

高分子固载化卟啉类 化合物的制备与性能

■ 王蕊欣 著



國防工業出版社

National Defense Industry Press

高分子固载化吡啶类 化合物的制备与性能

王蕊欣 著



国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

卟啉化合物是 20 世纪 60 年代中期迅速发展起来的一种生物模拟物质, 涉及超分子、高分子、化学、物理、生物、材料、信息等多学科, 在光动力治疗、分子识别、光电材料、模拟酶催化、模拟抗体、化学仿生传感器、太阳能转换、光信息数据储备等领域展现了良好的应用前景。而固载化的卟啉化合物改善了自由卟啉化合物的性能, 更拓宽了其应用领域。

本书阐述了卟啉及其衍生物的来源、结构、性能和应用, 并叙述了固载化卟啉的优点、所用载体和固载方式及固载化卟啉的应用, 全面、系统地介绍了作者在卟啉和金属卟啉化合物的固载化及性能研究中取得的重要成果, 包括卟啉和金属卟啉化合物在不同载体上的固载方式的研究、所制得的线型高分子固载化卟啉和金属卟啉的光谱性能研究, 以及聚合物修饰的硅胶固载化金属卟啉的制备和在烃类化合物的仿生催化氧化方面的应用。

本书可供化学、化工、生物、医药、材料及相关学科的研究生、教师和相关科技人员参考学习。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子固载化卟啉类化合物的制备与性能/王蕊欣著. —北京: 国防工业出版社, 2014.12

ISBN 978-7-118-10118-8

I. ①高… II. ①王… III. ①高聚物—制备—研究 ②高聚物—性能—研究 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 104037 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 270 千字

2014 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1500 册 定价 89.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

前 言

卟啉(Porphyrins)及其金属配合物(Metalloporphyrins, MPs)在自然界和生物体中广泛存在,如进行氧传递作用的血红蛋白酶、氧活化和电子传递的细胞色素C与细胞色素P-450以及起酶催化作用的过氧化氢酶属金属铁卟啉系列,而进行光合作用的叶绿素则含有金属镁卟啉,在生命过程中起着重要的作用。卟啉及其衍生物具有18个 π 电子的大共轭结构,赋予其特殊的生理活性与物理化学性能,比如具有载氧、传输电子、催化、分子识别、光敏活性等特性,从而广泛应用于医学、生物化学、材料化学、合成化学、分析化学、能源科学、光信息技术等领域,在材料科学中已经形成一个极为活跃的研究领域。固载化卟啉及金属卟啉能够克服自由卟啉及其衍生物缺乏化学稳定性、易被氧化、分子间易聚集,且不具备可加工性、不易分离回收并循环使用的缺陷,拓宽其应用范围,在材料科学中将具有重要的科学意义。

本书最显著的特色在于:①提出并建立了两种新型固载化卟啉及金属卟啉的方式,即轴向配位和同步合成与固载。其中轴向配位法固载化金属卟啉,不但操作方法简单,容易实施;同步合成与固载法固载化卟啉及金属卟啉,是在形成卟啉环的同时使其固载到高分子载体上,克服了传统键合方式合成自由卟啉效率低、键合困难且易形成以卟啉为交联桥的交联聚合物的缺点。②将聚合物/硅胶杂化材料固载化的金属卟啉应用于烃类化合物的仿生催化氧化,催化廉价又洁净的分子氧(O_2)在温和的条件下,绿色、高效、选择性地氧化烃类化合物,不但可避免目前所使用的传统强氧化剂所带来的严重污染环境的缺陷,而且具有较高的催化活性与选择性,此外,还使得催化剂具有良好的重复使用性。

本书首先对卟啉及其衍生物的结构、性能和应用等进行了阐述;在了解卟啉化合物的基础上,分析了自由卟啉在使用中的缺点,对改善的方式即实现卟啉的固载化及所用载体进行了系统的总结;然后详细介绍了多种固载化卟啉及金属卟啉的载体的设计、制备原理与制备过程的特点,包括基于甲基丙烯酸缩水甘油酯和4-乙烯基吡啶的线型均聚物或共聚物,以及这些共聚物修饰的硅胶类聚合物/无机杂化材料等载体,并分析了其作为载体的可能性;然后对固载化卟啉及金属卟啉的方式进行了详细介绍,包括共价键合、新建立的轴向配位、同步合成与固载法,并通过对各类固载原理及固载过程特点的分析,论证了轴向配位和同步合成与固载这两种新建立的固载方式对卟啉及金属卟啉固载化的科学性,对于线型

高分子固载化卟啉及金属卟啉，详细介绍了其光谱性能；最后对聚合物/硅胶杂化材料固载化金属卟啉在仿生催化领域的应用进行了详细介绍。

本书在撰写过程中，参阅了国内外众多学者的卓越工作，在此谨对他们表示衷心的感谢。本书作者的研究工作得到了中北大学博士生导师高保娇教授的指导，在此对高教授致以诚挚的谢意。同时对章艳、王飞宇、张国海、田鹏、陈英军、顾来源、赵婧、喻龙、王洪静等研究生为本书内容做出的贡献表示感谢。此外，本书的研究工作还得到了国家青年科学基金、山西省自然科学基金、山西省青年科技研究基金等项目的资助，在此成书之际，作者还想对这些项目给予的支持一并表示感谢。

由于作者水平和学科知识有限，书中缺点和错误在所难免，敬请广大读者提出宝贵的意见和建议。

作 者

2015 年 2 月 22 日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 卟啉及其衍生物概述	2
1.1.1 卟啉及其衍生物的结构	2
1.1.2 卟啉及其衍生物的性质	2
1.1.3 卟啉及金属卟啉衍生物的分类	3
1.1.4 卟啉及衍生物的合成方法	4
1.2 卟啉化合物的应用	6
1.2.1 在光电材料中的应用	6
1.2.2 在分析化学方面的应用	7
1.2.3 在生命科学和医药学方面的应用	7
1.2.4 在仿生催化方面的应用	8
1.3 自由卟啉化合物的缺点	9
1.4 卟啉及金属卟啉的固载化	10
1.4.1 不同载体的固载型卟啉及金属卟啉	10
1.4.2 卟啉及金属卟啉的固载方法	13
1.5 固载化卟啉和金属卟啉的应用及其国内外研究进展	18
1.5.1 固载化金属卟啉作为催化剂的研究进展	18
1.5.2 固载化金属卟啉在传感器方面的应用	19
第 2 章 共价键合型高分子化卟啉的制备及光学性能	21
2.1 THPP 的合成	22
2.1.1 THPP 的合成原理	22
2.1.2 THPP 的合成过程	22
2.1.3 THPP 的表征	23
2.1.4 THPP 的合成工艺优化	24
2.2 HPP-PGMA 及 MnP-PGMA 的制备	26
2.2.1 HPP-PGMA 及 MnP-PGMA 的制备原理	26
2.2.2 HPP-PGMA 及 MnP-PGMA 的制备过程	28
2.2.3 HPP-PGMA 及 MnP-PGMA 的表征	29

2.2.4	PGMA 与 THPP 键合反应过程的特点及催化剂的作用	30
2.3	HPP-PGMA 及 MnP-PGMA 的光谱性能	31
2.3.1	HPP-PGMA 与 MnP-PGMA 的电子吸收光谱	31
2.3.2	HPP-PGMA 与 MnP-PGMA 的荧光发射光谱	33
2.4	小结	35
第 3 章	轴向配位实现金属卟啉的高分子化及其光学性能	36
3.1	线型高分子化金属卟啉的制备	36
3.1.1	P(4VP-co-St)与金属卟啉轴配反应的原理	36
3.1.2	取代四苯基卟啉的制备	37
3.1.3	四苯基卟啉的金属化	37
3.1.4	共聚物 P(4VP-co-St)的制备	38
3.1.5	线型高分子化金属卟啉的制备及表征	38
3.2	线型高分子化金属卟啉的表征	38
3.2.1	ZnTPP-P(4VP-co-St)的红外光谱	38
3.2.2	ZnTPP-P(4VP-co-St)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱	39
3.3	轴配反应的工艺条件优化	41
3.3.1	轴配反应过程中时间的优化	41
3.3.2	轴配反应过程中温度的优化	41
3.4	高分子化金属卟啉 MTXPP-(P4VP-co-St)的光谱学性能	42
3.4.1	电子吸收光谱	42
3.4.2	金属卟啉功能化共聚物 MP-P(4VP-co-St)的荧光发射光谱的测定	49
3.5	小结	51
第 4 章	同步合成与固载实现金属卟啉的高分子化及其光学性能	52
4.1	共聚物 P(GMA-co-MMA)的制备及其单体竞聚率的测定	53
4.1.1	共聚物 P(GMA-co-MMA)的制备原理	53
4.1.2	共聚物 P(GMA-co-MMA)的制备过程	53
4.1.3	共聚物 P(GMA-co-MMA)的表征	54
4.1.4	共聚物 P(GMA-co-MMA)的组成及竞聚率的测定	55
4.2	在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链同步合成与键合卟啉	60
4.2.1	在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链同步合成与键合卟啉的原理	60
4.2.2	在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链同步合成与键合卟啉	60
4.2.3	在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链同步合成与键合卟啉的表征	62
4.2.4	共聚物 P(GMA-co-MMA)与 HBA 的键合反应的特点	65
4.2.5	在 P(GMA-co-MMA)侧链上同步合成与键合卟啉反应的特点	67
4.3	卟啉功能化共聚物的谱学性能	70

4.3.1	电子吸收光谱	70
4.3.2	三种卟啉功能化共聚物的荧光发射光谱	73
4.4	小结	76
第 5 章	共价键合法在微粒 PGMA/SiO ₂ 上固载锰卟啉及其催化氧化性能	78
5.1	锰卟啉在接枝微粒 PGMA/SiO ₂ 上的固载化	78
5.1.1	基于 PGMA/SiO ₂ 的卟啉和锰卟啉的固载化原理	78
5.1.2	基于 PGMA/SiO ₂ 的卟啉和锰卟啉的固载化过程	78
5.1.3	PGMA/SiO ₂ 固载化的卟啉和锰卟啉的红外光谱表征	81
5.1.4	PGMA/SiO ₂ 固载化卟啉反应过程的特点	82
5.1.5	键合微粒 HPP-PGMA/SiO ₂ 与 Mn 离子配合过程的规律	84
5.2	MnP-PGMA/SiO ₂ 的催化性能	85
5.2.1	金属卟啉催化分子氧直接氧化碳氢化合物的反应机理	85
5.2.2	MnP-PGMA/SiO ₂ 催化分子氧氧化乙苯	87
5.3	小结	91
第 6 章	轴向配位法在 P(4VP-co-St)/SiO ₂ 上固载化金属卟啉及其催化氧化性能	92
6.1	接枝微粒 P(4VP-co-St)/SiO ₂ 的制备	92
6.1.1	P(4VP-co-St)/SiO ₂ 的制备原理	92
6.1.2	溶液聚合在硅胶表面接枝聚合 4-乙烯基吡啶和苯乙烯	93
6.1.3	复合微粒 P(4VP-co-St)/SiO ₂ 的表征	94
6.1.4	硅胶表面接枝聚合 4-乙烯基吡啶-co-苯乙烯的特点	95
6.2	接枝微粒 P(4VP-co-St)/SiO ₂ 固载化金属卟啉的制备	98
6.2.1	P(4VP-co-St)/SiO ₂ 固载金属卟啉的原理	98
6.2.2	金属卟啉在 P(4VP-co-St)/SiO ₂ 粒子表面上的固载化	99
6.2.3	固体仿生催化剂 MTXPP-P(4VP-co-St)/SiO ₂ 的表征	99
6.2.4	轴配反应的特点	102
6.3	P(4VP-co-St)/SiO ₂ 固载化金属卟啉催化氧化乙苯	103
6.3.1	金属卟啉仿生催化的理论	103
6.3.2	乙苯的分子氧催化氧化	104
6.3.3	CoTPP-P(4VP-co-St)/SiO ₂ 的催化活性和选择性	107
6.3.4	不同载体固载化金属卟啉仿生催化剂的催化活性和选择性	107
6.3.5	不同金属中心的固载化金属卟啉仿生催化剂的催化活性	108
6.3.6	不同取代基的固载化金属卟啉仿生催化剂的催化活性	109
6.3.7	CoTXPP-P(4VP-co-St)/SiO ₂ 催化氧化乙苯的特点	110
6.3.8	循环使用次数与催化活性	112

6.4 小结	113
第 7 章 同步合成与固载法在交联微球 GMA/MMA 上固载金属卟啉及其催化氧化性能	115
7.1 金属卟啉在交联微球 GMA/MMA 上的同步合成与固载	115
7.1.1 金属卟啉在交联微球 GMA/MMA 上的同步合成与固载的原理	115
7.1.2 HBA 对交联微球 GMA/MMA 的化学改性	117
7.1.3 卟啉在交联微球 GMA/MMA 上的同步合成与固载	122
7.1.4 交联微球 GMA/MMA 上固载化卟啉的金属化	126
7.2 交联微球 GMA/MMA 固载化钴卟啉催化氧气氧化乙苯	127
7.2.1 钴卟啉固体催化剂催化氧化乙苯	127
7.2.2 钴卟啉固体催化剂在分子氧氧化乙苯过程中的催化作用	127
7.2.3 钴卟啉固体催化剂的重复使用次数与催化活性	130
7.3 交联微球 GMA/MMA 固载化钴卟啉催化氧化 β -萘酚	130
7.3.1 钴卟啉固体催化剂催化氧化 β -萘酚的机理	130
7.3.2 钴卟啉固体催化剂催化氧化 β -萘酚	131
7.3.3 钴卟啉固体催化剂的催化活性	133
7.3.4 钴卟啉固体催化剂催化氧化 β -萘酚的特点	133
7.4 小结	136
第 8 章 交联聚苯乙烯微球表面同步合成与固载金属卟啉及其催化氧化性能	138
8.1 聚苯乙烯交联微球表面同步合成与固载金属卟啉	138
8.1.1 聚苯乙烯交联微球表面同步合成与固载金属卟啉的原理	138
8.1.2 聚苯乙烯交联微球表面键合对羟基苯甲醛	140
8.1.3 卟啉在 HBA-CPS 微球表面的同步合成与化学固载	145
8.1.4 聚苯乙烯交联微球固载化卟啉的金属化	149
8.2 固载化金属卟啉的催化氧化性能	150
8.2.1 聚苯乙烯交联微球固载化钴卟啉催化氧化乙苯	150
8.2.2 钴卟啉固体催化剂的催化氧化性能	150
8.3 小结	151
第 9 章 交联聚苯乙烯微球表面同步合成与固载金属卟啉及其催化氧化环己烷的性能	153
9.1 聚苯乙烯交联微球表面同步合成与固载金属卟啉	153
9.1.1 聚苯乙烯交联微球表面同步合成与固载金属卟啉的原理	153
9.1.2 醛基化改性聚苯乙烯交联微球的制备	154

9.1.3	卟啉在 CPS 微球表面的同步合成与固载	158
9.1.4	CPS 微球固载化卟啉的金属化	163
9.2	固载化金属卟啉对环己烷的催化氧化	165
9.2.1	金属卟啉固体催化剂催化环己烷的分子氧催化氧化	165
9.2.2	固载化钴卟啉在分子氧氧化环己烷羟基化过程中的催化特性	166
9.2.3	固载化锰卟啉在分子氧氧化环己烷羟基化过程中的催化特性	168
9.2.4	外环取代基对金属卟啉催化活性的影响	170
9.2.5	不同中心配位金属离子对金属卟啉催化活性的影响	171
9.2.6	金属卟啉固体催化剂的重复使用次数与催化活性	171
9.3	小结	172
第 10 章	CPS 微球固载化阳离子金属卟啉/杂多酸复合催化剂及其催化氧化特性	174
10.1	CPS 微球固载化阳离子金属卟啉/杂多酸复合催化剂	174
10.1.1	CPS 微球固载化阳离子金属卟啉/杂多酸复合催化剂的原理	174
10.1.2	CPS 微球固载化阳离子金属卟啉的制备	176
10.1.3	CPS 微球固载化阳离子金属卟啉的表征	177
10.1.4	CPS 微球同步合成与固载化叔胺基苯基卟啉的特点	179
10.1.5	固载化阳离子卟啉与钴盐配位反应过程的特点	181
10.1.6	固载化阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂的制备及表征	182
10.2	固载化金属卟啉对乙苯的催化氧化	183
10.2.1	固载化阳离子钴卟啉的催化活性	183
10.2.2	固载化阳离子钴卟啉/杂多酸复合催化剂的催化特性	184
10.2.3	主要因素对复合催化剂催化性能的影响	185
10.2.4	催化剂的循环使用性能	187
10.3	固载化金属卟啉对环己烷的催化氧化	187
10.3.1	环己烷的分子氧催化氧化	187
10.3.2	固载化钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂在分子氧氧化环己烷过程中的催化特性	188
10.3.3	主要因素对复合催化剂催化性能的影响	190
10.3.4	催化剂的循环使用性能	192
10.4	小结	193
参考文献		194

第1章 绪 论

卟啉 (Porphyrins) 及其金属配合物 (Metalloporphyrins, MPs) 在自然界和生物体中广泛存在, 如进行氧传递作用的血红蛋白酶、氧活化和电子传递的细胞色素 C 与细胞色素 P-450 以及起酶催化作用的过氧化氢酶属金属铁卟啉系列, 而进行光合作用的叶绿素则含有金属镁卟啉 (结构如图 1-1 所示), 在生命过程中起着重要的作用。自从 1880 年 Hope-Seyler 从氯化血红素及叶绿素中分离出血卟啉和叶卟啉, 并开始卟啉化学的研究以来, 已吸引了众多化学工作者致力于这一研究领域。20 世纪 60 年代中期, 以卟啉化合物为基础的生物模拟研究发展十分迅速。卟啉及其衍生物具有 18 个 π 电子的大共轭结构, 赋予其特殊的生理活性与物理化学性能, 比如具有载氧、传输电子、催化、分子识别、光敏活性等特性, 从而广泛应用于医学 (光动力治疗)、生物化学 (分子识别)、材料化学 (光电材料)、合成化学 (仿生催化)、分析化学 (传感器)、能源科学 (太阳能转换)、光信息技术 (光信息数据储备) 等领域, 在材料科学中已经形成一个极为活跃的研究领域。尤其作为仿生催化剂能够模拟细胞色素 P-450 酶, 催化廉价又洁净的分子氧 (O_2) 在温和的条件下, 绿色、高效、选择性地氧化烃类化合物, 避免目前所使用的传统强氧化剂所带来的严重污染环境的缺陷, 解决了有机合成工业的重大难题。然而自由卟啉及其衍生物易被氧化, 分子间易聚集, 而且不具备可加工性, 不易分离回收并循环使用, 故使其应用受到限制。依据目前国内外的研究现状, 将卟啉或金属卟啉以不同方式固定到各种载体上是克服上述缺陷的有效途径。

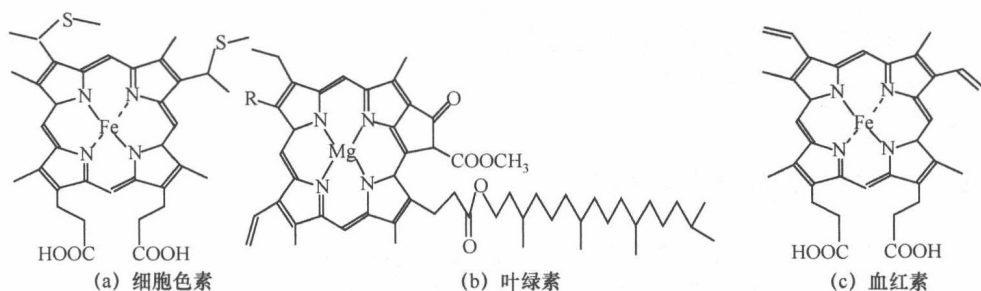


图 1-1 天然金属卟啉的化学结构式

1.1 卟啉及其衍生物概述

1.1.1 卟啉及其衍生物的结构

各种不同的金属卟啉由于其所具有的奇异功能而受到科学家们的广泛重视。1904 年, Laldlaw 首次用人工的方法将自然金属铁重新插入原卟啉中; 1909 年, Milroy 合成第一个非自然金属卟啉配合物。百余年来, 化学家对各种金属卟啉进行了广泛的结构、光谱、电化学、光化学及反应性能研究, 发现卟啉配合物在生物化学、药物化学、石油化学、有机化学、分析化学、固体化学等领域中具有重要应用, 特别是以金属卟啉化合物作为光电材料及仿生催化剂的研究受到广泛关注, 发展十分迅速。

卟啉是 1912 年由 Kuster 首次提出的, 其结构为大环的“四吡咯”结构, 当时认为该结构是不稳定的, 未被人们认可; 直到 1929 年由 Fisher 和 Zeile 合成了氯高铁卟啉 (Haemin), 其结构才被证实。

卟啉是卟吩 (Porphine) 外环带有取代基的同系物和衍生物的总称, 是含有 4 个吡咯分子的大环类化合物, 其中包括由 4 个氮杂原子组成的有一定空间位置和配位能力的配位环境, 其母体卟吩自由碱的结构如图 1-2 所示。

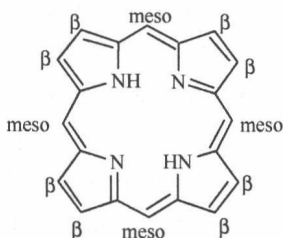


图 1-2 卟吩自由碱示意图

卟吩是由次甲基将 4 个吡咯连接在一起的大环化合物, 其分子是平面结构, 环上的碳、氮均采用 sp^2 杂化, 剩余的一个 p 轨道被单电子或孤对电子占有, 碳和吡咯环上的氮都提供单个 π 电子, 同氢连接共轭的氮原子提供 2 个 π 电子。所以卟吩是一个 16 元环 18π 电子的大共轭体系。卟吩分子中 4 个吡咯环的 8 个 β 位和 4 个中位 (meso-) 的氢原子均可被其他基团所取代, 生成各种各样的卟吩衍生物, 即卟啉。

1.1.2 卟啉及其衍生物的性质

卟啉类化合物具有刚性环结构、环内电子流动性好、环平面易修饰等特点, 具有超强的配位能力, 最显著的化学特性是易与金属离子形成 1:1 的配合物, 元素周期表中几乎所有金属和一些非金属元素都可以与卟啉作用形成各种卟啉配合

物。当卟吩自由碱的 2 个吡咯上的 H 被金属离子取代时，形成金属卟啉，现在卟啉几乎与所有的金属离子都能形成配合物，配合物的种类繁多，如图 1-3 所示为四苯基卟啉（TPP）与金属配位后形成的金属卟啉。卟啉和金属卟啉都是高熔点（通常大于 300℃）、紫红色固体粉末或结晶固体，多数不溶于水和碱，但能溶于矿酸而无树脂化作用，溶液有荧光，热稳定性强。

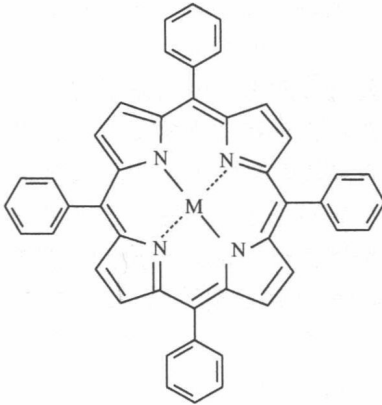


图 1-3 金属卟啉示意图

由于卟啉及金属卟啉配合物独特的化学结构，使其具有特殊的生理活性与物理化学性能，比如具有载氧、传输电子、催化、分子识别、光敏活性等特性，在紫外或可见光作用下，能有效释放单线态氧。卟啉分子的 HOMO 与 LUMO 之间的能级差很低，荧光波长较长，一般在 640nm 以上，是很好的红光发射材料，且荧光光谱的半峰宽较窄（一般只有二十几纳米）、色度纯，另外液体荧光量子效率高。卟啉结构易于修饰，很容易通过改变卟啉化合物的结构来改变分子的荧光发射波长。在卟啉的合成过程中，可以通过在卟啉的不同周边位置上引入不同的取代基来达到上述目的。如通过增大卟啉分子的共轭程度，降低分子的激发态与基态的能级差，实现分子的荧光发射峰的红移，得到更好的红光发射。卟啉易形成金属配合物。金属离子的配合物在有机发光中起着重要作用。自由碱卟啉分子具有很强的配位能力，可以形成不同种类金属卟啉，另外金属卟啉仍有较强的荧光。

在目前材料科学中，模拟天然卟啉的结构与功能，合成结构与性能各异的卟啉与金属卟啉，并应用于各个领域，如医学（光动力治疗）、生物化学（分子识别）、材料化学（光电材料）、合成化学（仿生催化）、分析化学（传感器）、能源科学（太阳能转换）、光信息技术（光信息数据储备）等，在材料科学中已经形成一个极为活跃的研究领域。

1.1.3 卟啉及金属卟啉衍生物的分类

卟啉通常分为两类：①脂溶性卟啉化合物，通常溶于有机溶剂，如氯仿、二

氯甲烷、乙酸乙酯、苯等脂溶性溶剂；②水溶性卟啉化合物，通常溶于水、甲醇、乙醇、丙酮、乙腈等亲水性有机溶剂中。

按照不同的分类标准，金属卟啉可分为不同种类。元素周期表中几乎所有的金属和一些非金属元素都可以与卟啉作用形成各种卟啉配合物。按金属在元素周期表的位置，金属卟啉可分为主族金属卟啉、过渡金属卟啉和铜系、钢系金属卟啉。按金属原子在卟啉环上的结构，金属卟啉又可分为平面内型金属卟啉和平面外型金属卟啉。

金属卟啉按其结构，又可以分为三类：①不同金属原子螯合的 TPP 类金属卟啉，该类卟啉易于合成，现广泛应用于各类催化氧化体系；②在第一类金属卟啉大环体系的苯基上引入各类取代基后的衍生物，包括冠醚型卟啉、对面型卟啉等，由于取代基的引入，使金属卟啉在催化过程中的手性对映选择、位阻大小或亲电子性有所改变，使其催化作用具有一定的选择性，能更好地模拟生物酶；③在构成卟啉环的吡咯 β 位上引入氟、氯、溴等原子，对卟啉环进行修饰，改变卟啉性质，提高了拟真程度。

1.1.4 卟啉及衍生物的合成方法

早期的卟啉是从含有卟啉化合物的天然产物中通过提取、分离、纯化等方法得到的，如血红素、叶绿素等。目前有两种途径可得到目标卟啉分子：天然卟啉的结构修饰和卟啉化合物的全合成。天然卟啉的结构修饰虽然能很方便地进行结构的改造，但是受到结构本身的限制，同时外环官能基团的选择也十分有限，此外，也限制了卟啉化合物的本身生理活性。自从 1967 年 A.D. Adler 提出用吡咯和芳醛在丙酸介质中进行缩合反应，直接合成卟啉类试剂的简便方法以来，卟啉类试剂的合成和应用在国内外，特别是在国内得到较快的发展。卟啉可以分为水溶性卟啉和非水溶性卟啉，其合成方法也不同，水溶性卟啉的合成包括两种方法：一种是以 meso-苯基卟啉为母体，在苯环上直接或间接引入亲水性基团；另一种是用含有亲水性取代基团的吡咯或含有亲水性基团的醛为原料进行合成。非水溶性卟啉的合成方法有 Rothmund 法、Adler 法、Lindsey 法、郭灿城法、微波激励法等。

(1) Rothmund 法。卟啉化合物最早由 Rothmund 合成，该方法曾经是卟啉化合物合成的经典方法。以醛类化合物（甲醛、乙醛、苯甲醛等）和吡咯为原料，以吡啶和甲醇为溶剂在封口的玻璃管中反应，水浴 90~95℃ 下反应 30min。反应产率以吡咯计算，用 1g 吡咯可得纯卟啉 1mg。该法反应时间长，所需反应条件也很苛刻，并且要求反应器密闭隔氧，底物浓度较低；而且后处理非常麻烦，反应产率低，仅有极少数的芳醛可用于合成卟啉，因此该方法逐渐为后人所改进。

(2) Adler 法。在前人的研究基础上，Adler 对合成卟啉的方法进行了改进，并在 1964 年提出了卟啉生成的反应机理。他认为吡咯与苯甲醛在酸催化下首先脱水生成链状化合物，当聚合单元数目为 4 时，链状化合物被氧化环合从而生成四

苯基卟啉。

1967 年, Adler 等人改进了 Rothmund 的方法, 提高了卟啉的产率, 研究中他发现卟啉的产率取决于溶液的酸碱性、溶剂的种类、反应温度和反应物的浓度等因素。他们采用苯甲醛和新蒸的吡咯在丙酸中回流下 (141°C) 反应 30min, 冷却至室温后过滤, 分别用甲醇和热水洗涤滤饼, 制得蓝紫色晶体, TPP 产率为 20% 左右。然后在适当的有机溶剂中与要引入的金属盐类进行回流, 得到相应的金属卟啉。采取这种方法, 约有 70 多种醛类化合物和吡咯反应合成了卟啉化合物。但由于反应条件的限制, 一些带敏感基团或对酸敏感的取代苯甲醛不能用作原料; 同时用带有强吸电子基团的苯甲醛进行合成时产率特别低; 而且由于底物浓度高及反应温度高, 反应生成大量焦油, 纯化较困难 (特别是对于不易结晶或不易被沉淀的卟啉来说)。

(3) Lindsey 法。1987 年, Lindsey 等人进一步改进了传统的四苯基卟啉的合成方法, 采用苯甲醛和吡咯在氮气保护下, 于二氯甲烷溶剂中用三氯化硼-乙醚作为催化剂, 室温下反应生成四氢卟啉 (TPC), 然后以二氯二腈基苯醌 (DDQ) 氧化合成 TPP, 产率可达 30%~40%。但是这种合成方法反应浓度低, 且最大反应容积为 1L, 放大后效果不好; 反应条件苛刻, 需要无水无氧操作, 且反应还不能一步生成 TPP, 必须在反应过程中另外加入氧化剂; 一些取代苯甲醛, 例如对硝基苯甲醛, 与吡咯形成的低聚物, 在 CH_2Cl_2 中不溶, 不能进一步转化为产物。因而此合成卟啉的方法仍需要改进。

(4) 微波激励法。有机微波化学, 是指利用微波辐射来加速有机反应、改变反应机理或开启新的反应通道的一门交叉学科。

1992 年, 法国化学家 Petit 提供了一种新的合成方法: 将吡咯和苯甲醛吸附于无机载体硅胶上, 利用载体的酸性催化作用, 在微波激励下合成四苯基卟啉, 反应 10min 后, 直接用柱层析法分离, 得到四苯基卟啉, 产率为 9.5%。北京轻工业学院刘云等以二甲苯为溶剂、以对硝基苯甲酸作为催化剂, 把苯甲醛和吡咯在微波炉中反应 20min, 可以高产率地得到四苯基卟啉, 产率达到 42%。

(5) 郭灿城法。国内也进行了一些关于 TPP 合成新方法的研究。郭灿城等采用 DMF 为溶剂、无水 AlCl_3 为催化剂, 苯甲醛和吡咯缩合反应生成 TPP, 然后经过中性氧化铝柱分离, 报道产率可达 30%, 高于 Adler 法, 并且反应过程中无需氮气保护, 产物中不含副产物 TPC, 反应时间也较短。该方法的适用范围较广, 对于以取代苯甲醛为原料的合成反应, 产率在 25%~30% 之间。缺点是催化剂 AlCl_3 易与水反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 给产物的分离造成困难。

卟啉类试剂在合成方面主要有两个问题。一是产率较低, 一般在 10%~30%。这种情况与原料本身的性质和反应过程有关, 因吡咯和芳醛本身容易聚合, 卟啉的形成过程又是 4 分子吡咯和 4 分子芳醛的缩合反应, 其反应历程大致如图 1-4 所示, 由此可见, 反应是比较复杂的, 如果在芳醛的苯环上或吡咯环上有吸电子或推电子取代基存在, 则对反应的难易和产率都将有影响。二是卟啉的合成条件

的影响。按一般方法，即在丙酸介质中回流，这样反应酸度、温度、溶剂都固定了，如果改变溶剂就必须充分考虑这些条件的影响，若以酸作催化剂，它能增强芳醛中金属卟啉氧还原催化剂的制备、表征及电化学特性研究羰基的活性，利于缩合反应，但酸度要适当。卟啉合成的催化剂除酸外，还有 BF_3 -乙醚、无水 AlCl_3 等。因此，研究如何提高产率、如何优化反应条件合成各个应用领域性能更好的卟啉试剂，具有非常重要的意义。

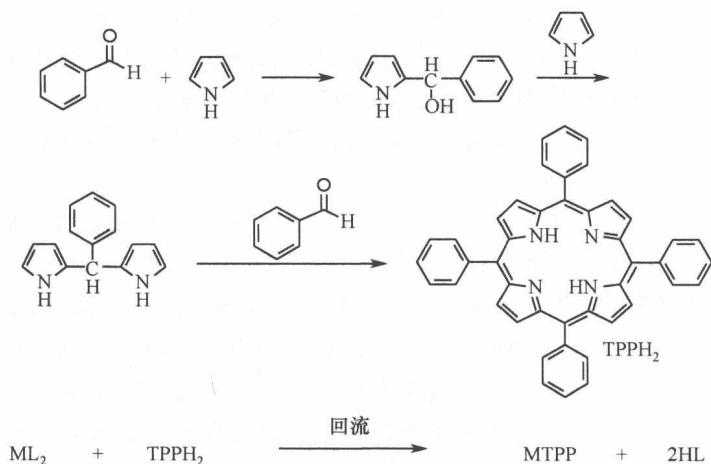


图 1-4 卟啉和金属卟啉的合成过程

1.2 卟啉化合物的应用

从生命体系的配位化学角度看，卟啉是除蛋白质、核酸碱基之外的另一类最重要的生物配体，例如，作为高等动物氧载体的血色素辅基是铁卟啉，这是生命金属铁占主导地位的生物利用形式；而镁卟啉用于形成叶绿素，是高等植物和绝大多数藻类进行光合作用、实现能量转化的必备分子器件。此外，维生素 B12 中的钴卟啉以及胆红素 IX 等金属卟啉在生命的其他新陈代谢过程中也发挥着重大作用。

人工模拟合成的卟啉及金属卟啉化合物独特的生物活性与物理化学特性，在 高分子光电材料、分析化学、生命科学和医药学及化学催化等不同领域的各个方面都应用广泛，科学界乃至化工工程学界对卟啉的研究热度正在逐年增加。

1.2.1 在光电材料中的应用

卟啉是一类由 4 个吡咯环通过次甲基相连形成的具有 18 个 π 电子的共轭大环化合物，利用其独特的电子结构和光电性能，可以模拟生物光合作用中的光制电荷转移和能量转移，制备各种光电功能材料。目前，卟啉及其衍生物在有机太阳能电池、分子光电器件、电致发光材料和光存储材料等方面广泛应用。此外，许

多金属卟啉还具有液晶性能，尤其过渡金属卟啉，可作为压敏器件的磷光材料来制备高效能生物氧传感器。

1988 年，S.A. VanSlyke 等人采用了卟啉作为空穴传输材料来制备发光器件。1996 年，P.E. Burrows 等人利用四苯基卟啉和 8-羟基喹啉铝作为发光材料，制备了双发光层的器件，实现了随电压的变化发光颜色由绿到红可调。1997 年，Y. Hamada 报道了用锌卟啉（ZnTPP）作为发光材料，制备了三层器件，得到了很好的红色光，发光波长为 635nm，但对器件的亮度和效率没有具体的报道。接着 H.R. Kerp 等人用 ZnTPP 作为掺杂剂研究了激子在染料中的能量传递过程，这为卟啉发光提供了一定的理论基础。1998 年，M.A. Baldo 等人利用八乙基卟啉铂（PtOEP）的三线态发光得到了很高效率的红色磷光发光器件，随后人们对卟啉的三线态发光进行了广泛的研究。但是磷光器件要求无氧操作等条件，制备工艺苛刻，对实际应用带来很大的困难。1999 年，Y. Sakakibara 等人制备了以还原四苯基卟啉（TPC）掺杂 8-羟基喹啉铝的器件，得到了较高色纯度的红色光。国内，张德强等人用八乙基卟啉锌掺杂 8-羟基喹啉铝制得了不同质量掺杂分数的器件，也得到了红色光。最近 Z. Bo 等将具有高发光效率的芴连接到卟啉环上合成了具有高发光效率的卟啉化合物。

1.2.2 在分析化学方面的应用

卟啉类化合物可以与许多金属离子络合生成 1:1 的配合物，在 400~500nm 之间有强的 Soret 谱带，吸光系数在 $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 之间，因此广泛应用于痕量金属的分光光度分析，可测定许多过渡金属离子，如 Cu、Zn、Cd、Hg、Pb、Mn、Mg、Pd、Co、Fe 等。该方法灵敏度高、选择性好、操作简便快速。其次，在荧光探针分析、磷光分析和蛋白质分子识别等领域也广泛应用。

1.2.3 在生命科学和医药学方面的应用

金属卟啉在医药方面的应用主要有两方面：检测和治疗恶性肿瘤。卟啉及其金属络合物对一些组织有特殊的亲和力，以利用它来识别病体组织，探测生物大分子，如利用 Gd-卟啉化合物的射线增强作用，可以有效地诊断癌症和其他疑难疾病，而且具有对人体几乎无害的优点，因此可以作为光动力疗法中的光敏剂。

光动力疗法（Photodynamic Therapy, PDT）是一种将光和药剂相结合用于治疗癌变细胞或组织的医学方法，其基本原理是具有光敏性质的药剂（光敏剂）被癌细胞摄取后，能较长时间停留在癌细胞内。光敏剂本身无毒性，但经一种特殊波长的光（常用 630nm 的激光）照射后，可与氧起反应，产生一种具有毒性作用的活性态氧离子，从而破坏癌细胞。PDT 是继手术疗法、化学疗法和放射疗法之后的第四种癌症疗法。早在 20 世纪 20 年代，Pclcard 就发现血卟啉的光毒效应，直到近 20 年来 PDT 才迅速发展成为激光、医学、生物和化学的一个