

## 研究简报

## 界面缩聚法合成聚卟啉金属配合物及其表征

李晓东\*, 朱元成, 潘素娟, 王彦博

(1. 甘肃省高校分子材料结构设计与功能省级重点实验室, 天水 741001;

2. 天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001)

**摘要:**利用对苯二甲酰氯交联 meso-5, 10, 15, 20-四(对羟基苯基)卟啉单体制备了聚卟啉配体及其 Co(II)、Mn(II) 和 Zn(II) 金属配合物, 并对聚卟啉配体和金属配合物进行了红外光谱、扫描电镜和 X 射线光电子能谱分析。结果表明, 卟啉单体是典型的晶体结构, 而发生界面聚合过程中以平面二维方式进行, 形成膜状聚合物; 当金属离子与卟啉形成配合物后, 其中一对 N-H 键中质子被配位金属取代, N<sub>1s</sub> 轨道的电子结合能变化小于 0.2 eV, 环中另外两个 N 原子与配位金属形成  $\sigma$  配位键, 导致配位金属  $M_{2p3/2}$  的电子结合能变化大于 0.5 eV, 引起了卟啉环内层电子密度的变化。

**关键词:** 界面缩聚; 卟啉; 金属配合物; 膜状结构

卟啉是由四个吡咯通过亚甲基相连而形成的共轭大环化合物, 通过多年的研究发现, 卟啉几乎能与所有的金属离子形成配合物, 而配合物的种类也极其繁多, 如血红素(铁卟啉)、血蓝素(铜卟啉)、维生素 B<sub>12</sub>(钴卟啉)等广泛存在于生物体内参与催化、氧的运输和能量转移等相关的重要细胞壁中。因此, 卟啉及其金属配合物的合成、结构、性质及其应用研究受到人们的重视<sup>[1,2]</sup>, 现已广泛应用于药物化学、材料化学、生物化学、电化学和仿生化学等各个领域, 其应用前景吸引人们对卟啉化合物的研究不断深入<sup>[3,4]</sup>。然而卟啉化合物在制备方面由于条件苛刻, 繁琐, 产率低和重复利用率差等原因一直制约了卟啉化学的快速发展, 特别是阻碍了实现工业化发展的要求, 为了解决这一难题, 许多化学家将卟啉及其金属配合物以不同的交联剂连接而制备了高分子卟啉化合物<sup>[5,6]</sup>, 该化合物与小分子卟啉比较具有卟啉单体独立分开, 避免反应活性中心间相互作用或影响, 易从反应体系分离, 能重复使用和不污染产物等, 从而满足了实际使用的要求<sup>[7]</sup>。本文以对苯二甲酰氯为交联剂, 将小分子 meso-5, 10, 15, 20-四(对羟基苯基)卟啉以界面聚合方式制备出大分子聚卟啉化合物配体 L (见图 1), 并与不同的金属离子进行配位从而得到聚卟啉金属配合物 ML (见图式 1), 并对其结构进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

实验中所需的试剂均为市售分析纯试剂。红外测试(FT-IR)采用 Alpha-Centauri FT-IR 型红外光谱仪, KBr 研磨压片, 扫描范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>; 扫描电镜采用 HITACHI S-450 测得; 样品中金属配位测定采用美国物理公司 PHI-550ESCA/SAM 多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS), 以 C<sub>1s</sub> (284.8) 定标, 真空度优于 1.0 × 10<sup>-7</sup> Pa, MgK $\alpha$  作射线源, 功率为 320 W, 通过能量为 50 eV, 最佳分辨率为 0.9 eV, 最佳灵敏度 5 × 10<sup>5</sup> cps。

### 1.2 聚卟啉配体(L)的合成

meso-5, 10, 15, 20-四(对羟基苯基)卟啉单体(THPP)按照参考文献<sup>[7,8]</sup>合成备用。在装有磁力搅拌

收稿: 2010-12-20; 修回: 2011-04-09;

基金项目: 国家自然科学基金(51063006)和天水师范学院重点学科基金项目(TSA0818);

作者简介: 李晓东(1978—), 男, 讲师, 主要从事有机合成及其催化氧化性能研究;

\* 通讯联系人: E-mail: lixxd@163.com.



Scheme 1 Structure of polymeric metalloporphyrin complexes (ML)

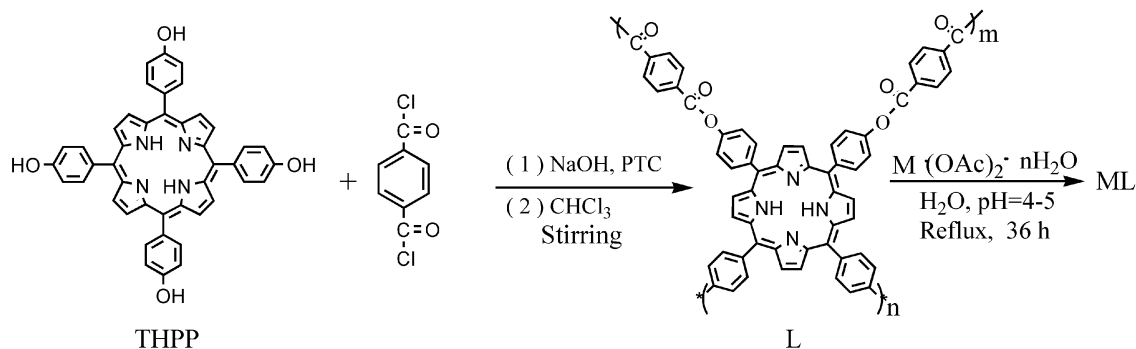


图1 聚卟啉金属配合物(ML)的合成路线

Figure 1 The synthesis of route of polymeric metalloporphyrin complexes (ML)

### 1.3 聚卟啉金属配合物(ML)的合成

将 0.2g 配体 L 加入到 20mL 无水乙醇中,搅拌后用醋酸调节混合液 pH 值在 4~5 时,将溶解有一定量金属醋酸盐的 20mL 水溶液加入到上述反应体系中,加热搅拌回流 36h,过滤并用蒸馏水洗涤五次固体物,再用乙醇洗涤三次,真空干燥,结果见表 1。

表 1 聚卟啉金属配合物的合成参数

**Table 1** The data of synthesis of polymeric metalloporphyrin

| Metal salts                                                | Products (Yield %)                  | Colour |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------|
| $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.3g) | $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}$ 95% | 褐色     |
| $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.3g) | $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}$ 93% | 墨绿色    |
| $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.3g) | $\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}$ 87% | 紫红色    |

## 2 结果与探讨

## 2.1 红外光谱

聚卟啉(L)和金属配合物(ML)的特征吸收峰及其归属见表2。从表中可见,对苯二甲酰氯中C=O

键的伸缩振动吸收峰出现在  $1774\text{cm}^{-1}$  附近(Entry 1),并且在三种不同的配合物中吸收峰值有不同程度的变化(Entries 2~4),这主要由于形成的聚合物中聚合度的不同导致了共轭体系中共轭键的变化所致。另一方面,由于不同的金属离子与配体 L 形成配合物后,可能引起  $\text{C}=\text{O}$  键吸收峰的变化。配体 L 中  $\text{N}-\text{H}$  键伸缩振动吸收峰出现在  $3412\text{cm}^{-1}$  处(Entry 1),而在三种配合物中,没有出现其相应的吸收峰,说明金属  $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$  和  $\text{Zn}(\text{II})$  与卟啉配位完全,同时,在  $1100\text{cm}^{-1}$  附近出现配合物的特征吸收峰<sup>[9]</sup>,这表明卟啉环内的两个氢原子已被金属离子置换,使  $\text{N}-\text{H}$  键吸收峰消失,导致了卟啉环内电子结构的变化。

比较配体 L 和配合物中 C=N 和 C=C 键的吸收峰,发现 C=N 键吸收峰由于受到配位中心离子的影响而发生红移(Entries 1~4),但对配位离子对 C=C 键的吸收峰影响不大。

表 2 聚卟啉(L)及其金属配合物(ML)的 IR 光谱分析(KBr, cm<sup>-1</sup>)

**Table 2** IR data of Polymeric porphyrin (L) and complexes (ML)

| Entry | Compound                        | $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ | $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ | $\nu_{\text{N-H}}$ | $\nu_{\text{C-N}}$ |
|-------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|
| 1     | L                               | 1625                      | —                         | 1615                      | 3412               | —                  |
| 2     | $\text{Co}^{\text{II}}$         | 1635                      | 1774                      | 1617                      | —                  | 1100               |
| 3     | $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}$ | 1637                      | 1778                      | 1619                      | —                  | 1009               |
| 4     | $\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}$ | 1634                      | 1769                      | 1617                      | —                  | 1009               |

## 2.2 扫描电镜

聚卟啉配体 L 和单体 THPP 的扫描电镜如图 2 所示。可以看出,小分子单体 THPP 是典型的晶体,而聚卟啉配体 L 呈现膜状结构,这是由于 THPP 与对苯二甲酰氯发生界面聚合时以平面二维方式进行所致。

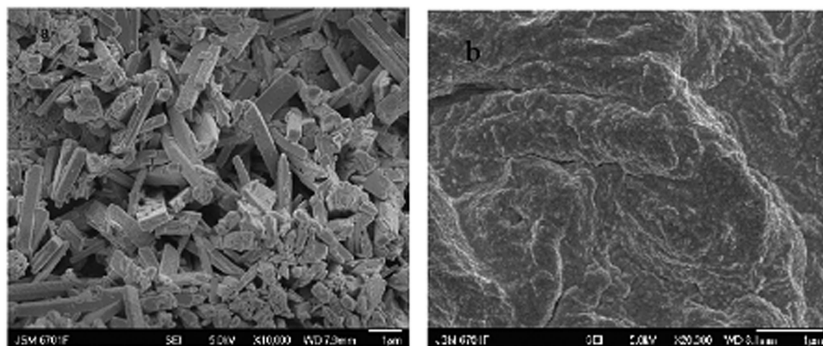


图 2 单体 THPP(a)和聚卟啉配体 L(b)的扫描电镜

Figure 2 SEM images of the THPP(a) and the L of polymeric porphyrin (b)

### 2.3 X 射线光电电子能谱(XPS)

为了分析和比较单体 T HPP、配体 L 和金属配合物的配位状况,利用 X 射线光电子能谱分析了各种化合物中各原子内层电子结合能化学位移的变化情况,从而反映出不同化合物中各原子上电荷密度的分布情况,而各原子上电荷密度又与分子结构有密切关系,因此,根据 XPS 提供的各原子在不同化合物中化学位移的变化,就可以获得金属配合物中配位状况等重要信息。表 3 给出了聚卟啉金属配合物 ML 及小分子化合物中  $C_{1s}$ 、 $N_{1s}$  和  $O_{1s}$  和  $M_{2p3/2}$  的 XPS 数据。

从表中数据可以看出,对于不同化合物中  $C_{1s}$  的电子结合能没有变化(Entries 1~3, 5, 7)。 $N_{1s}$  的电子结合能对应于配体和相应的金属配合物有相同的变化趋势,其中单体 THPP 和配体 L 中  $N_{1s}$  电子结合能变化小于 0.2 eV (Entries 1, 2),可以认为卟啉环内 N 原子的内层电子在形成配体后没有发生较大的化学环境变化,配体中卟啉环保持了原有的基本分子结构。当金属离子与卟啉发生配位后,一对卟啉环中 N—H 键断裂, N 原子与金属离子形成配位键,使得 N 原子的内层电荷密度变化,但变化不大;另一对 N

原子与金属离子形成了反馈键,使得 N 原子外层电子云密度增大,引起其内层电子与原子核相对平衡的变化,导致原子核对  $N_{1s}$  轨道上电子束缚能力的降低(Entries 3, 5, 7)。对于  $N_{1s}$  电子结合能的相对变化也可以从金属离子  $M_{2p}$  电子结合能的化学变化中表现出来,对于  $M(OAc)_2$  中金属离子  $M_{2p3/2}$  与配合物中金属离子  $M_{2p3/2}$  的电子结合能相比,配合物中  $M_{2p3/2}$  的电子结合能变大,化学位移变化范围为 0.5~1.3 eV(Entries 3~8),可以说明由于金属离子与卟啉配位后,卟啉环的电荷分布发生了变化。

单体 THPP 中  $O_{1s}$  的电子结合能为 532.1 eV(Entry 1),比较配体 L 中  $O_{1s}$  发现电子结合能发生较大变化(Entries 1, 2),经拟合后得到  $O_{1s1/2}$  裂分为两种不同的  $O_{1s1/2}$  电子结合能,一种为—OH 与对苯二甲酰氯反应后生成—COO<sup>-</sup>,使其电子结合能变大,化学位移为 0.6 eV(Entries 1, 2);另一种为 C=O 中  $O_{1s}$  的电子结合能 531.6 eV,比较配体 L 与配合物 ML 发现  $O_{1s}$  的电子结合能变化小于 0.2 eV,说明配体与金属离子配位过程中—COO—键没有发生变化。

表 3 聚卟啉金属配合物(ML)及小分子化合物的 XPS 数据

Table 3 The data of XPS of polymeric metalloporphyrin complexes and small molecule compound

| Entry | Compound    | Binding energy (eV) |              |              |             |
|-------|-------------|---------------------|--------------|--------------|-------------|
|       |             | $C_{1s1/2}$         | $N_{1s1/2}$  | $O_{1s1/2}$  | $M_{2p3/2}$ |
| 1     | THPP        | 284.8               | 399.9        | 532.1        | —           |
| 2     | L           | 284.8               | 399.8        | 532.7, 531.6 | —           |
| 3     | $Co^{II}L$  | 284.8               | 400.0, 399.1 | 532.8, 531.7 | 780.9       |
| 4     | $Co(OAc)_2$ | —                   | —            | —            | 779.6       |
| 5     | $Mn^{II}L$  | 284.8               | 399.9, 398.9 | 532.7, 531.7 | 641.3       |
| 6     | $Mn(OAc)_2$ | —                   | —            | —            | 640.6       |
| 7     | $Zn^{II}L$  | 284.8               | 400.1, 399.0 | 532.7, 531.6 | 1021.8      |
| 8     | $Zn^{II}L$  | —                   | —            | —            | 1021.4      |

### 3 结论

以对苯二甲酰氯为交联剂,将 meso-5, 10, 15, 20-四(对羟基苯基)卟啉单体通过界面缩聚法制备了聚卟啉配体 L 及其  $Co(II)$ 、 $Mn(II)$  和  $Zn(II)$  的金属配合物,并利用红外光谱、扫描电镜和 X 射线光电子能谱对其结构和配位状况进行了分析,发现聚卟啉配体 L 与金属离子配位后,引起了卟啉环内  $N_{1s}$  的电荷密度分布的变化,使一种  $N_{1s}$  的电子结合能升高,另一种  $N_{1s}$  的电子结合能下降,而  $O_{1s}$  的电子结合能几乎没有变化,说明聚卟啉金属配合物成功合成。

### 参考文献:

- [1] Kantekin H, Dilber G, Nas A. J Organomet Chem, 2010, 695(8): 1210~1214.
- [2] Kabay N, Söyleyici S, Gök Y. Inorg Chem Commun, 2009, 12(4): 304~307.
- [3] 李晓东, 朱元成, 李志锋, 王长青. 化学通报, 2010, 73(10): 915~918.
- [4] Rabbani Z N, Spasojevic I, Zhang X W, Moeller B J, Haberle S, Vasquez-Vivar J, Dewhirst M W, Vujaskovic Z, Batinić-Haberle I. Free Radical Biol Med, 2009, 47(7): 992~1004.
- [5] Wang R M, Li S B, Wang Y P, He Y F, Lei Z Q. J Appl Polym Sci, 1998, 67(12): 2027~2034.
- [6] You J S, Xiao Y F, Yu X Q, Cheng A X, Lan Z W. Chin J Chem, 1996, 14(4): 303~309.
- [7] Ogawa K, Kobuke Y. J Photochem and Photobiol C, 2006, 7(1): 1~16.
- [8] 法焕宝, 尹伟, 郑文琦. 吉林大学学报(理学版), 2008, 46(4): 761~754.
- [9] 赵淑杰, 刘文从, 赵晓松. 分子科学学报, 2006, 22(1): 54~57.
- [10] Thomas D W, Marell A E. J Am Chem Soc, 1959, 81(19): 5111~5119.

## Interfacial Polycondensation Prepared with Polymeric Porphyrin Complexes and Characterization

LI Xiao-dong, ZHU Yuan-cheng, PAN Su-juan, WANG Yan-bo

(1. Key Laboratory for New Molecule Material Design and Function of Gansu, Tianshui 741001, China;

2. College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, China)

**Abstract:** The polymeric porphyrin and  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$  and  $\text{Zn}(\text{II})$  complexes have prepared with meso-5, 10, 15, 20-tetra (hydroxyphenyl) porphyrin and terephthaloyl chloride by interfacial polycondensation. Their structures were characterized with infrared spectra (IR), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) analysis. It showed that the film of the polymeric porphyrin was synthesis by two-dimensional polymeric method, compared with the typical crystal structure of porphyrin unit. When the metalloporphyrins were synthesis, a pair of proton in which N-H bond is replaced by metal coordination, there  $\text{N}_{1s}$  orbital electron binding energy changes less than 0.2 eV. The other two N atom of the porphyrin ring are coordinated to the metal coordination formation  $\sigma$  coordination bond, effect of the  $\text{M}_{2p3/2}$  of metal coordination electron binding energy changes more than 0.5 eV. The porphyrin ring inner electron density was changed when metal ion coordination to ligand L.

**Key words:** Interfacial polycondensation; Porphyrin; Metal complexes; Film structure