

高分子担载卟啉及其金属络合物研究进展

张 林

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都, 610003)

谢如刚

(四川联合大学化学系, 成都, 610064)

提要 本文介绍了高分子担载卟啉及其金属络合物在模拟细胞色素 P-450、光学灭菌材料、阴离子载体及光敏化材料等领域的最新研究进展。

关键词 高分子担载卟啉, 细胞色素 P-450 模型, 光学灭菌材料, 阴离子载体, 敏化及电子转移剂

由于卟啉及其金属络合物具有许多独特的性能, 近年这方面的研究十分活跃, 并已在生物酶模拟、催化氧化、化学传感器、特种功能高分子材料等领域均取得了可喜的进展。卟啉及其金属络合物的性能不仅与其络合的金属离子有关, 还随其所处的化学微环境的不同而具有明显的差异。过去人们通过在卟啉环上引入不同的官能基团, 得到了许多不同性能及用途的卟啉类化合物。但是, 以分子态存在的金属卟啉化合物等很容易聚合, 且易被氧化破坏, 使用后回收分离也较复杂。为此, 近年有人将卟啉及其金属络合物担载于无机固体如 SiO_2 、高岭土上^[1~3], 或担载于离子交换树脂上^[4,5], 并在催化氧化及分析化学中得到了成功的应用。但是担载于有机高分子上的骨架链中的研究并不多。将卟啉类化合物担载于有机高分子链中, 通过改变聚合物类型、主链长短、侧链功能基等, 可为卟啉类分子提供特殊的微环境, 从而使其具有各种独特的性能和用途^[6,7]。有机高分子担载卟啉及其金属络合物具有结合牢固、抗氧化能力强、分离回收方便、应用面广等特点, 故高分子担载卟啉及其金属络合物的研究已逐渐引起人们的重视。有关卟啉及其金属络合物与高分子化合物连接方式的分类、结构和性能等, 国内已有这方面的综述^[8]。本文则拟对以共价键方式连接的高分子担载卟啉类化合物在

模拟细胞色素 P-450、光学灭菌材料、阴离子载体及光敏材料等领域的最新进展进行综述。

1 高分子担载金属卟啉细胞色素 P-450 模型^[9]

Hirobe 等人采用多肽聚合物担载卟啉铁络合物, 研究了微环境对细胞色素 P-450 催化活性的影响。在 NaBH_4 及分子氧存在下, 对链烯烃进行催化氧化, 结果表明, 多肽高分子担载卟啉铁络合物与非担载游离四苯基卟啉铁相比, 前者的催化性能更类似于细胞色素 P-450。该多肽担载卟啉铁络合物(1)是由聚- γ -甲基-L-谷氨酸($M_w = 100000$)与氯代四苯基卟啉铁(FeTPPCl)键连而得(谷氨酸基与 FeTPPCl 的摩尔比约为 110)。

此外, 众所周知, 细胞色素 P-450 可催化烷基胺的脱甲基化反应。但 Hirobe 等研究发现, 当采用上述多肽聚合物卟啉铁络合物催化这一反应时, 除了得到正常的脱甲基产物苯胺



张 林 助理研究员。1964 年 10 月生, 1987 年毕业于大连理工大学化工系。主要从事特种有机及高分子材料的合成及应用研究。获部级科技进步二等奖一项, 已在国内外公开学术刊物上发表论文近 10 篇。现师从谢如刚教授攻读博士学位, 研究方向为生物有机功能材料的合成及应用。

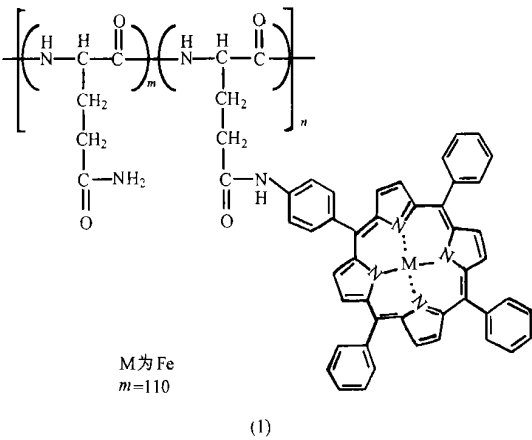


表 1 P-450 模型催化偶联产物组成

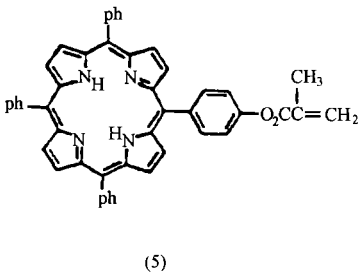
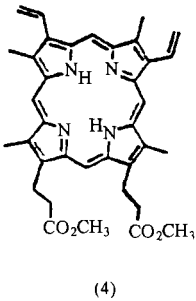
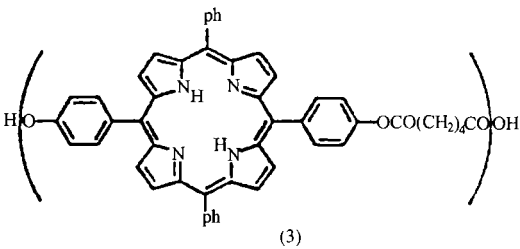
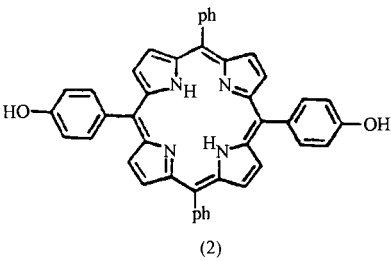
催化剂种类	偶联产物($\mu\text{mol}/\mu\text{mol}$ 催化剂)			
	N, N- 产物	C, N- 邻位产物	C, N- 对位产物	非偶联产物 苯胺
多肽负载 FeTPPC1	1.84	0.12	1.61	8.92
游离 FeTPPC1	0.06	痕量	0.12	17.00

外,还意外地得到了诸如 N-N 及 C-N 偶联产物。与之相反,当采用非固载游离卟啉铁络合物

(FeTPPC1)作催化剂时,产物中的偶联产物极少(参见表 1)。通过对老鼠肝细胞代谢产物进行分析,也发现有一定的上述偶联产物。由此可以推断,这些偶联产物的生成与细胞色素 P-450 有关。这一实验结果表明,多肽聚合物卟啉铁络合物作为细胞色素 P-450 的化学模型,是研究生物机体代谢途径的一种新方法。

2 高分子负载卟啉光学灭菌材料^[10]

高分子负载卟啉在光学灭菌材料中正日愈显示出独特的优越性。在螯生物处理中,光敏剂、分子氧及光子协同作用,可达到有效地杀灭微生物的目的。但经该法处理后,发现仍有单细胞生物(原生物)存在。为寻找高效、长寿命光学灭菌材料,Bonnett 等人选用高分子负载卟啉作光敏材料。由于卟啉核心环具有较高的稳定性,因而具有持久的光学活性。这种固载化卟啉在大气中、可见光作用下,具有较高的促使分子氧形成单电子氧的能力。而单电子氧正是光线作用下,使光敏剂引起生物组织损坏的原因所在。采用这类高分子负载卟啉作光学灭菌材料,可长期而高效地杀灭包括原生物在内的各类微生物,

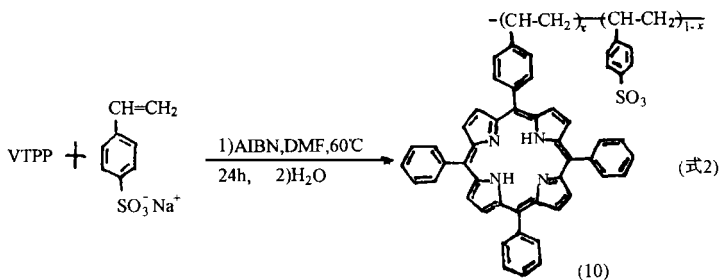
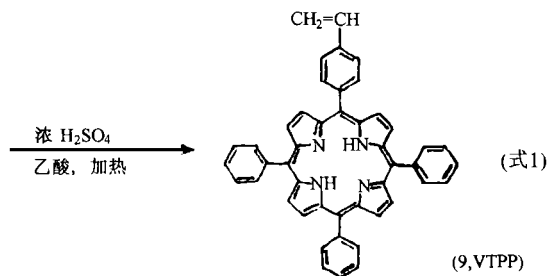
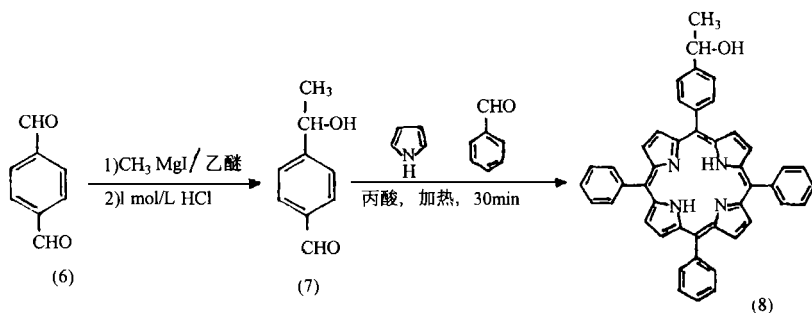


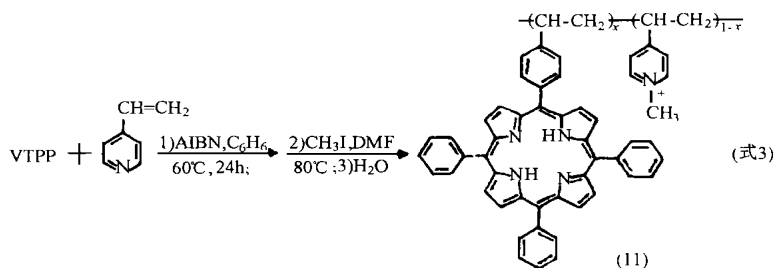
而其自身又不会因降解而污染环境。因而这类光学灭菌材料,在家庭消毒、医院灭菌及工业环境和废物净化等领域具有十分广阔的应用前景。

光学灭菌用高分子担载卟啉可通过缩聚和加聚反应制得。将二元酚卟啉(2)与己二酰氯溶于 *N,N*-二甲酰胺(DMF)中,在碳酸钾作用下,经缩聚就得到聚酯卟啉(3),一种深棕色固体。而将原卟啉二甲酯(4)、5-(4-甲基丙烯酰氧苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(5)、苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯,以偶氮二异丁腈(AIBN)作催化剂,在 DMF 中,于 85℃ 进行自由基聚合,即制得从透明到深棕色的共聚物卟啉。共聚物颜色的深浅与单体的相对配比有关。

3 水溶性高分子卟啉阴离子载体^[11]

我们知道,四苯基卟啉锰络合物 Mn(III)TPP 具有与卤素(X^-)、醋酸根(CH_3COO^-)、氢氧根(OH^-)、氰根(CN^-)及硫氰酸根(SCN^-)等阴离子进行轴向配位的能力,特别是对 CN^- 、 SCN^- 及 OH^- 配体具有极强的亲合能力。为了研究高分子担载卟啉锰作为阴离子载体的功能特性,Sumi 等人采用共聚法合成了两种可用作阴离子载体的水溶性聚合物卟啉锰络合物,即 5-(4-乙基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(9, VTPP)与 4-苯乙烯磺酸钠共聚物(10)的锰络合物(PMnVTPP-StSO_3)及 VTPP 与 4-乙烯基吡啶共聚物(11)的锰络合物(PMnVTPP-VPyM)。有关 PMnVTPP-StSO_3 及 PMnVTPP-VPyM 制备的反应如下式:



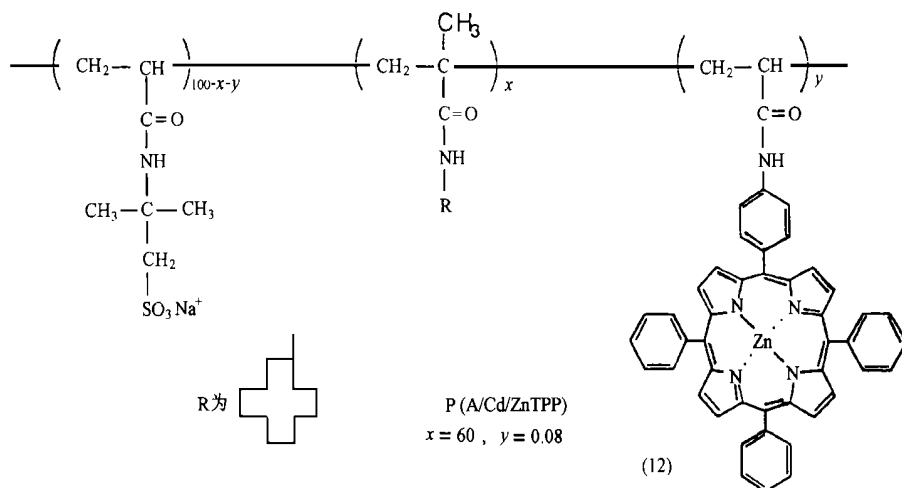


将 100mg 水溶性聚合物卟啉(10)或(11)分别与 4g 醋酸锰一起溶入 50ml 水中,回流 2h。再加入 50ml 酸继续回流 2h。冷至室温,分出聚合物,经冷冻干燥即可分别制得水溶性聚合物卟啉锰络合物 PMnVTPP-StSO₃ 及 PMnVTPP-VPyM。

4 特长三线态寿命高分子担载卟啉锌络合物^[12,13]

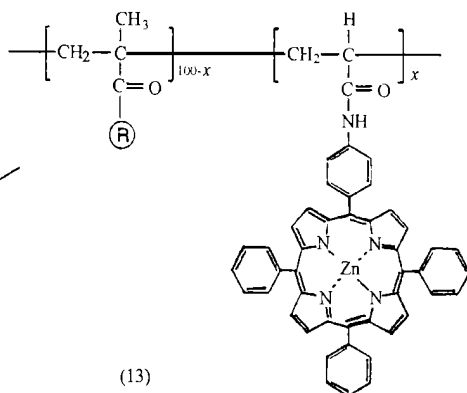
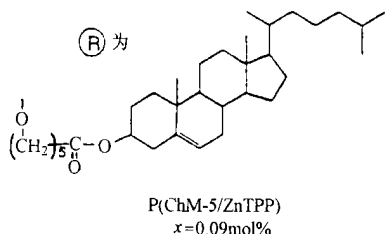
日本东京大学的 Morishima 等人在研究高分子担载卟啉锌(II)络合物的光学物理行为时发现,当聚合物分子中存在环十二烷基(Cd)或胆甾醇内消旋体(ChM-5)等侧链时,它们在水或正己烷溶液中具有特长的三线态寿命,并伴有室温

磷光和 E-型延迟荧光现象。进一步研究发现,这些反常现象的发生,主要是由于卟啉锌(II)络合物基团(ZnTPP)在溶液中处于 Cd 或 ChM-5 等特殊侧链形成的胶束内,ZnTPP 呈相互静止的隔离状态,使得处于三线态的 ZnTPP 之间无法相互作用,防止了 ZnTPP 的 T-T 湮灭,从而使得 ZnTPP 表现出特长的三线态寿命。在水中具有特长三线态寿命的聚合物卟啉 P(A/Cd/ZnTPP)(12)是由 0.08 mol % 的 5-(4-丙烯酰胺基苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉锌(ZnAATPP)与 61 mol % 的 N-环十二烷基甲基丙烯酰胺(CdMAm)及 38.92 mol % 的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠(AMPS)共聚而得。



在正己烷中具有特长三线态寿命的聚合物卟啉 P(ChM-5/ZnTPP)(13)则是由 99.9 mol % 的胆甾醇-6-甲基丙烯酰氧基己酯(ChM-5)与 0.1 mol % 的 5-(4-丙烯酰胺基苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉(ZnAATPP)共聚而得。

P(A/Cd/ZnTPP)及 P(ChM-5/ZnTPP)等具有特长三线态寿命的聚合物卟啉锌络合物,通过对其进行更进一步的研究,将有可能在敏化及电子转移反应方面发挥其独特的性能。



5 其他高分子负载卟啉及其金属络合物

有机高分子负载卟啉及其金属络合物在生物氧载体^[14]、生物能传导^[15,16]、特种磁性材料^[17]等方面也正日益得到广泛而深入的研究;而以离子交换树脂吸附负载的金属卟啉作为过氧化物模拟酶,在光度分析、化学发光分析等方面^[18]也已得到十分广泛的研究。

6 结束语及展望

综上所述,卟啉及其金属络合物可通过化学键连或物理吸附作用负载于有机高分子上。随载体类型及负载方式的不同,所得固化卟啉的性能相差甚大。总的说来,高分子负载卟啉及其金属络合物的研究大都还处在探索阶段,许多有关机理还不甚清楚,应用研究更是极少。为此,笔者认为高分子负载卟啉类化合物研究近期主要应注重如下几个方面:

(1)进一步开展新型高分子负载卟啉及其金属络合物的开发研究;

(2)采用现代先进的分析测试手段,对高分子负载卟啉及其金属络合物的结构、性能及作用机理等进行探讨,找出其规律性;

(3)对高分子负载卟啉及其金属络合物进行实际应用性开发研究。

7 参考文献

- 1 Battioni P, Lallier J P, Barloy L, et al. J Chem Soc, Chem Com-

mun, 1989 (16): 1149~1151

- 2 Barloy L, Battioni P and Mansuy D. J Chem Soc, Chem Commun, 1990(19): 1365~1367
- 3 索继栓, 李树本, 王弘立. 物理化学学报, 1995, 11(2): 101~106
- 4 Mifune M, Odo J, Motonashi N, et al. Anal Sci, 1991, 7(2): 277~279
- 5 汪安, 吴小蔚, 孙淑声等. 北京大学学报(自然科学版), 1992, 28(4): 399~402
- 6 余孝其, 魏廷贤, 蓝仲薇等. 分子催化, 1995, 9(4): 244~250
- 7 程坦, 李翔, 张曼征. 工业催化, 1993 (2): 37~40
- 8 王荣民, 王云普. 高分子通报, 1994 (1): 18~25
- 9 Hirobe M. Pure & Appl Chem, 1994, 66(4): 729~736
- 10 Bonnett R, Buckley D G, Burrow T, et al. J Mater Chem, 1993, 3(3): 323~324
- 11 Sumi K, Kimura M and Nakamura I. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32(7): 1243~1254
- 12 Morishima Y, Saegusa K and Kamachi M. Chemistry Letters, 1994(3): 583~586
- 13 Morishima Y, Yusa S, Saegusa K, et al. Chemistry Letters, 1994(3): 631~634
- 14 Komatsu T, Yamada K, Yanagisawa S, et al. Chemistry Letters, 1994(10): 1953~1956
- 15 Dewa T, Satoh M, Komiya J. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 2917~2929
- 16 Salhi S, Verniers M C, Claude B C, et al. New J Chem, 1994, 18(7): 783~785
- 17 Kajiwar A, Aramata K, Kamachi M, et al. Polymer Journal, 1994, 26(2): 215~218
- 18 帖建科, 常文保, 慈云祥. 分析化学, 1994, 22(5): 516~522

New Developments of Polymer—supported Porphyrins and Their Metallic Complexes

Zhang Lin

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003*)

Xie Rugang

(*Department of Chemistry, Sichuan Union University, Chengdu 610064*)

Summary Porphyrins and their metallic complexes have many particular properties, and they have been widely used as models of cytochrome P—450, oxidation catalysts, chemical electrodes and special functional materials etc.. When supported with SiO₂ or montmorillonite or organic polymers, the porphyrins or their metallic complexes are compartmentalized, and exhibit better oxidation resistance. This paper reviews the new developments of synthesis and properties of polymer—supported porphyrins and their metallic complexes, especially as models of cytochrome P—450, photobactericidal materials, anion carriers, sensitization and electron transfer materials and so on.

Key words Polymer—supported porphyrin, Model of cytochrome P—450, Photobacteridal material, Anion carrier, Sensitization and electron transfer material

(上接第 178 页)

22 丘坤元,宋叶.高分子学报,1987,5;321

23 Yu G Q, Li Y. To be published

27 欧阳均编著,稀土催化剂与聚合,吉林科技出版社,1991

25 Yasuda H and Tamai H. Prog Polym Sci, 1993, 18; 1097

26 Danzig M H. Appl Polym. 1969, 11; 19

27 张永祥.稀土,1981,2;61

28 汪联辉,章文贡.高分子通报,1995,2;104

29 刘景江,唐功本,周华荣,王增林,郭其鹏,倪嘉瓚.应用化学,1991,8(3);1

30 刘景江,唐功本,曲桂杰,周华荣,郭其鹏.应用化学,1992,9

(6);26

31 Liu J, Tang G, Qu G, Zhou H and Guo Q. J Appl Polym Sci, 1993, 47; 2111

32 叶春民,唐功本,刘景江.高分子学报,1996,2;178

33 刘景江,唐功本,周华荣.应用化学,1993,10(3);20

34 叶春民,刘景江,唐功本.塑料工业,1994,5;45

35 Ye C, Liu J, Mo Z, Tang G and Jing X. J Appl Polym Sci, 1996, 60; 1877

36 曲桂杰,刘景江,唐功本,孙万明,郭其鹏.高分子材料科学与工程,1991,6;102

Development of the Study on Polymer Filled with Rare Earth Compounds

Ye Chunmin

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022*)

Summary Developments of the application of rare earth compounds on polymer were summarized, and results of the study on polymer filled with rare earth oxides were given emphatically in this review, including some recent progress of the author.

Key words Polymer, Rare earth compound, Crystallization