Langmuir isotherm, to give the oxygen-binding affinity p_{50} (oxygen partial pressure at which half of the CoP binds with oxygen). At the same partial oxygen pressure, the oxygen-binding ratio of CoP-BIm complex was a little larger than that of CoP-PBIOM complex. The oxygen-binding affinity of CoP-PBIOM complex in the solid membrane state was larger than that in chloroform solution. The half lifetime of CoP-PBIOM membrane at 60°C was 40.7 h, while that of CoP-BIm membrane (poly(octyl methacrylate) as matrix) was 8.8 h, indicating that polymer ligand significantly prolonged the lifetime of CoP complex.

Key words *N*-(4-vinyl)benzylimidazole copolymer, Benzylimidazole, Cobaltporphyrin, Oxygen-binding