

高分子卟啉及其金属配合物的研究进展

王荣民 王云普

(西北师范大学化学系,兰州,730070)

提要 高分子金属卟啉在载氧、导电及催化氧化性能方面日益受到重视,高分子金属卟啉有多种连接方式,如金属卟啉以配位键或共价键担载于高分子,金属卟啉轴向聚合及卟啉平面聚合等。本文综述了近10年来高分子卟啉及其金属配合物在合成和性能方面的最新研究成果。

关键词 高分子担载卟啉,聚金属卟啉,卟啉

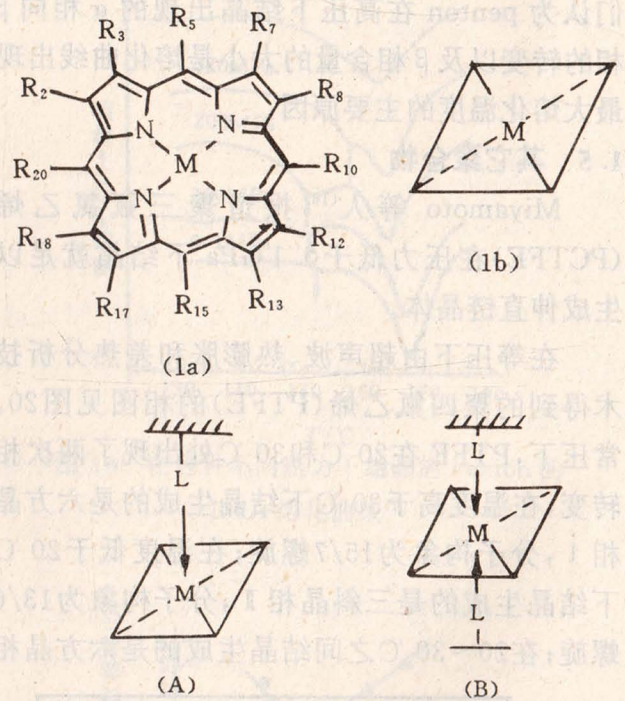
叶绿素、血红蛋白、维生素 B₁₂ 及一些生物酶等在生命现象中起着十分重要的作用,其结构的核心是金属卟啉。为了探索光合作用及一些生物过程的实质,对卟啉的研究已有上百年的时间^[1~3]。目前,卟啉化合物已被应用于光能转换、光解水、催化、导电、铁磁性、载氧性、医药等许多方面。随着卟啉核微观环境的变化,其性能也相应的变化。高分子能为卟啉核提供特殊的微观环境,使卟啉化合物表现出一些优良性能。有关这方面的研究正在不断地深入。Tsuchida^[4a]和 Wöhrle^[4b]分别于1977年和1983年对高分子平面型金属配合物(包括高分子金属卟啉)进行了综述。本文着重综述近10年的研究成果。

卟啉分子有多个取代位置(如 Ia 所示, Ib 为简式)。高分子卟啉有多种连接方式,按其连接方式的不同,主要分为4类。

1 金属卟啉与高分子以配位键结合

含有碱性基团,如吡啶、咪唑等的高分子配体从轴向与金属卟啉进行第5位(A)或第6位(B)配位。其中,金属卟啉以物理吸附的方式包埋或嵌入于高分子化合物,是高分子卟啉中特殊而重要的一个分支。

该类化合物可从天然产物中提取的或合成的小分子金属卟啉在适当的溶剂中与高分子配体进行配合来制得。



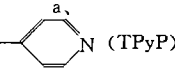
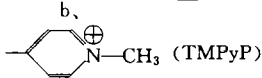


(1) 原卟啉-X-Fe^{II}或Fe^{III}的配合物(血红蛋白、氯化血红蛋白)及其二甲酯衍生物(2)(如表1所示,以下编号与表中或图中相应)等与含N原子的高分子配体相结合,如聚乙烯基吡啶、聚乙烯基咪唑、聚(1-乙基-2-甲基)咪唑^[6]及聚



王荣民 生于1966年,1988年毕业于西北师范大学化学系,1991年获理学硕士学位。现在西北师范大学工作。从事有机化学教学及金属有机功能高分子的研究工作。已在国际、国内学术会议及刊物上发表研究论文10余篇。

表 1 以配位键担载于高分子的金属卟啉

化合物编号	取代基 [*]	中心离子
(2)	$R_{2,7,12,18} \text{---} \text{CH}_3, R_{3,8} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2$ $R_{13,17} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}'$	$\text{Fe}^{\text{I}}, \text{I}^{\text{I}}$ $2\text{H}, \text{Co}^{\text{I}}$
(3)	$R_{2,7,12,17} \text{---} \text{CH}_3,$ $R_{13,17} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	$\text{Fe}^{\text{I}}, \text{Cl}$
(4)	$R_{5,10,15,20}$ —  R' R' — $\text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2,$ (TPP), (THPP), (ATPP), $\text{COOH}, \text{COCl}, \text{SO}_2\text{Cl},$ (TCP), (TCCP), SO_3H (TPPS)	Mn^{I} Fe^{I} Co^{I} Zn^{I} Pd^{I} Mo^{V}
(5)	$R_{2,3,7,8,12,13,17,18} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OEP})$	$\text{Mg}^{\text{I}}, \text{Fe}^{\text{I}}, \text{I}^{\text{I}}$
(6)	$R_{5,10,15,20}$ — 	$\text{Fe}^{\text{I}}, \text{Co}^{\text{I}}$
(7)	$R_{5,10,15,20}$ —  (TPyP),  (TMPyP)	Zn^{I} Mn^{I} Pd^{I}

* 注:①卟啉取代基如图(1a)所示,未写出取代基为氢原子;表3、表3相同。②括弧内为卟啉的缩写符号。

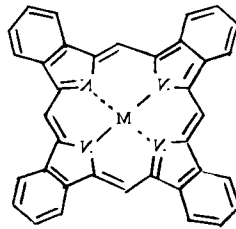
赖氨酸^[6]等。

(2) 次卟啉- $\text{X}-\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cl}$ (3)担载于聚[α -谷氨酸乙酯- L -谷氨酸(1-咪唑丙酰胺)]^[7]。

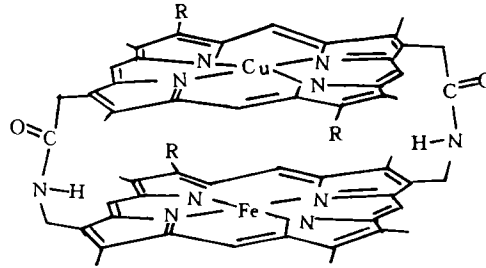
(3) 四取代苯基卟啉金属配合物(4)担载于取代聚苯乙烯^[4b]或担载于咪唑改性的硅胶^[8]。四苯基卟啉(TPP)与锌(II)、钴(II)的配合物担载于聚乙烯吡啶^[9]、氯化四苯基钼卟啉(TPPMoCl)嵌入聚苯乙烯^[10](Zn、Pd、Pt)TPP(4a)嵌入聚(1,4-二甲基-2-乙炔基萘)^[11]中、(Co、Mn、Fe、Mg)TPP 吸附于 SiO_2 ^[12]、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[13]或 Al_2O_3 ^[14]上。四(对磺酸基苯基)卟啉(TPPS)的钨(II)、锰(III)、铁(III)的配合物担载于聚乙烯吡咯酮、聚乙烯吡啶^[15,16]或吸附于离子交换树脂^[17]。

(4) 八乙基卟啉(OEP)金属配合物(5)担

载于聚(1-乙炔基咪唑-苯乙烯)。



(8)



(9)

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$

(5) 四(邻-烷酰胺基苯基)卟啉金属配合物(6)担载于乙炔基咪唑-苯乙烯共聚物或嵌段共聚物^[18]、聚甲基丙烯酸丁酯^[19]、甲基丙烯酸辛酯-乙炔基吡啶(或乙炔基咪唑)的共聚物^[20]、嵌入聚丙烯酸衍生物^[21]、聚二甲基硅氧烷^[22]或磷脂层中^[18,23]。

(6) (Mn、Zn)TMPyP(7b)吸附于硅胶^[24]或聚电解质^[25]中。

(7) 镁四苯基卟啉(MgTBP)(8)嵌入聚乙炔基吡啶^[26]。

(8) $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}$ 二聚卟啉(9)担载于聚 N -乙炔基吡咯烷酮或包埋于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯^[27]。

高分子材料包埋的铁卟啉具有较高的疏水性,能有效地排斥湿气、防止水和氢质子的攻击,从而延长子氧加合物的寿命^[28]。土田英俊等^[29]通过类脂包埋四(邻-取代酰胺苯基)卟啉(6)得到具有载氧性能的人造血代品。

咪唑改性的硅胶担载 MnTPP 后对环己烷的氧化和羟基化有良好的催化性能^[8]。全氟磺

酸树脂(Nofion117)担载 TPyP (7a) 具有催化光还原和电化学还原行为^[30], 高分子担载金属卟啉可催化 SO₂ 光氧化生成 H₂SO₄^[31] 及催化烯烃的氧化^[32,24]。

碘掺杂聚乙烯吡啶-MgTBP^[26], 电导率可达 $6.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

离子交换树脂吸附金属卟啉后能模拟细胞色素 P-450^[33]、过氧化酶^[34]、催化酶^[35] 等的某些性能。

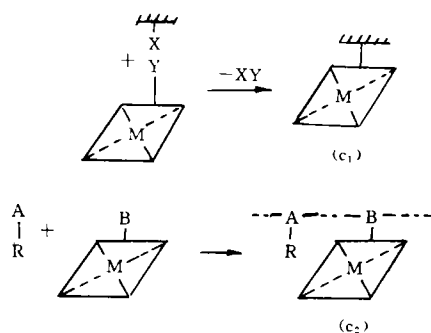
2 金属卟啉与高分子以共价键结合

与配位键结合的高分子金属卟啉相比, 该类聚合物固定性好, 但制备较复杂。

该类聚合物的合成有两种方式。

2.1 卟啉以共价键方式与高分子结合 (c₁)

(1) 天然卟啉如叶绿素、血红素等, 与含有胺基、羟基、卤甲基等侧基的高分子反应得到类似 (10)^[36]、(11)^[37,38] (见表2, 下同) 的高分子担载金属卟啉, 反应是在非质子极性溶剂中进行的。氯化血红素在 DMF 中用 PCl₅ 催化以羧酸酐键与聚丙烯酸结合^[39]。



(2) 羟基、氨基取代的 TPP 与带活性基的聚苯乙烯反应生成不溶性的 (12a)^[40] 或可溶性的 (12b)^[41~43]。作者^[44] 成功地将 THPP 担载于交联的聚苯乙烯上。多肽与羟基或氨基苯基卟啉反应生成 (12c)^[45]、(12d)^[46]。(对-醛基) 苯乙烯聚合物与吡咯、苯甲醛直接反应得 (12e)。将 Mn(TPP)OAc 担载于异腈聚合物上可得 (12f)^[47]。卟啉也可以结合高分子末端, 得到双

亲性卟啉 (13a)^[48]、(13b)^[49]、(13c)^[50], 后者可用于合成不对称卟啉及其金属配合物。

2.2 卟啉以乙烯侧基均聚或与其它单体共聚 (c₂)

天然卟啉一般含有一个或两个乙烯侧基 (2), 因此能与 π -共轭的单体共聚^[46,51]。合成的乙烯基取代卟啉 (14)~(18) (如表3所示) 可均聚^[52~55] 或与苯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸酯等单体共聚^[56~58]。聚合时一般以苯腈作溶剂、惰性气体或真空中用 AIBN 引发^[59,60]。(18) 的聚合可用紫外光引发^[61]。二聚卟啉 [(19), $n=1\sim6$] 可与 N-乙烯基-2-吡咯酮共聚^[62]。

用电化学手段使金属卟啉聚合的研究也不断增多。这类卟啉主要是中位-四(芳基)卟啉 [(4)、(7)]。聚合方式主要有两种, 一种是金属卟啉以酯键或酰胺键锚链于玻璃状碳电极^[63] 上, 另一种是卟啉或金属卟啉在电极上聚合成膜^[64~66]。这类高分子金属卟啉电极具有较高的光学活性、电学活性和催化活性^[67~72], 但条件较苛刻。

$\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四(邻-取代酰胺苯基)卟啉金属配合物 (18) 担载于类脂后^[73~75], 增加氧加合物的稳定性, 因而在生理条件下能延长载氧体的寿命。

高分子担载的 Mn^{II}、Fe^{II} 金属卟啉能催化烯烃环氧化、苯胺羟基化及光能-化学能的相互转化^[76]。高分子担载 Mg、Fe 卟啉做敏化剂光敏化可产生单线态氧^[77,78]、担载 Zn 卟啉可光敏化产生氢^[79]。

高分子侧键担载顺磁类金属卟啉被认为是一种新的磁性材料^[80]。(14a) 的均聚物是半导体 ($\sigma_{298} = 6 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

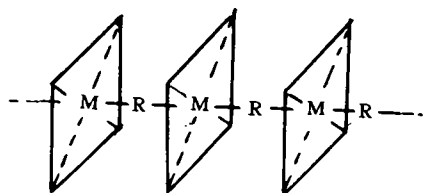
聚苯乙烯担载的血红素可做 CN⁻ 离子交换剂^[81]。高分子卟啉已应用于医疗试剂的研究中^[37]。

3 轴向聚合的金属卟啉 (D)

该类聚金属卟啉单体主要有 4 种, TPP

表 2 以侧基承载的高分子卟啉

化合物编号	取代基	高分子载体(取代基)	中心离子
(10)	$R_{2,7,12,18}$ — CH_3	R_{13} — { a) $-CH_2CH_2CO NH-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_n-$ b) $\langle CH_2 \rangle_n CONH(CH_2)_2 NH CO-$	$Fe^{1,2}$
	$R_{3,8}$ — $CH=CH_2$		
	R_{17} — $(CH_2)_2 - CONH - N \begin{matrix} R' \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}$		
(11)	$R_{2,7,12,18}$ — CH_3	R_{13} — { a) $\langle CH_2 \rangle_2 CONH-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_n-$ b) $\langle CH_2 \rangle_2 CONHCH_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_n-$	$Fe^{1,2}$
	$R_{3,8}$ — $CH=CH_2$		
	R_{17} — $COOR'$		
(12)	a) $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - OCH_3$	R_5 — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - OCH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_n-$	$Mn^{1,2}$ $Cr^{1,2}$ $Fe^{1,2}$ $Cu^{1,2}$ $Mg^{1,2}$ $Zn^{1,2}$ $MnOAc$
	b) $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - NH_2$	R_5 — { $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - NHCO - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_n-$ $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - NHCH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_n-$	
	c) $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - OH$	R_5 — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - OCO(CH_2)_2-$	
	d) $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$	R_5 — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - NHCO(CH_2)_2-$	
	e) $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$	R_5 — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \begin{matrix} COOH \\ \\ CHN = C \end{matrix} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_n-$	
	f) $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CH_3$	R_5 — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - O(CH_2)_3OC_6H_4-$	
	$R_{10,15,20}$		
(13)	a) $R_{5,10,15,20}$ — { $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - O \langle CH_2CH_2O \rangle_n H$ $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CO_2 \langle CH_2CH(CH_3)O \rangle_n H$	$Al^{1,2}$ $Mn^{1,2}$ $Zn^{1,2}$ H_2	
	b) $R_{10,15,20}$ — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CH_3$		
	R_5 — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CONH \langle CH_2CH_2NH \rangle_n H$		
	c) $R_{10,15,20,10',15',20'}$ — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CH_3$		
$R_{5,5'}$ — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - O \langle CH_2CH_2O \rangle_n - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$			



(D)


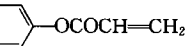
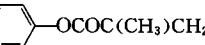

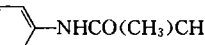

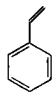



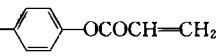

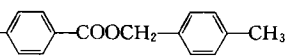
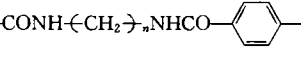
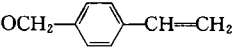

(4a)、OEP(5)、TBP(8)、四萘卟啉(2,3-TNP)。

根据中心离子价键的不同,金属卟啉结合成不同类型的高分子。中心离子是四价的金属(Sn、Ge)卟啉以共价键桥联聚合^[82~85];三价金

属卟啉($Mn^{1,2}$ 、 $Co^{1,2}$)以共价键-配位键混合做桥联键进行聚合^[86];二价金属($Fe^{1,2}$ 、 $Ru^{1,2}$ 、 $Os^{1,2}$)卟啉以配位键桥联聚合^[87~89],一般以氮为配位原子。

轴向聚合金属卟啉的主要性能是导电性,导电率最高可达 $5 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$,这是因为高共轭的卟啉核有18个 π 电子,当卟啉分子平面用适当的桥联剂连接时,分子间的电子可轴向流动。

表 3 均聚或与其它单体共聚的吡啶

化合物编号	取代基	其它单体	中心离子
(14)	$R_{10,15,20}$ —  a) —  b) —  R_5 — c) —  d) —  e) — 	  $CH_2=CH$ $ $ $COOR'$ $CH_2=C$ $ $ $COOR'$	Cu^I, Co^I Ag^I, Zn^I Fe^I, VO $ErOH$
(15)	$R_{5,10,15,20}$ —  , R_2 — $-CH_2OCOCH=CH_2$		H_2
(16)	$R_{2,8,12,18}$ — $-CH_3$, R_{15} —  $R_{3,7,13,17}$ — $-CH_2CH_3$, R_5 — 		H_2
(17)	$R_{2,3,7,8,12,13,17,18}$ — $-CH_2CH_3$, R_5 — $-CH_2OCOCH=CH_2$		H_2
(18)	$R_{5,10,15,20}$ —  , R' — $\begin{cases} \begin{matrix} CH_3 \\ \\ -C=CH_2 \end{matrix} \\ \vdots \\ \begin{matrix} CH_3 \\ \\ -C(CH_3)_2(CH_2)_mOCOC=CH_2 \end{matrix} \end{cases}$	$CH_2OCOCH=CH-CH=CH-(CH_2)_{12}CH_3$ $CHOCOCH=CH-CH=CH-(CH_2)_{12}CH_3$ $CH_2O-P(=O)(O)-(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$ $CH_2=C(CH_3)COOR'$	Co^I, Fe^I
(19)	$R_{10,20,10',15',20'}$ —  $R_{15',5'}$ —  R_5 — 		Mg^I, Co^I Ni^I, Zn^I Cu^I

根据中心离子价键的不同,金属吡啶结合成不同类型的高分子。中心离子是四价的金属(Sn、Ge)吡啶以共价键桥联聚合^[82~85];三价金属吡啶(Mn^I 、 Co^I)以共价键-配位键混合做桥联键进行聚合^[86];二价金属(Fe^I 、 Ru^I 、 Os^I)吡啶以配位键桥联聚合^[87~89],一般以氮为配位原子。

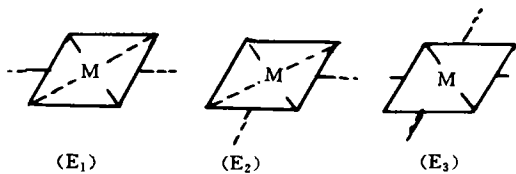
轴向聚合金属吡啶的主要性能是导电性,

导电率最高可达 $5 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$,这是因为高共轭的吡啶核有18个 π 电子,当吡啶分子平面用适当的桥联剂连接时,分子间的电子可轴向流动。

4 平面聚合的吡啶(E)

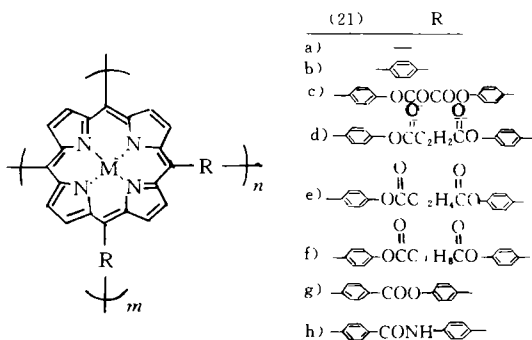
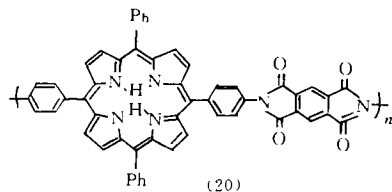
聚酰亚胺吡啶(20)是由氨基取代的 TPP 与均苯四甲酸酐反应而得^[90]。吡咯与乙二醛^[91]

或对苯二甲醛^[92]反应生成聚卟啉(21a)、(21b)。金属卟啉(4b)与二酞氯聚合得(21c)、



(21d)、(21e)、(21f)^[93]。TCCPP(4c)分别与 THPP(4b)或 TAPP(4c)界面聚合得(21g)、(21h)^[94]。作者^[95]用界面法将对苯二甲酞氯或间苯二磺酞氯反应得膜状聚卟啉。铜卟啉(Cu-Coporphyrin)在高温真空条件下也能聚合^[96]。

多聚金属卟啉[(21a)、(21b)]能催化异丙苯、乙苯氧化^[97]。硅胶负载聚卟啉钴配合物能催化四环烷向降冰片二烯转化^[98]。



Shachter 等^[99]合成了以一个卟啉分子的侧基与另一个分子中心金属配合的聚[5-(4-吡啶基)-10,15,20-三苯基卟啉锌(II)],是介于第3与第4类聚卟啉的高分子卟啉。

总之,有关高分子卟啉的研究,从合成方面看,主要集中于配位键、共价键担载的高分子卟啉。从性能方面看,主要集中于载氧、催化氧化及导电性能上。预计在载氧和催化氧化性能的

研究方面将会有进一步的突破。

5 参考文献

- Dolphin D. The Porphyrins, Acad. Press, New York, 1978, vol 1~7
- Berezin B D. Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, Nauka, Moscow, 1978
- Smith K M. Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier Sci. Pub. Co, Amsterdam, 1975
- a) Tsuchida E, Nishide H. Adv. Polym. Sci, 1977, 24:1
b) Wöhrle D, Adv. Polym. Sci, 1983, 50:47
- Tsuchida E. et al. J. Chem. Soc, Dalton Trans, 1984, (11):2383
- Tsuchida E, et al. Biochem. Biophys. Acta, 1985, 393:483
- Grimshaw J, Grimshaw J T, J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1990, (2):157
- 8a) Tatsumi T, et al. Catal. Today, 1989, 6:163
b) Tatsumi T, et al. Chem. Lett, 1989, 419
- Becker D S, Hayes R G, Inorg. Chem, 1983, 22 (21): 3051
- Kokufuta E, et al. Polymer Bull, 1986, 15:479
- Twarowski A J, J. Phys. Chem, 1988, 92:6580
- Shi C, Anson F C, J. Electroanal. Chem, 1990, 293:165
- Fukuzumi S, et al. Isr. J. Chem, 1987/88, 28:29
- Nevin W A, Chamberlain G A. J. Appl. Phys, 1990, 68: 5247
- Torki E M, et al. J. Phys. Chem, 1987, 91:3686
- Labat G, Meunier B. J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1990, 1414
- a) Satio Y, et al. Chem. Pharm. Bull, 1987, 35:869;
b) ibid. 1986, 34:5016; c) ibid. 1986, 34:1885
- Tsuchida E. Chem. Lett, 1985, 869
- Tsuchida E, et al. J. Phys. Chem, 1988, 92:6461
- a) Ohyanagi M, et al. J. Coord. Chem, 1988, 18:69
b) Nishide N, et al. Polym. J, 1987, 19:839
c) Nishide H, et al. Macromolecules, 1990, 23:3714
- a) Nishide H, et al. Macromolecules, 1986, 19:494
b) ibid, 1987, 20:417
- a) Ohyanagi M, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1987, 60: 3045
b) Ohyanagi M, et al. Macromolecules, 1988, 21:1590
c) Nishide H, et al. ibid., 1987, 20:2312
- a) Tsuchida E, et al. J. Macro. Sci. - Chem, 1987, A24: 333
b) Tsuchida E, et al. Chem. Lett, 1983, 473
c) Nishide H, et al. Macromolecules, 1987, 20:459

- 24 a) Battioni P, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1149.
b) Mansuy D. *Pure Appl. Chem.*, 1990, 62(4):741
- 25 Nahor G S, Rabani J. *Macromolecules*, 1989, 22:2516
- 26 Geib G, et al. in "Conducting Polymer" (ed. by Adeacer, L.), D. Reidel Pub. Co, 1987, 47
- 27 Tsuchida E, et al. *J. Inorg. Biochem.*, 1985, 25:43
- 28 a) Nishide H, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 573
b) 王身国, *化学通报*. 1988, (21):1
- 29 a) Tsuchida E, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1147
b) *ibid.*, 1985, 275
- 30 Segawa H, et al. *Polym. J.*, 1988, 20(6):441
- 31 Langfold C H, et al. *Inorg. Chem. Acta*, 1984, 87(2):L31
- 32 Leanord D R. *Diss. Abstr. Inter. B.*, 1990, 51(3):1271
- 33 a) Leanord D R, Smith J R L, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 1990:1917
b) *ibid.*, 1991, 25
c) Turk H, Ford W T, *J. Org. Chem.*, 1991, 56:1253
- 34 a) Saito Y, et al. *Talanta*, 1987, 34(7):667
b) Saito Y, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60:2227
c) Saito Y, et al. *React. Polym.*, 1986, 4:243
d) 朱志昂等. *离子交换与吸附*, 1991, 7(3):179
- 35 Labet G, Meunier B. *J. Org. Chem.*, 1989, 54:5008
- 36 a) Tsuchida E, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 556
b) Nishide H, et al. *Macromolecules*, 1987, 20:2913
- 37 Spaltro S M, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 41:1235
- 38 a) Castan P, et al. *React. Polym.*, 1988, 9:237
b) Ribo J M, et al. *ibid.*, 1989, 10:239
- 39 Kojima T, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 1990, 28:129
- 40 林原斌等. *有机化学*. 1988, 8(1):45
- 41 Wöhrle D, Krawczyk G, *Makromol. Chem.*, 1986, 187:2535
- 42 a) Gitzel J, et al. *Polymer*, 1986, 27:1781
b) *ibid.* *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986, 7:397
- 43 a) Wöhrle D, et al. *Makromol. Chem.*, 1988, 189:1001
b) *ibid.*, 1989, 189:1013
c) *ibid.*, 1991, 192:819
d) Wöhrle D, et al. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1988, 9:229
e) *ibid.* *J. Macro. Sci., - Chem.*, 1988, A25:1227
- 44 Wang R M, Wang Y P, Lei Z Q. "Proceedings of Int. Symposium on Fine Chem. and Functional Polymers", Hangzhou, 1992, 256
- 45 Hanabusa K, et al. *Makromol. Chem.*, 1989, 190:819
- 46 Takasaki M, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26:5555
- 47 a) Sherrington D C. *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60:401
b) Rezenberg J A S J, et al. *J. Mol. Catalysis*, 1985, 23:271
- 48 Aida T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, (5):391
- 49 Nango M, et al. *Macromolecules*, 1984, 17:1898
- 50 Takahashi Y, et al. *Can J. Chem.*, 1989, 67:411
- 51 a) 陈义镛, *功能高分子*. 上海:上海科技出版社, 1988, 339
b) Kartant H, *Chem. Lett.*, 1987, (10):1959
- 52 a) Kamachi M, et al. *Chem. Lett.*, 1987, 2331
b) *ibid.*, *Polym. J.*, 1984, 16(1):23
c) *ibid.*, *Macromolecules*, 1987, 20:2665
- 53 a) 李平英等. *高等学校化学学报*. 1989, 10(7):683
b) 李平英等. *武汉大学学报(自然版)*. 1990, (3):119
- 54 a) Kajiwara A, Kamachi M, *Polym. J.*, 1989, 21(7):593
b) *ibid.*, 1991, 23(4):343
- 55 Nazakura S, Kamachi M, *Makromol. Chem. Suppl.*, 1985, (12):255
- 56 Guillet J E, Takahashi Y. *Macromolecules*, 1985, 18:1788
- 57 Wan G X, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 179:239
- 58 Kajiwara A, Kamachi M. *Chem. Express*, 1989, 4(2):105
- 59 Aota H, et al. *Chem. Lett.*, 1990, 823
- 60 kajiwara A, et al. *ibid.*, 1992, 95
- 61 Nishide H, et al. *Macromolecules*, 1987, 20:459
- 62 Kamogawa H, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1990, A28:1435
- 63 Kellett R M, Spiro J G. *Inorg. Chem.*, 1985, 24:2378
- 64 Bettelheim A, et al. *Inorg. Chem.*, 1987, 26:1009
- 65 Pressprich K A, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:5568
- 66 Marcer K A. *Inorg. Chem.*, 1987, 26:2594
- 67 Harth R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136(12):3863
- 68 Malinski T, et al. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1990, 90-4:117
- 69 Bettelheim A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 238:259
- 70 Bushong W, et al. *Polym. Material Sci. Eng.*, 1985, 53:123
- 71 Benntt J E, et al. *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 1989, 723
- 72 Oyama N, et al. *J. Macromol. Sci., - Chem.*, 1990, A27:1203
- 73 Nishide H, et al. *Macromolecules*, 1988, 21:2910
- 74 Tsuchida E, et al. *Macromolecules*, 1989, 22:66
- 75 Tsuchida E, Ohno H. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92(15):4255
- 76 Tacha H, et al. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1987, 20(3):265
- 77 陈资宗, 愈岳亭. *感光科学与光化学*. 1985, (2):26

- 78 Ribo J M, et al. *Nato ASI Ser. , Ser. H*, 1988,15:361
 79 Okura I, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1986, 59:309
 80 a) Watanabe N, et al. *Polym. J*, 1989,21(8):633
 b) Cheng X S, et al. *Polym. J*, 1990,22(1):39
 81 a) Kokufuta E, et al. *Polym. Bull*, 1984,11:209
 b) Kokufuta E, et al. *J. Appl. Polym. Sci*, 1985, 30:3557
 82 Hanack M, Zippies T. *J. Am. Chem. Soc*, 1985, 107:6129
 83 Hanack M, et al. *Synth. Met*, 1987,20:347
 84 Fischer K, Hanack M. *Angew. Chem*, 1983,95:741
 85 Fischer K, Hanack M. *Angew. Chem. , Int. Ed. Engl*,
 1983, 22:724
 86 Hanack M, Rein C H, Z. *Naturforsch*, 1985, 40b:1087
 87 Collman J P, Mcdevitt J T. *Proc. Natl. Acad. Sci. , U. S.*
A. ,1986,83:4581
 88 Collman J P, Torrance J B. *J. Am. Chem. Soc*, 1987, 109:
 4606
 89 Mezer M, et al. *Chem. Ber*, 1991,124(4):841
 90 Nishikata Y, et al. *Polym. J*, 1990,22(7):593
 91 陈宗翰, 叶秀林, 江英彦. *化学试剂*. 1985,7(2):63
 92 刘云圻, 黄长凯, 朱秀昌. *高分子通讯*. 1982,(5):375
 93 a) 林启贤, 江启温, 顾学民. *厦门大学学报(自然版)*. 1984,
 23(4):445
 b) *ibid.* 1985, 24(2):204
 94 Wamser C C, et al. *J. Am. Chem. Soc*, 1989,111:8485
 95 Wang Yunpu, Wang Rongmin, *Chem. Lett*, 1992,1517
 96 Wiley J, *J. Polym. Sci, Polym. Chem*, 1986,A24:1717
 97 刘增社等. *河南大学学报(自然版)*. 1989,(2):81
 98 郭忠诚, 笄有仙, 刘汉范. *太阳能学报*. 1986,7(2):213
 99 Shachter A M, et al. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun*,
 1988,960

Advances in Polymers of Porphyrins and Their Complexes

Wang Rongmin, Wang Yunpu

(*Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070*)

Summary Polymers of porphyrins and their complexes are a well - investigated class of polymers, which show good properties in carrying - oxygen, electrical - conductivity or catalytic activity. These polymers include of the coordinative (through the metal atom) and covalent (through the ligand) binding or incorporation of the metalloporphyrin in a polymer chain, and polymeric metalloporphyrins with the metal in the main chain or through the ligand. This review deals with development of synthesis and properties of polymers of porphyrins and their complexes during the past ten years.

Key words Polymer-bound porphyrins, Polymeric metalloporphyrins, Porphyrin

(上接第17页)

相)和四方晶相的混合物,随后四方晶相又迅速地转变为三方晶相;在0.16~0.2 GPa 之间结晶时只生成相 I';在0.2 GPa 以上结晶时生成相 I'和相 II'(其 X 射线衍射花样与四方晶相相同,但熔化温度高于四方晶相)的混合物,相 II'的含量随压力升高而增大。将高压结晶的 *i*-PB-1 在高压下加热,出现了相 II'向相 I'的固-固相转变,在室温和常压下也出现了相 II'向相

I'的转变。

与常压下顺聚异戊烯结晶通常生成球晶不同,Phillips 和 Edwards^[52,53]发现顺聚异戊烯在高压下结晶生成了3种独特的形态:球状或叶状片晶、单晶和树枝状晶体以及一种近似于液晶的亚稳椭球形晶体。

Siegmann 等人^[25]报道了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在0.2 GPa 以上从熔体中结晶生成了伸直链晶体。

(待续)