

聚苯醚合成中配体对催化剂活性与稳定性影响

申金钊, 钱少康, 李家乐, 韩啸天, 曹贵平*

(华东理工大学化学工程国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:在聚苯醚(PPO)的合成中,不同的胺与 Cu 离子形成的配合物对氧化偶联反应产物的收率具有显著影响。通过密度泛函理论(DFT)计算结合实验,深入探究了不同胺类配体[四甲基乙二胺(TEMED)、二丙胺(DPA)、N,N-二甲基丙胺(MSDS)]对 Cu 配合物催化性能的影响机制。DFT 计算结果表明,MSDS 配位的 Cu 配合物在氧化偶联反应中表现出显著优势,其电子转移过程和亲核进攻过程中的反应能垒最低,然而其催化收率(8.31%)远低于配体 TEMED(94.56%)和 DPA(80.94%)。对 Cu 配合物进行刚性扫描发现,MSDS 配位下,配合物的稳定性最差,这增加了反应中间体的解离风险。相比之下双齿配体 TEMED 可以有效限制 Cu 离子的空间运动,显著提高配合物的稳定性,增强催化活性并降低反应中间体的解离风险,这一发现为优化 PPO 合成中催化剂的设计与选择提供了重要理论依据。

关键词:聚苯醚;Cu 离子配合物;胺配体

中图分类号:TQ322

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)02-0204-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.032

Ligand effects on catalyst activity and stability for polyphenylene oxide (PPO) polymerization

SHEN Jin-zhao, QIAN Shao-kang, LI Jia-le, HAN Xiao-tian, CAO Gui-ping*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:In the synthesis of polyphenylene oxide (PPO), complexes formed by different amines and Cu ions have a significant impact on the yield of products in the oxidative coupling reaction. In this study, density functional theory (DFT) calculations combined with experiments were employed to deeply explore the influence mechanism of different amine ligands (tetramethylethylenediamine/TEMED, dipropylamine/DPA, N, N-dimethylpropylamine/MSDS) on the performance of Cu complex catalysts. The results of DFT calculations indicate that the Cu complex coordinated by MSDS shows remarkable advantages in the oxidative coupling reaction, with the lowest reaction energy barriers in the single-electron transfer process and the nucleophilic attack process. However, its catalytic yield (8.31%) is much lower than those of the ligands TEMED (94.56%) and DPA (80.94%). Through a rigid scan of the Cu complexes, it was found that under the coordination of MSDS, the complex has the worst stability, which increases the dissociation risk of reaction intermediates. In contrast, the bidentate ligand TEMED can effectively restrict the spatial movement of Cu ions, significantly improve the stability of the complex, enhance catalytic activity, and reduce the dissociation risk of reaction intermediates. This finding provides an important theoretical basis for optimizing the design and selection of catalysts in the synthesis of PPO.

Key words: polyphenylene oxide; Cu ion complex; amine ligand

具有优异介电性能、机械性能和高热稳定性的聚苯醚(PPO)工程塑料广泛应用于高频衬底材料和电子封装材料^[1-4],为人工智能技术和高频通讯的快速发展提供了重要的硬件支撑。PPO 通常以 2,6-二甲基苯酚(2,6-DMP)为原料,在过渡金属配合物催化作用下,经氧化偶联反应聚合得到。但其配合物结构、活性与催化机制,目前尚未得到全面且清晰的阐述^[5-6]。

Hay 等^[7]首次报道以 CuCl/吡啶配合物为催化

剂,催化氧化偶联 2,6-DMP 合成 PPO。Cu 系配合物因其催化效率高、成本低,在氧化偶联反应中作为催化剂得到了广泛应用^[8-9]。Cu 系配合物由 Cu 离子和配体组成。其中,Cu 离子通过调节其氧化态,实现了对 2,6-DMP 单体的氧化。配体在激活 Cu 离子催化活性的同时,可稳定配合物结构。常用的配体包括吡啶^[1,7]、N,N,N',N'-四甲基乙二胺^[10-12]、N-甲基咪唑^[13-15]、N,N-二丁基乙二胺^[16-17]等。在 Cu 离子配合物结构中,配体通常通

收稿日期:2025-05-07;修回日期:2025-12-08

作者简介:申金钊(1999-),男,硕士生,研究方向为聚合物材料制备和性能;曹贵平(1965-),男,博士,教授,研究方向为光电信息高分子材料结构和性能、轻量化高强度热塑性材料,通讯联系人,gpcao@ecust.edu.cn。

过 N 原子和 Cu 离子形成配位键。当 N 原子具有更为密集的电子云时,配体具有更强的向 Cu 金属中心提供电子的能力,提升 Cu 离子的催化活性。因此,具有吡啶、咪唑和吡唑等富电子结构的配体可以和 Cu 离子形成催化活性更高的配合物^[18-22]。此外,通过引入甲基(-CH₃)等具备给电子性质的官能团对配体进行改性^[23-24],可以进一步提高催化反应速率与催化活性。因此,提高配位 N 原子的电子密度是配体改性的一种非常重要的思路。综上所述,不同配体因不同的 N 原子电子结构对催化剂的催化活性有显著影响。在聚合反应中稳定的催化剂可以确保反应以恒定速率进行,提高反应效率。因此催化剂的稳定性对催化效率同样有影响。

在催化 2,6-DMP 氧化偶联的过程中,配体 N 原子的电子结构会影响催化剂催化效率,但是不同配体对 Cu 离子配合物催化剂稳定性的影响缺乏相关研究。通过不同的胺与 Cu 离子配位制备不同配合物催化剂,并将其应用于催化 2,6-DMP 的氧化偶联反应以合成 PPO。同时,利用密度泛函理论(DFT)的计算方法,从微观层面计算探讨了配体电子结构特性对 Cu 配合物催化性能的具体影响。通过将宏观实验现象与微观催化机理的深度融合,为构建配体结构设计提供了除活性之外的另一套以配合物稳定性为核心的催化剂配体结构设计准则。不仅推动该方向的理论进步,而且对实际应用中配体的选择提供了参考。

1 实验

1.1 试剂和材料

2,6-DMP(上海麦克林生化科技股份有限公司,≥99.0%)、甲苯(上海麦克林生化科技股份有限公司,99.0%)、氯化亚铜(上海麦克林生化科技股份有限公司,≥99.0%)、MSDS(CuCl,上海麦克林生化科技股份有限公司,≥98%)、TEMED(上海麦克林生化科技股份有限公司,≥98.0%)、DPA(阿拉丁生化科技股份有限公司,≥99.5%)、氧气(O₂,液化空气有限公司,≥99.5%)、氮气(N₂,液化空气有限公司,≥99.5%);四甲基双酚 A(TMBPA)以 2,6-DMP 和丙酮为原料实验室合成得到。

1.2 实验方法及产物表征

2,6-DMP 和 TMBPA 的氧化偶联反应在 500 mL 四口圆柱形带夹套玻璃反应器中进行。依次向反应器中加入甲苯、2,6-DMP、TMBPA 和 MSDS。开启搅拌,通入 N₂,排除反应器内的空气,通过水浴加热

物料至 60℃,调节 N₂ 和 O₂ 的流量至稳定,加入 CuCl,反应 90 min 后停止通入 O₂。在通入 N₂ 的条件下,降至室温。搅拌条件下加入 3 倍质量的去离子水。将混合物倒入分液漏斗中,静置分层,得到有机相和水相。分离去除水相,将有机相缓慢滴加入至过量的甲醇中,析出固体聚合物,过滤。用甲醇反复洗涤滤饼,将滤饼转移到 100℃ 真空烘箱中干燥至恒重,得到产品 PPO。PPO 的收率根据式计算得到。

$$y = [m_{\text{PPO}} / (m_{\text{DPM}} + m_{\text{TMBPA}})] \times 100\% \quad (1)$$

式中,y 为产物 PPO 的收率,%;m_{PPO} 为得到的产物 PPO 质量,g;m_{DPM} 为加入的 2,6-DMP 质量,g;m_{TMBPA} 为 TMBPA 的质量,g。

实验中为考察配体胺种类和用量的影响,反应中另外添加 TEMED 和 DPA 为 Cu 离子络合剂,并改变用量。采用红外光谱分析产物 PPO。

1.3 模拟计算方法

密度泛函理论计算在 Gaussian 09 程序包中实现。泛函采用 B3LYP,主族元素基组采用 6-311G(d,p),Cu 元素采用赝势基组。使用 IEFPCM 隐式溶剂模型,溶剂环境为甲苯。并且使用 DFT-D3(Grimme)对远程伦敦色散(范德华吸引)进行经验矫正^[25]。借助 Multiwfn 软件进行波函数分析^[26]。

2 结果与讨论

2.1 不同配合物催化活性差异

与 Cu 离子起配位作用的是胺分子上的 N 原子,DPA 和 MSDS 分子含有 1 个 N 原子,生成配合物时一个铜离子结合 2 个 DPA 或 MSDS 分子。TEMED 分子含有 2 个 N 原子,生成配合物时 1 个铜离子结合 1 个 TEMED 分子。因此以 N 原子摩尔数作为基准,考察了 TEMED、DPA、MSDS 这 3 种配体与 CuCl(0.0013 mol)形成的胺铜配合物对 2,6-DMP 氧化偶联反应的影响。通过调控氮铜比($k = n_{\text{N}}/n_{\text{Cu}^{+}}$)进行对比实验,结果如表 1 所示。当配体为 TEMED 时,k 由 1 增加至 5 时 PPO 收率由 2.84% 增加至 94.56%。当配体为 DPA 时,氮铜比由 1 增加至 4 时,PPO 收率由 0.85% 增加至 80.94%,氮铜比由 4 增加至 5 时,PPO 收率由 80.94% 降低至 79.97%。当配体为 MSDS 时,氮铜比由 1 增加至 3 时,PPO 收率由 0.60% 增加至 8.31%,氮铜比由 3 增加至 5 时,PPO 收率由 8.31% 降低至 5.95%。

表 1 3 种胺分别作为配体对 PPO 收率的影响

序号	N 原子摩尔量/ mol	k	PPO 收率/%		
			TEMED	DPA	MSDS
1	0	0	0	0	0
2	0.0013	1	2.84	0.85	0.60
3	0.0026	2	65.23	29.04	2.92
4	0.0039	3	83.79	66.34	8.31
5	0.0052	4	93.32	80.94	8.18
6	0.0065	5	94.56	79.97	5.95

注: k 表示加入的 N 原子摩尔量与 Cu 离子摩尔量之比; y 表示 PPO 的收率, %; 实验固定反应条件: CuCl 用量为 0.129 g (0.001 3 mol); T = 60°C, t = 90 min。

实验数据表明, 配体对 PPO 收率具有显著影响。当 k = 1 时, 3 种配体体系的 PPO 收率均较低 (TEMED: 2.84%; DPA: 0.85%; MSDS: 0.60%)。随着 k 值增大, TEMED 体系表现出最优的催化性能, 在 k = 5 时 PPO 收率达 94.56%, 显著高于 DPA (80.94%, k = 4) 和 MSDS (8.31%, k = 3) 体系。值得注意的是, MSDS 作为配体时, 即使在高氮铜比 (k = 5) 条件下, PPO 收率仍低于 10%, 表明其催化效率明显受限。

选择产率最高的一组产物进行红外分析, 得到的傅里叶变换红外光谱图如图 1 所示, 2 956、2 920、2 862 cm⁻¹处吸收峰为甲基上 C—H 的伸缩振动吸收, 1 604、1 471 cm⁻¹为苯环上 C=C 的伸缩振动吸收峰, 1 380 cm⁻¹为甲基上 C—H 弯曲振动吸收峰, 1 306、1 188、1 020 cm⁻¹为 PPO 骨架中 C—O—C 的振动吸收峰, 代表 Ar—O—Ar 的存在, 868 cm⁻¹为苯环上 C—H 的弯曲振动吸收峰。通过红外图谱可以鉴别产物为 PPO。

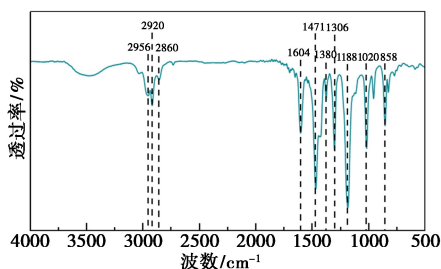


图 1 PPO 的傅里叶变换红外光谱图

2.2 不同配合物催化反应能垒差异

在氧化偶联反应合成 PPO 的过程中, 2,6-DMP 单体主要以苯氧阴离子形式存在。苯氧阴离子和催化剂双核铜-胺配合物形成羟基桥接的双核 Cu 离子复合物如图 2(a) 所示。该复合物通过双电子转移机制产生苯氧镱阳离子, 如图 2(b) 所示。双电子

转移过程中 Cu(II) 各自得到一个电子被还原为 Cu(I), 苯氧阴离子失去 2 个电子。复合物中的苯氧阴离子转化为苯氧镱阳离子后, 易于受到溶剂中苯氧阴离子的亲核攻击形成 C—O 键, 如图 2(c) 所示, 最后脱去质子并与双核配合物解离生成 2,6-DMP 二聚体, 如图 2(d) 所示。

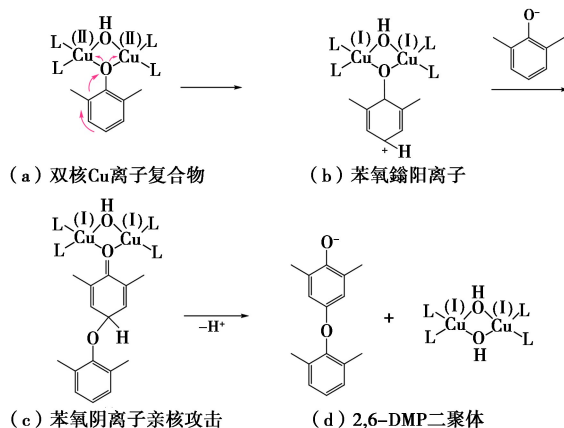
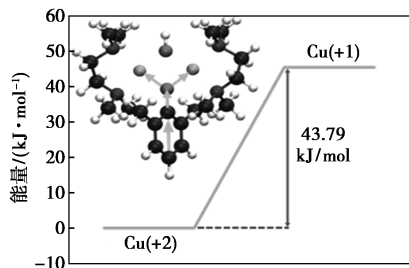


图 2 Cu 离子配合物催化 2,6-DMP 单体进行聚合形成二聚体的过程, L 代表与 Cu 离子形成配合物的配体

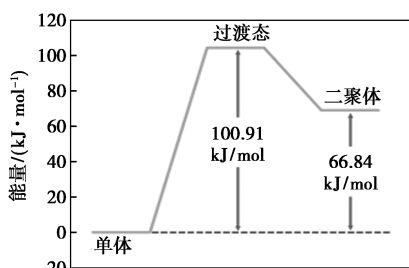
2,6-DMP 的二聚物和 TMBPA 阴离子或苯氧阴离子可以形成一个关键性的中间体: 醌-酮中间体。醌-酮中间体是一个具有较强反应活性的中间体, 可以通过 C—O 键断裂重新生成二聚体和单体或者通过重排的方式形成三聚物, 实现聚合度的增加。因此, 在 2,6-DMP 通过氧化偶联反应合成 PPO 的过程中, 二聚体的形成构成了速率控制步骤^[27-28]。通过密度泛函理论计算不同种类胺配位的 Cu 离子配合物催化 2,6-DMP 二聚物生成反应能垒可以反映催化剂的催化活性。

图 3 展示了 TEMED、MSDS 及 DPA 分别与 Cu 离子形成的配合物在催化 2,6-DMP 单体聚合为二聚物过程中所需克服的能垒。图 3(a)、(c)、(e) 为 3 种 Cu 离子配合物与 2,6-二甲基苯氧阴离子通过双电子转移机制产生苯氧镱阳离子过程所需要跨越的能垒。在催化 2,6-二甲基苯氧阴离子的电子转移过程中, 当 Cu 离子配合物的配体分别为 TEMED、MSDS 和 DPA 时, 电子转移所需要跨越的能垒分别为 43.79、42.77、61.21 kJ/mol。图 3(b)、(d)、(f) 定量描述了 2,6-二甲基苯氧阴离子攻击由 3 种 Cu 离子配合物配位的苯氧镱阳离子过程中所需克服的能量壁垒。在苯氧阴离子亲核进攻过程中, 当 Cu 离子配合物的配体分别为 TEMED、MSDS 和 DPA 时, 苯氧阴离子亲核进攻所需要跨越的能垒分别为

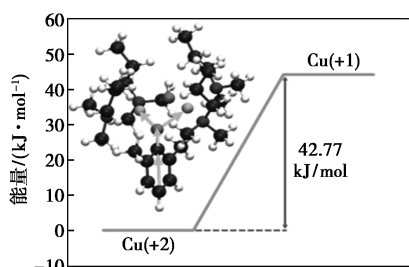
100.91、98.77、132.04 kJ/mol。



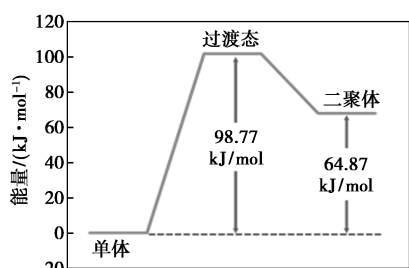
(a) TEMED 与 Cu 离子形成配合物时进行电子转移所需跨越的能垒



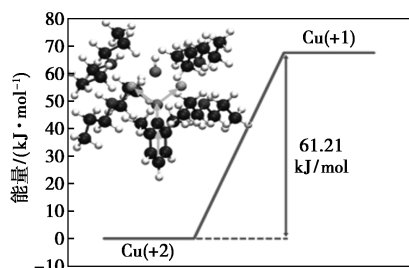
(b) TEMED 与 Cu 离子形成配合物后,催化 2,6-DMP 单体聚合形成二聚物所需跨越的能垒



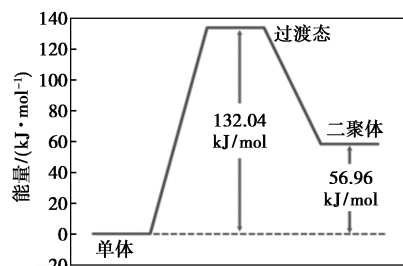
(c) MSDS 与 Cu 离子形成配合物时进行电子转移所需跨越的能垒



(d) MSDS 与 Cu 离子形成配合物后,催化 2,6-DMP 单体聚合形成二聚物所需跨越的能垒



(e) DPA 与 Cu 离子形成配合物时进行电子转移所需跨越的能垒



(f) DPA 与 Cu 离子形成配合物后,催化 2,6-DMP 单体聚合形成二聚物所需跨越的能垒

图3 不同 Cu 离子配合物和 2,6-DMP 发生电子转移和形成二聚物所需跨越的能垒

在 2,6-DMP 单体形成二聚物的过程中,电子转移和亲核进攻均受到 Cu 离子配合物及 2,6-DMP 单体电子结构的显著影响。然而,对这种电子结构进行定量描述具有挑战性。通过分析各原子所携带的电荷量,定量描述原子的电子分布情况。表 2 展示了在电子转移前后,Cu 离子与苯氧鎓阳离子中 4 号位 C 原子电荷的变化情况。鉴于存在多种计算原子电荷的方法,本研究采用了 RESP、CHELPG 和 Hirshfeld 这 3 种方法来客观描述不同配体与 Cu 离子形成的配合物在催化循环中的电荷动态。表 2 的数据表明,在电子转移过程中,Cu 离子配合物中 Cu 的氧化态呈现如下趋势:以 DPA 为配体的配合物中 Cu 的氧化态最高;相对而言,以 TEMED 为配体的配合物中 Cu 的氧化态有所降低;而以 MSDS 为配体的配合物中,Cu 的氧化态降至最低。在电子转移的能垒方面,以 DPA 为配体的 Cu 离子配合物所需克服的能量障碍为 61.21 kJ/mol;以 TEMED 为配体的 Cu 离子配合物所需能量障碍为 43.79 kJ/mol;而以 MSDS 为配体的 Cu 离子配合物所需能量障碍为 42.77 kJ/mol。在亲核进攻过程中,配体分别为 TEMED、MSDS 和 DPA 时,苯氧鎓阳离子中 4 号位 C 原子的平均电荷分别为 0.030 8、0.047 4 和 0.021 9,亲核进攻所需要跨越的能垒分别为 100.91、98.77 kJ/mol 和 132.04 kJ/mol。这一结果揭示了一个规律:在 Cu 离子和 2,6-二甲基苯氧阴离子所形成的复合物结构中,Cu 离子的氧化态越高,电子转移过程所需的电子转移能垒越高。在 2,6-二甲基苯氧鎓阳离子结构中,4 号位 C 原子氧化态越高,亲核进攻过程的能垒越高。

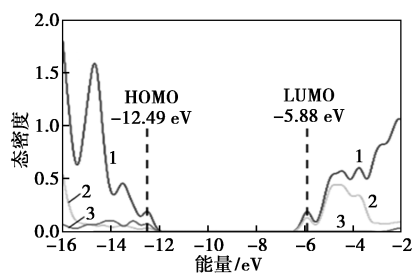
Cu 离子的氧化态受配合物中 N 原子电子性质的调控。推测配体中若含有电子密度较高的 N 原子,则可能更有助于促进催化过程中的电子转移。TEMED、MSDS 和 DPA 与 Cu 离子形成配合物的态

表 2 电子转移前后, Cu 离子与苯氧阴离子中 4 号位碳原子电荷的变化情况

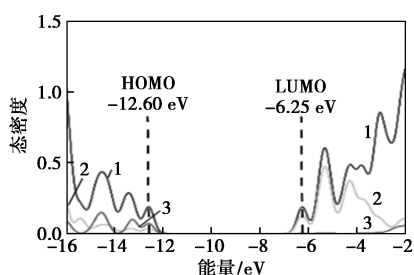
原子	电子转移前			电子转移后		
	RESP ^①	CHELPG ^①	Hirshfeld ^①	RESP ^②	CHELPG ^②	Hirshfeld ^②
Cu ₁ (TEMED)	0.4396	0.6495	0.5281	0.4680	0.6497	0.4238
Cu ₂ (TEMED)	0.5632	0.7196	0.5346	0.4634	0.6476	0.4234
C ₄ (TEMED)	-0.0702	-0.0404	-0.0239	0.0132	0.0448	0.0085
Cu ₁ (MSDS)	0.5783	0.7207	0.5093	0.5166	0.6673	0.4083
Cu ₂ (MSDS)	0.4451	0.6737	0.4812	0.4318	0.6495	0.3670
C ₄ (MSDS)	-0.0141	0.0315	-0.0074	0.0668	0.1161	0.0297
Cu ₁ (DPA)	0.3974	0.7910	0.5206	0.3034	0.6410	0.4176
Cu ₂ (DPA)	0.5039	0.7723	0.5158	0.4108	0.6127	0.4088
C ₄ (DPA)	-0.0939	-0.0498	-0.0220	0.0030	0.0125	0.0069

注:①由 Cu(+2)组成的配合物;②由 Cu(+1)组成的配合物。Cu₁表示双核配合物中第 1 个 Cu 的价态;Cu₂表示双核配合物中第 2 个 Cu 的价态;C₄表示苯氧阴离子中 4 号位 C 的价态。

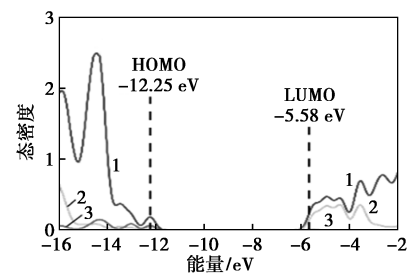
密度图(DOS)、最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)如图 4 所示。3 种配体与



(a) TEMED 与 Cu 离子形成配合物



(b) MSDS 与 Cu 离子形成配合物



(c) DPA 与 Cu 离子形成配合物

1—TDOS; 2—PDOS—Cu; 3—PDOS—N

图 4 不同配体和 Cu 离子形成配合物的态密度图、HOMO 和 LUMO

Cu 离子所形成的配合物,其 HOMO 主要分布于 Cu 原子,羟基中的 O 原子和配体 N 原子,LUMO 主要分布于 Cu 原子和羟基 O 原子。3 种结构上具有相似性的配合物 LUMO 能级存在差异。配体分别为 TEMED、MSDS 和 DPA 时,Cu 离子配合物的 LUMO 能级分别为-5.88、-6.25 eV 和-5.58 eV。LUMO 能级越低,意味着该 Cu 离子配合物更容易接受电子。而投影态密度(PDOS)分析表明,LUMO 主要由 Cu 离子构成。因此当配体为 MSDS 时,LUMO 能级最低(-6.25 eV),此时 Cu 离子更易接受电子,电子转移能垒更低(42.77 kJ/mol)。

2.3 催化剂配合物的稳定性对反应的影响

图 5(a)、(b)和图 5(c)分别展示了以 TEMED、MSDS 和 DPA 为配体时,与 Cu 离子形成的配合物结构中原子间的相互作用。在这些结构中,绿色等值面区域代表了由范德华力引起的吸引力,而蓝色等值面区域则代表了由配位共价键作用产生的吸引力,这些相互作用主要发生在氮原子与 Cu 离子之间,以及氧原子与 Cu 离子之间。N 原子与 Cu 离子之间的配位共价键构成了维持配体与 Cu 离子之间稳定性的关键架构,同时,2 个 Cu 离子之间的稳定性则是通过 Cu 离子与氢氧根中 O 原子之间的配位共价键得以维持的。因此在 Cu 离子配合物的稳定性维持机制中,配体与 Cu 离子之间的相互作用扮演了至关重要的角色。

在催化 2,6-DMP 氧化偶联合成 PPO 的过程中,双核 Cu 离子配合物起着至关重要的作用。在氧化偶联过程中,双核 Cu 离子配合物的解离,进而形成单核 Cu 离子配合物,被认为是催化剂失活的

高的催化活性。

3 结论

采用 TEMED、DPA 和 MSDS 这 3 种胺类化合物与 Cu 离子形成的配合物,催化 2,6-DMP 和 TMBPA 的氧化偶联反应,合成了 PPO。实验结果表明,不同的胺与 Cu 离子形成的配合物对氧化偶联反应产物的收率具有显著影响。通过 DFT 计算,深入探讨了不同胺类配体对反应过程的影响机制。

催化活性不仅与 Cu 离子配合物在双电子转移机制中生成苯氧镡阳离子的能垒、苯氧阴离子亲核进攻的能垒以及 N 原子的电子密度相关,更重要的是,Cu 配合物在反应介质中的稳定性是其发挥催化活性的先决条件。尽管较低电子转移和亲核进攻能垒有利于反应进行,但 Cu 配合物的稳定性在实际催化过程中起着决定性作用。因此,在选择胺作为 Cu 离子配体时,必须综合考虑电子转移过程的反应能垒、亲核进攻过程的反应能垒以及 Cu 离子配合物的稳定性。

综上所述,在设计高效催化剂时,不仅要关注反应能垒的降低,还需确保催化剂在反应条件下的稳定性,从而实现高效的氧化偶联反应合成 PPO。

参考文献

- [1] Hay A S. Poly(phenylene oxides)s and poly(arylene ether)s derived from 2,6-diarylphenols [J]. *Progress in Polymer Science*, 1999, 24(1): 45–80.
- [2] Kobayashi S, Higashimura H. Oxidative polymerization of phenols revisited [J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(6): 1015–1048.
- [3] Nagendra B, Salman S, Peter H. Poly(phenylene oxide) films with hydrophilic sulfonated amorphous phase and physically cross-linking hydrophobic crystalline phase [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(2023): 3489–3498.
- [4] Lu Y F, Wu S H, Wang C. Chemical and physical properties of low-molecular-weight poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (LMW-PPO) synthesized by peroxydisulfate and metal/non-metal catalysts [J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(16): 1933–1944.
- [5] Zhou Y, Ji J, Wu Y. Fluorinated low molecular weight poly(phenylene oxide): Synthesis, characterization, and application in epoxy resin toward improved thermal and dielectric properties [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 157: 110674.
- [6] Shimoyama Y, Nakajima Y. Oxidative depolymerization of polyphenylene oxide into benzoquinone [J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(24): e202300684.
- [7] Hay A S, Blanchard H, Endres G. Polymerization by oxidative coupling [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1959, 81(23): 6335–6336.
- [8] Kim M, Feng X, Kim Y T. Effects of ligand and cosolvent on oxidative coupling polymerization of 2,6-dimethylphenol catalyzed by chelating amine-copper(II) complexes [J]. *Macromolecular Research*, 2013, 21: 1054–1058.
- [9] Pei H J, Han Y M, Liu Y. The highly efficient Cu(I)-aromatic amine complex catalysts for the synthesis of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with controllable molecular weight [J]. *Polymer*, 2024, 307: 127275.
- [10] Viersen F J, Challa G, Reedijk J. Mechanistic studies of the oxidative coupling polymerization of 2,6-dimethylphenol: 1. Kinetics of polymerization catalysed by a copper(II)-tmed complex [J]. *Polymer*, 1990, 31(7): 1361–1367.
- [11] Viersen F J, Challa G, Reedijk J. Mechanistic studies of the oxidative coupling polymerization of 2,6-dimethylphenol: 4. Mechanism of polymer formation catalysed by a copper(II)-tmed complex [J]. *Polymer*, 1990, 31(7): 1368–1373.
- [12] Viersen F J, Challa G, Reedijk J. Mechanistic studies of the oxidative-coupling polymerization of 2,6-dimethylphenol. Part III. Spectroscopic study of copper(II)-N,N,N,N-tetramethylethylenediamine (tmed) complexes under catalytic conditions [J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1989, 108(5): 167–171.
- [13] Patrick G, Aromí G, Willem L. Small heterocyclic ligands improve the copper-catalyzed oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol to poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 214(2): 187–192.
- [14] Patrick G, Willem L, Driessen G C. A simple and selective biphasic catalytic system for the oxidative polymerization of 2,6-dimethylphenol [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2002, 344(8): 890–893.
- [15] Wei C, Challa G. Oxidative coupling polymerization of 2,6-dimethylphenol catalysed by copper(II) complexes of n-methylimidazole [J]. *European Polymer Journal*, 1990, 26(11): 1211–1216.
- [16] Chung Y M, Ahn W S, Lim P K. Biphasic coupling polymerization of 2,6-dimethylphenol using surface-active copper complex catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 148(1): 117–126.
- [17] Chung Y M, Ahn W S, Lim P K. Organic/aqueous interfacial synthesis of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) using surface-active copper complex catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 192(2): 165–174.
- [18] Kresta J, Tkáč A, Příkryl R. Ion-radical mechanism of the polymerization of 2,6-dimethylphenol by oxidative coupling catalysed by CuCl₂-amine complex [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1975, 176(1): 157–175.
- [19] Liu Y, Pang Q H, Meng X G. Oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol catalyzed by copper(II) complexes in aqueous solution [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(4): 2043–2049.
- [20] Gao J, Reibenspies J H, Martell A E. Oxidative coupling polymerization of 2,6-dimethylphenol catalyzed by macrocyclic tetracopper(II) complexes [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2002, 338: 157–164.

(下转第 216 页)

- ronment, 2023, 857: 159172.
- [4] 邱娅璐, 高鹏, 伏毅, 等. 光催化材料降解抗生素废水研究进展 [J]. 化工新型材料, 2025, 53(2): 65-71.
- [5] 陈燕, 李卫土. 抗生素光催化降解: 催化剂的研究进展 [J]. 现代化工, 2024, 44(S1): 42-46.
- [6] Zhao W, Shen Q, Nan T, *et al.* Cobalt-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation in degradation of organic contaminants: Recent advances and perspectives [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 958: 170370.
- [7] Hou J, He X, Zhang S, *et al.* Recent advances in cobalt-activated sulfate radical-based advanced oxidation processes for water remediation: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 770: 145311.
- [8] Zheng X, Niu X, Zhang D, *et al.* Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132323.
- [9] Shi Q, Deng S, Zheng Y, *et al.* The application of transition metal-modified biochar in sulfate radical based advanced oxidation processes [J]. Environmental Research, 2022, 212: 113340.
- [10] Du X, Zhang Y, Si F, *et al.* Persulfate non-radical activation by nano-CuO for efficient removal of chlorinated organic compounds: Reduced graphene oxide-assisted and CuO (001) facet-dependent [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356(6): 178-189.
- [11] Yan P, Shen J, Wang S, *et al.* Removal of 2,6-dichlorophenol in water by CuO activated peroxymonosulfate: Efficiency, mechanism and degradation pathway [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254: 117630.
- [12] Chen F, Chen C, Hu Q, *et al.* Synthesis of CuO@CoNi LDH on Cu foam for high-performance supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126145.
- [13] He Y, Zhang J, Zhou H, *et al.* Synergistic multiple active species for the degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate in the presence of CuO@FeO_x/Fe⁰ [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122568.
- [14] Ji H, Xu Y, Shi H, *et al.* Enhanced activation of persulfate by magnetic NiFe₂O₄@CuO coupled with ultrasonic for degradation of oxytetracycline: Activation mechanism and degradation pathway [J]. Applied Surface Science, 2024, 652: 159373.
- [15] Yao J, Liu J, Wei Z, *et al.* Performance and mechanism of natural chalcopyrite for photocatalytic activation of peroxymonosulfate towards tetracycline degradation [J]. Materials Research Bulletin, 2023, 164: 112275.
- [16] 周书葵, 田瑞, 段毅, 等. CuO/CoFe₂O₄ 活化过一硫酸盐去除四环素的研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(9): 102-108.
- [17] Guo S, Wang H, Yang W, *et al.* Scalable synthesis of Ca-doped α-Fe₂O₃ with abundant oxygen vacancies for enhanced degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 262: 118250.
- [18] Ren W, Nie G, Zhou P, *et al.* The intrinsic nature of persulfate activation and N-doping in carbocatalysis [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(10): 6438-6447.
- [19] Zhang T, Yang Y, Li X, *et al.* Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with nanosized zero-valent copper in combination with ultrasonic irradiation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 239: 116537.
- [20] Deng J, Xu M, Chen Y, *et al.* Highly-efficient removal of norfloxacin with nanoscale zero-valent copper activated persulfate at mild temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 491-503.
- [21] Jawad A, Zhan K, Wang H, *et al.* Tuning of persulfate activation from a free radical to a nonradical pathway through the incorporation of non-redox magnesium oxide [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(4): 2476-2488.
- [22] Liu T, Yin K, Li N, *et al.* Efficient activation of peroxymonosulfate by copper supported on polyurethane foam for contaminant degradation: Synergistic effect and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131741.
- [23] 任富彦. Bi₂O₃/g-C₃N₄-Nd 复合光催化剂的制备及其光催化性能研究 [J]. 现代化工, 2025, 45(3): 160-165, 171.
- [24] Guo S, Li C, You L, *et al.* Facile synthesis of AgFeO₂-decorated CaCO₃ with enhanced catalytic activity in activation of peroxymonosulfate for efficient degradation of organic pollutants [J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2021, 2(8): 2100038.
- [25] Wang B, He D, Zhu D, *et al.* Electron-rich ketone-based covalent organic frameworks supported nickel oxyhydroxide for highly efficient peroxymonosulfate activation and sulfadiazine removal: Performance and multi-path reaction mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 296: 121350.
- [26] Xiao C, Zhang M, Wang C, *et al.* 2D metal-organic framework derived hollow Co/NC carbon sheets for peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136385. ■
- (上接第 210 页)
- [21] Koning C, Challa G, Hulsbergen F. Structure of copper 4-(N,N-dimethylamino) pyridine complexes and their catalytic activity in the oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1986, 34(3): 355-379.
- [22] Kisoo K, Yong K, Kim J I. A highly efficient aromatic amine ligand/copper(I) chloride catalyst system for the synthesis of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) [J]. Polymers, 2018, 10(4): 350.
- [23] Koval I A, Belle C, Selmezi K. Catecholase activity of a μ-hydroxo-dicopper(II) macrocyclic complex: Structures, intermediates and reaction mechanism [J]. JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2005, 10: 739-750.
- [24] Aromí G, Gamez P, Kooijman H. Two new dinuclear sterically crowded Cu II complexes as catalyst precursors for the oxidative coupling of 2,6-Dimethylphenol [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 2003(7): 1394-1400.
- [25] Grimme S, Ehrlich J A, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(15): 154104.
- [26] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of computational chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [27] Higashimura H, Fujisawa K, Kubota M. "Radical-controlled" oxidative polymerization of phenol: Comparison with that of 4-phenoxyphenol [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43(9): 1955-1962.
- [28] Baesjou P J, Driessen W L, Challa G. Kinetics and selectivity of the copper-catalysed oxidative coupling of 4-(2',6'-dimethylphenoxy)-2,6-dimethylphenol [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 140(3): 241-253. ■