

含钴酞菁聚芳醚酮降解三氯苯酚的催化性能

张云鹤, 郭梅梅, 任殿福, 王贵宾, 姜振华*

吉林大学麦克德尔米德实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: jiangzhenhua@jlu.edu.cn

2008-10-06 收稿, 2008-12-22 接受

国家自然科学基金(批准号: 50803025)资助项目

摘要 成功地合成了钴酞菁封端(T-PAEK-CoPc)和侧链悬挂钴酞菁的聚芳醚酮(S-PAEK-CoPc), 两种聚合物均具有良好的化学和热稳定性, 以及良好的溶解性, 并在可见光范围内具有较强的吸收. 研究了这两种聚合物作为高分子催化剂降解 2,4,6-三氯苯酚(TCP)的催化性能, 结果表明, 两种聚合物显示了良好的催化性能, 且 S-PAEK-CoPc 的催化效果比 T-PAEK-CoPc 更好, 反应 7 h 后三氯苯酚的降解率超过 70%. 两种聚合物可以作为苛刻条件下降解三氯苯酚的催化剂.

关键词
聚芳醚酮
钴酞菁
氧化降解

聚芳醚酮以其优异的化学和热稳定性、高温下良好的机械性能以及极佳的耐辐射性能等而备受关注[1-3]. 制备功能化聚芳醚酮已成为近年来的研究热点[4-6], 其最有效的方法之一是将具有特殊性质的功能化合物通过接枝或共聚等方法引入聚芳醚酮.

近些年来, 环境问题已成为人们十分关心的问题, 氯代芳香族化合物对环境的危害也备受关注. 研究发现, 铁、钴金属酞菁及其衍生物对 2,4,6-三氯苯酚(TCP)的生物降解有非常好的催化效果[7,8]. 铁、钴金属酞菁作为催化剂降解三氯苯酚的机理是(图 1): 三氯苯酚在催化剂和氧化剂存在的条件下, 首先被氧化成 2,6-苯醌, 继而进一步产生两系列物质, 其一是继续被氧化分解成马来酸、氯代马来酸以及乙二酸等有机酸形式的降解物; 其二是形成一系列氧化耦合体, 其中前者是主要产物[9].

为进一步提高催化效率, 人们将铁、钴金属酞菁

引入聚合物骨架, 制备出聚合酞菁作为高分子催化剂, 并研究他们相应的催化作用[8-10]. 研究表明, 所制备的高分子催化剂显示更高的催化效率. 然而催化剂在应用过程中的条件非常苛刻(如高温、腐蚀), 这就要求高分子骨架要有良好的化学稳定性和热稳定性, 保证催化剂在使用过程中不变质、不分解, 从而使得催化剂能够重复利用. 众所周知, 聚芳醚酮具有优异的化学稳定性、热稳定性和高温下良好的力学性能等, 从而可以满足上述要求. 本文制备了两种结构的含钴金属酞菁的聚芳醚酮(图 2 和 3), 作为降解三氯苯酚的高分子催化剂, 研究了它们的催化性质.

1 实验

() 试剂和仪器. 双酚 A(上海试剂厂, 99%); 4-硝基邻苯二酐(Adrich, 99%); *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、无水碳酸钾、甲苯、喹啉、三氯苯酚(A.R.级, 天津化学试剂厂); 乙

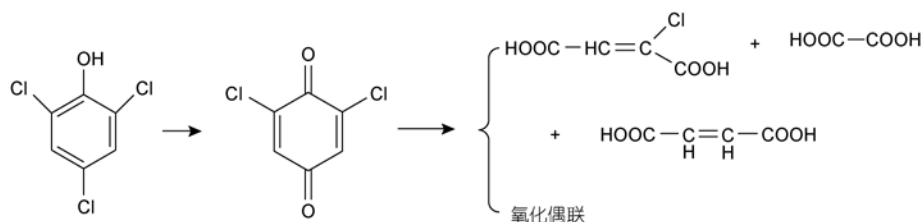


图 1 金属酞菁作为催化剂降解三氯苯酚的机理

腈(G.R.级, 天津化学试剂厂); 4,4'-二氟二苯酮(自制).

VarianUnity-400 型核磁共振谱仪, 氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂; NicoletImpact410 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片); MettlerToledoDSC821e 热分析仪, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$; PerkinElemerTGA7 热失重分析仪, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$; GPC 由 Water410 液相色谱仪测定, 四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为标样. 紫外可见光谱测试使用日本 SHIMADZU 公司 UV-2501 谱仪, 氯仿作溶剂.

() 实验过程. 图 2 显示的是金属酞菁封端的聚芳醚酮齐聚物合成路线图.

在装有机械搅拌、温度计、分水器和冷凝管的可通氮气的 100 mL 三颈瓶中加入 5.71 g (0.025 mol, 过量 25%) 双酚 A, 4.36 g (0.020 mol) 4,4'-二氟二苯酮, 37 mL DMAc 和 20 mL 甲苯, 稍过量的无水碳酸钾, 升温

到甲苯与水共沸, 持续 1~2 h 除尽水, 然后升温至 160°C , 继续反应 4~6 h, 制得羟基封端的聚芳醚酮齐聚物(齐聚物 1). 在装有机械搅拌, 通氮气的 100 mL 三颈瓶中加入 2.0 g 齐聚物 1, 0.6 g 无水碳酸钾, 0.6 g 4-硝基邻苯二氟和 30 mL DMF, 氮气保护下反应 24 h, 制备出二氟基苯封端的聚芳醚酮齐聚物(齐聚物 2), 然后按照文献[11]的方法制备出钴酞菁封端的聚芳醚酮齐聚物(齐聚物 3). 侧链悬挂钴酞菁的聚芳醚酮的合成方法及表征详见我们的前期工作[11], 其结构如图 3 所示.

50 mg 三氯苯酚溶于 12.5 mL 乙腈中, 然后溶液用 pH 7 的缓冲溶液稀释至 50 mL, 随后加入 100 mg 催化剂和适量的过硫酸氢钾(KHSO_5)或双氧水(H_2O_2). 反应在室温下进行 7 h, 定时抽取溶液 1 mL, 用气相色谱分析溶液中三氯苯酚的含量变化.

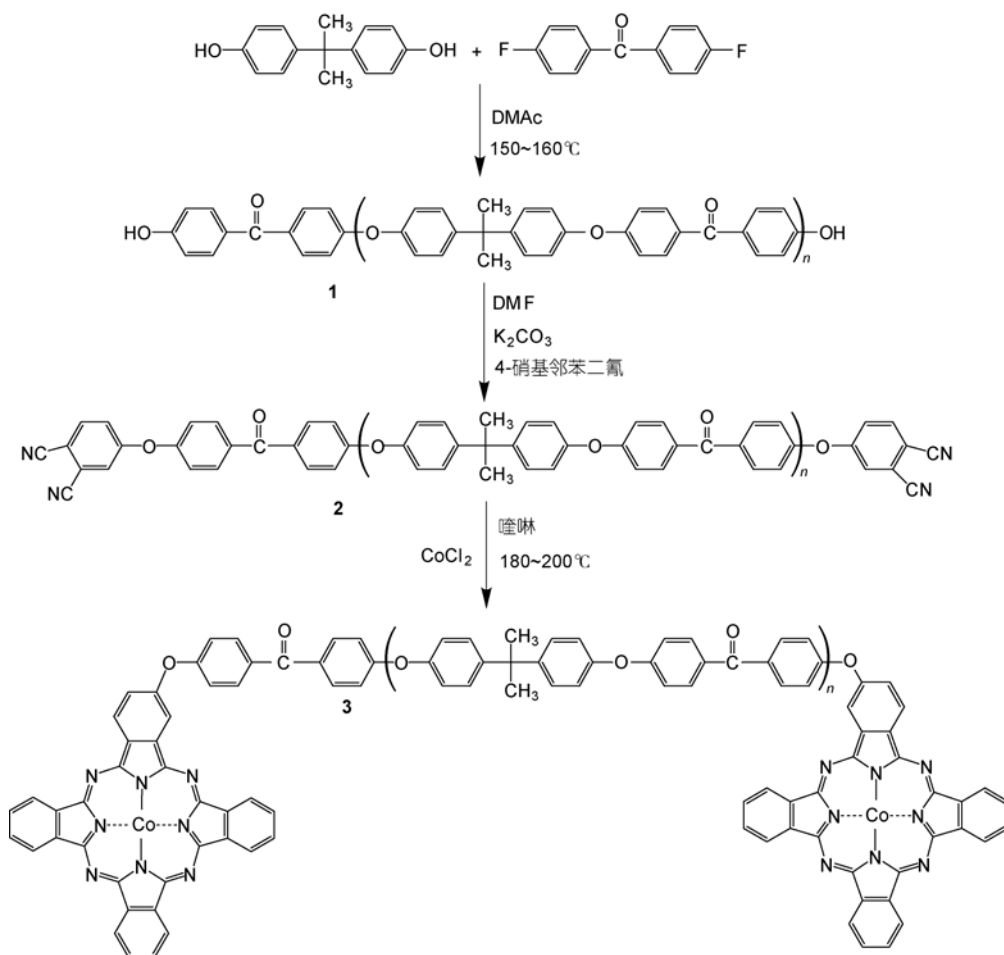


图 2 钴金属酞菁(T-PAEK-CoPc)封端低聚物的合成路线

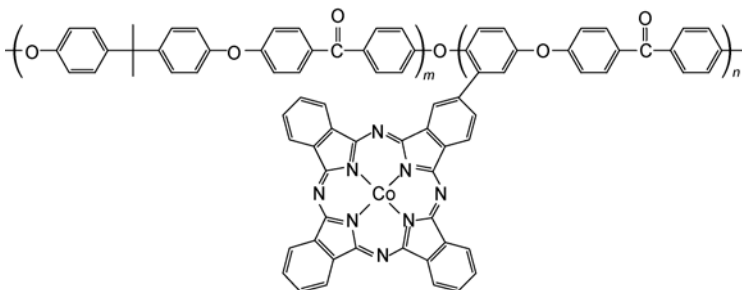


图3 钴金属酞菁结构^[4]

2 结果与讨论

2.1 酞菁封端聚芳醚酮的制备

我们以羰基所对应的谱峰为标准, 对齐聚物 1~3 的红外谱图进行了归一化处理. 从图 4 可以清楚地观察到齐聚物 1 的 3310 cm^{-1} 羟基振动峰, 齐聚物 2 的 2227 cm^{-1} 氰基特征峰. 在酞菁封端的聚芳醚酮齐聚物的红外谱图中, 可以观察到 2227 cm^{-1} 氰基特征峰的消失, 同时发现 1720 cm^{-1} $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰, 说明发生了由氰基转化成金属酞菁的反应. 而这 3 种齐聚物的红外谱图中都能观察到 1220 和 1654 cm^{-1} 的醚键特征峰和羰基的伸缩振动峰, 说明聚合物骨架在反应过程中没有被破坏.

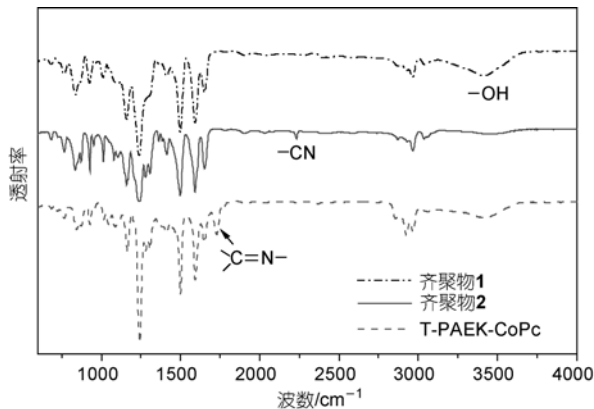


图4 齐聚物 1, 2 和 T-PAEK-CoPc 的红外谱图

图 5 显示的是两种结构聚合物(S-PAEK-CoPc和 T-PAEK-CoPc)的紫外-可见光谱, 从谱图中可以观察到两种聚合物在可见光范围内有吸收峰, 都在 670 nm 左右. 该吸收峰为金属酞菁的特征吸收峰, 因此进一步证明了聚合物的结构. 两种聚合物的氯仿溶液均呈黄绿色, 这也与文献报道的相一致^[4,11].

表 1 列出了所有聚合物的一些基本性质. 聚合物

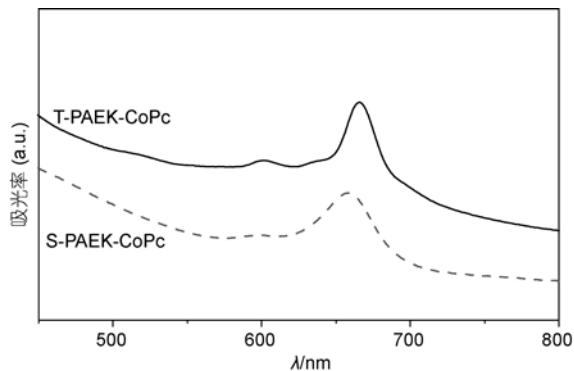


图5 T-PAEK-CoPc 和 S-PAEK-CoPc 的紫外-可见光谱

表 1 聚合物的玻璃化转变温度(T_g)、5%的热失重温度($T_d-5\%$)、数均分子量 M_n 和分散度(PDI)

聚合物	$T_g/$	$T_d-5\%/$	M_n	PDI
齐聚物 1	126	419	5000	1.73
齐聚物 2	125	450	5180	1.77
T-PAEK-CoPc	152	421	6770	1.52
S-PAEK-CoPc	158	520	26200	1.71

T-PAEK-CoPc 和 S-PAEK-CoPc 的玻璃化转变温度分别是 152 和 158 , 5%的热失重温度分别为 421 和 520 , 两种聚合物显示较高的玻璃化转变温度和良好的热稳定性.

2.2 含酞菁封端聚芳醚酮催化性能

(1) 含酞菁聚芳醚酮对三氯苯酚分解反应的影响. 图 6 给出了在室温下(25°C), 过硫酸氢钾氧化时, 三氯苯酚转化率随时间变化的曲线. 从图中我们可以明显地观察到, 在不含酞菁聚芳醚酮的体系中, 三氯苯酚的转化率极低且不随时间改变, 基本上是一条与横轴平行的直线.

含有酞菁聚芳醚酮的体系中, 三氯苯酚的降解率都随反应时间的增长而增大. 在 S-PAEK-CoPc 作为催化剂时, 当反应 7 h 后, 三氯苯酚的降解率超过 70%. 对于这两种催化剂来说, 都是在反应开始时

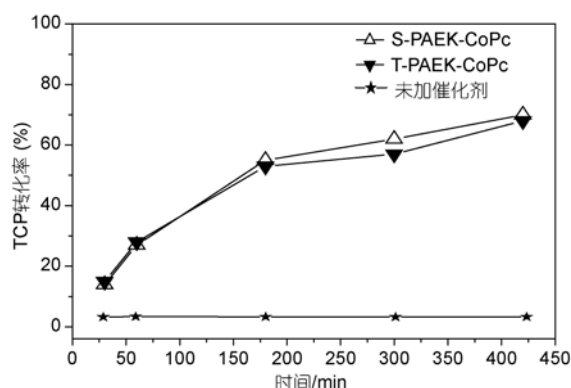


图6 三氯苯酚室温下(25℃)被 KHSO_5 氧化时转化率随时间变化的曲线

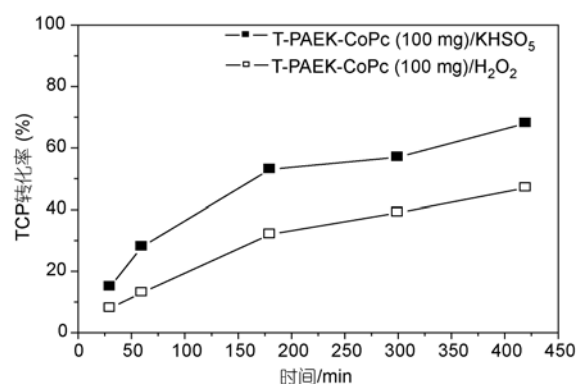


图7 三氯苯酚室温下(25℃)催化分解转化率随时间的变化曲线

转化率速率比较快,到后期速率相对变慢,催化剂 S-PAEK-CoPc 的催化效果较好。

(2) 不同氧化剂对降解反应的影响。图7给出了室温下(25℃)以 T-PAEK-CoPc 为催化剂,分别采用过硫酸氢钾和双氧水为氧化剂的反应体系中,三氯苯酚转化率随时间的变化曲线。从图中可以明显地观察到, T-PAEK-CoPc 作为催化剂,无论在何种氧化剂存在的条件下,三氯苯酚的降解率都随反应时间的增长而增大。对于这两种氧化剂来说,都是在反应开始时降解速率比较快,到后期速率相对变慢。另外,

从图中还可以清楚地观察到过硫酸氢钾的氧化效果明显比双氧水好,后期其降解率较以 H_2O_2 为氧化剂的体系高近 20%。

总的来说,两种催化剂均有明显的催化效果,随着时间的增加,三氯苯酚的转化率增大,且 S-PAEK-CoPc 显示了较好的催化效果,7 h 后,三氯苯酚的降解率超过 70%。就这两种催化剂而言,氧化剂用过硫酸氢钾比双氧水降解效果更好。良好的化学和热稳定性、较高的催化效率,使这两种聚合物在苛刻条件下催化降解三氯苯酚方面有应用前景。

参考文献

- Rose J B. Preparation and properties of poly(arylene ether sulphones). *Polymer*, 1974, 15: 456—465[DOI]
- Attwood T E, Dowson P C, Freeman J L, et al. Synthesis and properties of polyaryletherketones. *Polymer*, 1981, 22: 1096—1103[DOI]
- Moulinie P, Paroli R M, Wang Z Y. Characterization and comparison of poly (aryl ether ketone)s containing dibenzoylbiphenyl moieties: Effects of changes in biphenyl substitution pattern on thermal and mechanical properties. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 1995, 33: 2741—2752[DOI]
- Wan W, Meng Y Z, Zhu Q, et al. Synthesis of a series of metallophthalocyanine end-capped poly (aryl ether sulfone)s from a dicyanoarylene group containing biphenol. *Polymer*, 2003, 44: 575—582[DOI]
- Parthiban A, Guen A L, Yansheng Y, et al. Amino-functionalized poly (arylene ether ketone)s. *Macromolecules*, 1997, 30: 2238—2243[DOI]
- Liu B J, Hu W, Chen C H, et al. Soluble aromatic poly (ether ketone)s with a pendant 3,5-ditrifluoromethylphenyl group. *Polymer*, 2004, 45: 3241—3247[DOI]
- Sorokin A, Meunier B, Seris J L. Efficient oxidative dechlorination and aromatic ring cleavage of chlorinated phenols catalyzed by iron sulfophthalocyanine. *Science*, 1995, 268: 1163—1166[DOI]
- Sorokin A, Suzzoni-Dezard S D, Poullain D, et al. CO_2 as the ultimate degradation product in the H_2O_2 oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7410—7411[DOI]
- Meunier B, Sorokin A. Oxidation of pollutants catalyzed by metallophthalocyanines. *Acc Chem Res*, 1997, 30: 470—476[DOI]
- Ichinohe T, Miyasaka H, Isoda A, et al. Functional metallomacrocycles and their polymers, part 37: Oxidative decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by polymer-bound phthalocyanines. *React Funct Polym*, 2000, 43: 63—70[DOI]
- Zhang Y H, Niu Y M, Xu R, et al. Synthesis and characterization of novel poly (aryl ether ketone)s with metallophthalocyanine pendant unit from a new bisphenol containing dicyanophenyl side group. *Polymer*, 2006, 47: 1569—1574[DOI]

Characterization of poly(aryl ether ketone) oligomers containing cobalt phthalocyanine used for oxidative decomposition of TCP

ZHANG YunHe, GUO MeiMei, REN DianFu, WANG GuiBin, JIANG ZhenHua

The Alan.G. MacDiarmid Laboratory of Jilin University, Changchun 130012, China

Poly(aryl ether ketone)(PAEK) containing cobalt phthalocyanine with side chain (S-PAEK-CoPc) and PAEK terminated with cobalt phthalocyanine (T-PAEK-CoPc) were synthesized. These polymers exhibited high glass transition temperature and good thermal stability. These polymers showed optical absorption in the visible region. Characterization of the polymers used for oxidative decomposition of TCP was discussed. The research showed, under the oxidant KHSO_5 condition, two kinds of catalysts have the obvious catalyzed effect, and TCP conversion rate increases along with the time increasing, and S-PAEK-CoPc showed the better catalyzed effect compared with T-PAEK-CoPc, and the TCP conversion rate over 70% after 7 h. These materials have the possibility to become the catalyst of decomposing TCP under the harsh condition.

poly(aryl ether ketones),cobalt phthalocyanine,oxidative decomposition

· 动态 ·

三聚体分子内单体向二聚体能量转移的超快光谱研究取得进展

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室翁羽翔研究组和山东大学李希友小组合作,应用飞秒时间分辨瞬态吸收光谱研究了花二酰亚胺三聚体分子中单体向二聚体的传能过程。由于单体和二聚体分子的吸收光谱重叠,他们提出了单体及二聚体分子的共激发模型。在该模型的基础上通过对时间分辨瞬态吸收光谱进行奇异值分解,获取中间体组分信息,并进一步进行全局参量光谱和动力学拟合,获得了激发态光谱及衰减动力学,从而确定了单体向二聚体传能的途径。测得的传能时间常数为 0.8 ps,与光合细菌外周天线捕光蛋白色素复合体中单体到二聚体间的传能过程十分接近(0.8~0.9 ps)。此项工作的结果发表在 *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(1): 30—31。

自然界光合体系利用有限的色素分子进行光捕获。为了拓宽光谱的吸收范围,从而在有限的条件下获取更多的太阳能,光合系统通常会采取色素分子多重聚集的

方式,利用不同聚集态吸收光谱的差异,达到拓展吸收光谱的目的。其中光合细菌外周天线捕光蛋白色素复合体(LH2)便是一个典型的例子。LH2 蛋白环形骨架上有两个相应的色素分子环,一个是细菌叶绿素单体形成的环,吸收光谱峰位为 800 nm,另一个为叶绿素二聚体形成的环,吸收光谱峰位位于 850 nm。传能方向是由单体环到二聚体环,即单体到二聚体的传能过程。利用人工模拟系统来复制这一传能机理一直是国际上研究的重点。

山东大学化学系李希友研究组以三聚氰胺分子为中心,连接三个花二酰亚胺单体分子,从而合成了共价连接的三聚体。通过分子结构模拟可知,其中的两个花二酰亚胺单体呈面对面的空间构型,能够形成二聚体。而另一个花二酰亚胺分子则以单体形式存在。这种二聚体加单体的结构也得到了吸收光谱和核磁共振光谱的支持。但荧光光谱实验揭示该三聚体分子和 LH2 一样,有可能存在由单体到二聚体的光激发能的传递过程。