

通过轴向配位反应实现 4-乙烯基吡啶聚合物的卟啉功能化^{*}

王蕊欣 高保娇^{**} 王飞宇

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 通过轴向配位反应,将四苯基卟啉锌(ZnTPP)键合在 4-乙烯基吡啶(4VP)与苯乙烯(St)共聚物 P(4VP-co-St)的侧链,制得了卟啉功能化的大分子 ZnTPP-P(4VP-co-St).通过 FTIR 与 ¹H-NMR 对其化学结构进行了表征,重点研究了时间、温度对轴配过程的影响,以及大分子轴配化合物 ZnTPP-P(4VP-co-St)的谱学性能,对其光物理行为进行了较为深入的分析.研究表明,以共聚物 P(4VP-co-St)的吡啶侧基为配体,通过轴向配位反应可顺利地制备卟啉功能化的大分子 ZnTPP-P(4VP-co-St),且温度越低,键合量越大.该大分子具有类似于 ZnTPP 的特征电子吸收光谱与荧光发射光谱,同时也显示出轴向配位的特征.与小分子 ZnTPP 相比,ZnTPP-P(4VP-co-St)的吸收光谱和发射光谱都发生了明显的红移.大分子轴配化合物 ZnTPP-P(4VP-co-St)的光物理行为也呈现出一定程度的高分子效应,随着大分子链中 ZnTPP 键合量的增大,相近的 ZnTPP 侧链单元之间会发生能量转移,使荧光发射强度有所减弱.

关键词 四苯基卟啉锌, 4-乙烯基吡啶, 聚合物的卟啉功能化, 轴配反应, 光谱性能

卟啉是一类重要的大环化合物,在自然界和生命体中广泛存在.卟啉化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.在目前的材料科学中,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^[1-7],在材料科学中已经形成一个极为活跃的研究领域.

天然金属卟啉是在特定的天然大分子(多肽)营造的氛围中充分发挥其特性的,同时也受到了高分子微环境的保护,使其具有化学稳定性^[8].而仿生制备的小分子卟啉或金属卟啉,一方面缺乏化学稳定性,另一方面不具备加工性能,故使其应用受到限制,比如在采用卟啉化合物制备有机电致发光材料时,掺杂在聚合物基质的小分子卟啉,既容易发生浓度猝灭,也影响材料的力学性能^[9].实现卟啉或金属卟啉的高分子化或高聚物的卟啉功能化,既可为卟啉化合物营造一个类似多肽的特殊微环境,以提高其化学稳定性,充分发挥其特

性,又可使卟啉化合物也具有了高分子材料的良好加工性能(成膜、成球等性能),从而可大大拓展卟啉化合物的应用范围,显著提升其应用效能.因此,设计一定的化学途径,实现高聚物的卟啉功能化,将成为材料科学中具有重大科学意义的研究课题.但迄今为止,对高分子卟啉功能化的研究尚很少,在卟啉功能材料的相关研究中,大多采用在基质中掺杂小分子卟啉的方式,如掺杂型非线性光学材料^[10]及掺杂型膜电极^[11]等等.

含金属卟啉的天然酶,其轴向五配位的位置常被氨基酸残基的 N 原子所占据,据此,化学家模拟天然酶的结构,以吡啶及咪唑等为配体,研究轴向配位对金属卟啉性能的影响^[12].大量研究结果表明,金属卟啉与含 N、S、P 配体形成的轴向配合物具有优良的光物理与光化学特性及化学活性,在太阳能转换、光动力治疗及催化作用等方面具有重要的应用价值^[13,14].本研究使 4-乙烯基吡啶(4VP)与苯乙烯(St)的共聚物 P(4VP-co-St)与四苯基卟啉锌(ZnTPP)发生轴向配位反应,将 ZnTPP 键合在 P(4VP-co-St)的侧链,实现了聚合物的卟啉功能化,并较深入地考察了卟啉功能化聚合物 ZnTPP-P(4VP-co-St)的谱学性能.本文设计并实施了制备卟啉功能化聚合物的独特路线,即

^{*} 2008-11-04 收稿,2009-01-08 修稿.山西省自然科学基金(基金号 2008021013)和山西省研究生优秀创新项目(项目号 20081065)资助;

^{**} 通讯联系人, E-mail: gaobaociao@126.com

采用轴向配位这种既容易进行,其轴向配基又能够促进卟啉活性的方式实现了高分子的卟啉功能化,为发展卟啉功能新材料提供了有价值的理论参考,类似的研究鲜见文献报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

过氧化二苯甲酰(BPO,北京化工厂),分析纯;4-乙烯基吡啶(4VP,ACROS 公司),分析纯;苯乙烯(St,天津市登丰化学试剂厂),分析纯;石油醚(天津市天大化工实验厂),分析纯;甲苯(天津市东丽区天大化学试剂厂)分析纯;氯仿(天津市恒兴化学试剂有限公司)分析纯;四苯基卟啉(TPP),按 Alder 法自制;其余试剂均为市售分析纯试剂.

瑞士 Perkin-Elmer1700 型傅立叶红外光谱仪;上海尤尼柯公司 UV-2602 型紫外可见分光光度计;日本 HITACHI F-2500 荧光光谱仪;瑞士 Bruker drx300 超导核磁共振仪;美国 Perkin-Elmer 2400CHN 型元素分析仪;Waters-2410 型凝胶渗透色谱仪(GPC).

1.2 共聚物 P(4VP-co-St)的制备

在四口烧瓶中按一定比例加入两单体 4VP 和 St 及 50 mL 甲苯,加入质量为单体质量 1% 的引发剂 BPO,在氮气保护下恒温反应一定时间.反应结束后,用石油醚沉淀出共聚物,用乙醇洗涤,真空干燥,即得线型共聚物 P(4VP-co-St).采用 KBr 压片法测定红外光谱,确认共聚物的形成.通过元素分析法测定共聚物的 N 含量,从而确定共聚物的组成,以 THF 为流动相,通过 GPC 法测定共聚物的分子量(以聚苯乙烯为标样).本研究制备与使用的共聚物 P(4VP-co-St),其 4-乙烯基吡啶的含量为 37 mol%,数均相对分子质量为 15100.

1.3 ZnTPP 的制备

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.5 g TPP,加 DMF 至 TPP 刚好溶解,加热至回流温度(约 183℃),加入 1.25 g 醋酸锌晶体,在回流温度下反应 100 min.冷却产物混合液,抽滤,得到砖红色的固体产物.再往滤液中加入 100 mL 水,继续析出固体产物,合并两次固体,用大量水洗涤,干燥后得到产物 ZnTPP,其产率为 98%.

1.4 P(4VP-co-St)与 ZnTPP 的轴向配位反应及产物的表征

在装有搅拌器的 100 mL 四口烧瓶中加入 0.5 g P(4VP-co-St)、1.5 倍(与吡啉环的摩尔比)的 ZnTPP 和溶剂三氯甲烷,室温反应 24 h.反应结束后,用石油醚沉淀并洗涤产物,直至滤液呈无色(无物理吸附的 ZnTPP),真空干燥得暗红色产物,即为侧链键合锌卟啉的功能聚合物 ZnTPP-P(4VP-co-St),其产率为 65.2%.

采用 KBr 压片法,测定 ZnTPP-P(4VP-co-St)的红外光谱;以 CDCl_3 为溶剂、TMS 为内标,测定 ZnTPP-P(4VP-co-St)的核磁共振氢谱,表征其化学结构.采用分光光度法测定 ZnTPP-P(4VP-co-St)分子链中 ZnTPP 的键合量,方法是以 CHCl_3 为溶剂,配制 ZnTPP 的标准溶液,测定 548 nm 处的吸光度,绘制工作曲线;将聚合物 ZnTPP-P(4VP-co-St)溶解于 CHCl_3 中,测定吸光度,参照工作曲线,确定 ZnTPP 的键合量(g/g).

1.5 ZnTPP-P(4VP-co-St)光物理行为的研究

1.5.1 电子吸收光谱的测定 以 CHCl_3 为溶剂,分别配制 TPP、ZnTPP 和 ZnTPP-P(4VP-co-St)的溶液,在紫外与可见光范围内测定其电子吸收光谱,进行比较与分析,考察研究功能聚合物 ZnTPP-P(4VP-co-St)的谱学特性.

1.5.2 荧光发射光谱的测定 分别配制一定浓度的 ZnTPP 和 ZnTPP-P(4VP-co-St)的 CHCl_3 溶液,以 $\lambda = 550 \text{ nm}$ 的可见光为激发光波,测定它们的荧光发射光谱,进行比较与分析,考察研究功能聚合物 ZnTPP-P(4VP-co-St)光物理行为的特征.

2 结果与讨论

2.1 ZnTPP 与 P(4VP-co-St)的轴配反应过程

P(4VP-co-St)大分子链中吡啉环上的氮原子含有孤对电子,而锌离子与卟啉环内的 N 原子配位后仍然具有未充满电子的空轨道,因此大分子 P(4VP-co-St)的吡啉侧基能够作为第五配体,在卟啉环平面的轴向与锌离子配位,从而将锌卟啉键合在 P(4VP-co-St)侧链上,形成键合有锌卟啉的共聚物 P(4VP-co-St),即卟啉功能化的共聚物 ZnTPP-P(4VP-co-St),轴配反应过程如图 1 所示.

2.2 ZnTPP-P(4VP-co-St)的表征

2.2.1 ZnTPP-P(4VP-co-St)的红外光谱 图 2 给出了 P(4VP-co-St)与 ZnTPP-P(4VP-co-St)的红

外光谱.在 P(4VP-co-St)的红外光谱图中,显示了 4VP 与 St 链节单元的特征吸收.4VP 单元的特征吸收为 1600 cm^{-1} 与 1556 cm^{-1} (吡啶环 C=N 键的伸缩振动吸收), 1458 cm^{-1} 与 1415 cm^{-1} (吡啶环 C=C 键的伸缩振动吸收) St 单元的特征吸收为:

1600 cm^{-1} (苯环的骨架振动吸收), 3066 cm^{-1} 、 2956 cm^{-1} 、 1498 cm^{-1} 及 1452 cm^{-1} (苯环上 C—H 键的振动特征吸收峰), 698 cm^{-1} (苯环的单取代特征吸收).

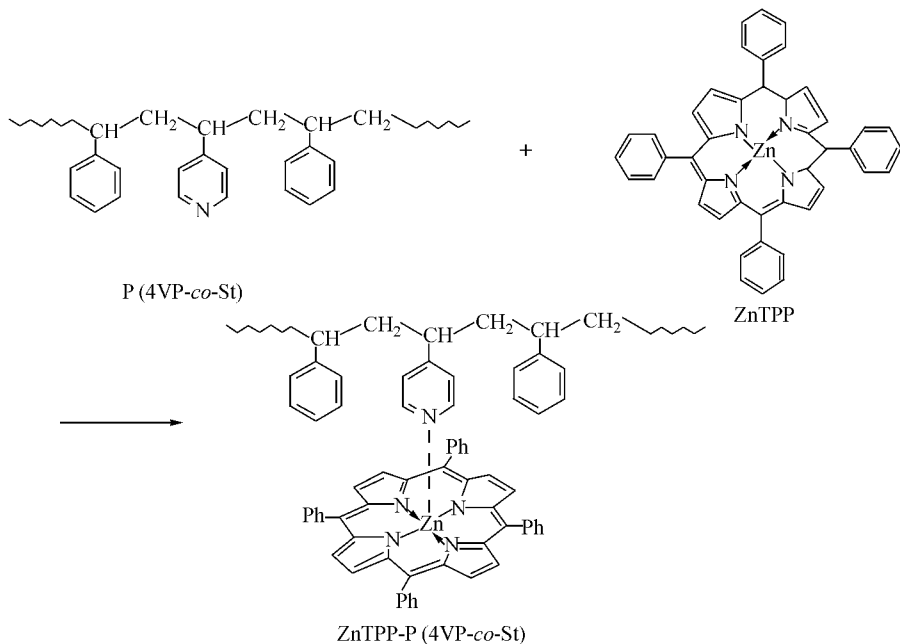


Fig. 1 Schematic express of process to prepare ZnTPP-P(4VP-co-St)

在 ZnTPP-P(4VP-co-St) 红外光谱图中,除出现了上述大分子主链 P(4VP-co-St) 的诸特征吸收外,也清楚地显现了锌卟啉的诸特征吸收, 1350 cm^{-1} 、 1066 cm^{-1} 、 998 cm^{-1} 及 802 cm^{-1} 为卟啉环的特征振动吸收,其中 1350 cm^{-1} 为卟啉环中键的伸缩振动吸收, 802 cm^{-1} 为卟啉环骨架伸缩振动吸收, 1066 cm^{-1} 和 998 cm^{-1} 则为锌卟啉中 N—Zn 键的振动吸收.此外,吡啶环在 1556 cm^{-1} 处的特征吸收发生了明显的红移,位移至 1506 cm^{-1} ,这是由于吡啶环上 N 原子与 ZnTPP 发生轴配作用后,减小了吡啶环 C=N 键的力常数,使该键的振动频率减小,故导致了红移.

上述谱峰的变化充分表明,P(4VP-co-St) 已与 ZnTPP 发生了轴配反应,生成了轴配化合物 ZnTPP-P(4VP-co-St),即实现了大分子 P(4VP-co-St) 的卟啉功能化.

2.2.2 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱 图 3 (a) 与 (b) 分别给出了 P(4VP-co-St) 和 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱.

在 P(4VP-co-St) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, $\delta = 0.84$ 、

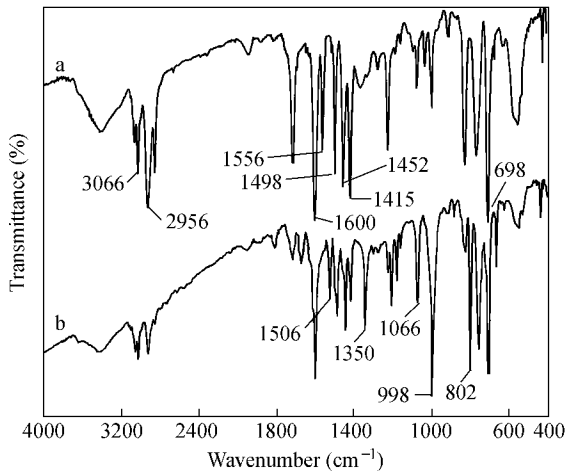


Fig. 2 FTIR spectra of P(4VP-co-St) and ZnTPP-P(4VP-co-St)
a) P(4VP-co-St) ; b) ZnTPP-P(4VP-co-St)

0.87(a) 处的峰为共聚物主链上次甲基氢质子的特征共振信号, $\delta = 1.21$ 、 1.24 、 1.26 (b) 以及 $\delta = 1.41$ (c) 处的峰均为主链上亚甲基氢质子的特征共振吸收; $\delta = 6.44$ (d) 处的峰为共聚物大分子中未参与配位的 4VP 链节单元吡啶环上间位 C 原子上氢质子的特征共振信号; $\delta = 8.23$ (h) 处的峰

为吡啶环上邻位 C 原子上氢质子的特征吸收; $\delta = 7.08, 7.25$ (e) 处的峰为共聚物大分子中 St 链节单元苯环上氢质子的特征共振吸收.

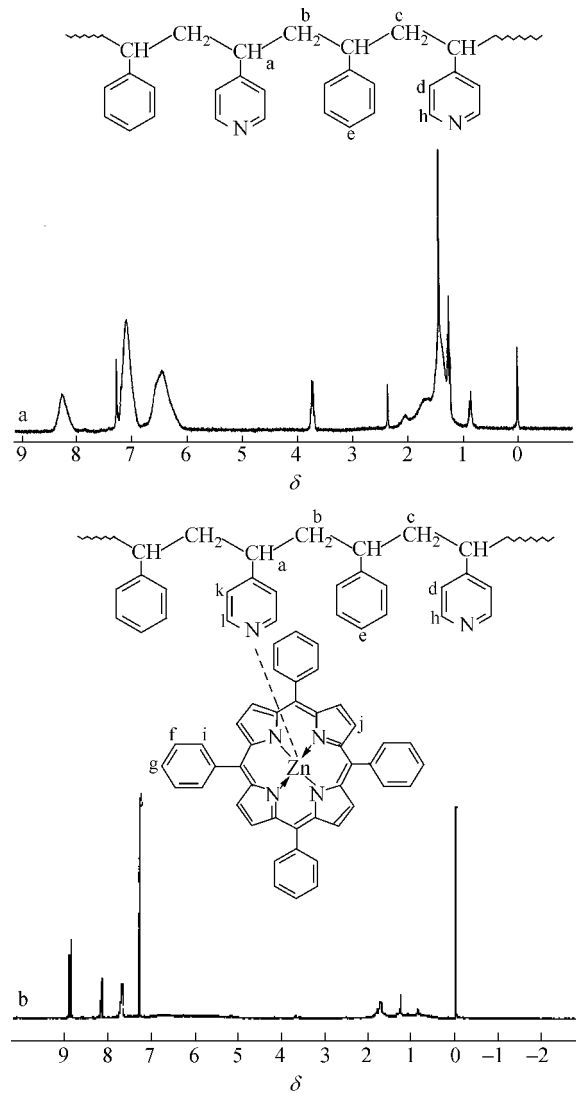


图 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of $\text{P}(4\text{VP-co-St})$ (a) and $\text{ZnTPP-P}(4\text{VP-co-St})$ (b)

在 $\text{ZnTPP-P}(4\text{VP-co-St})$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中也显示出共聚物 $\text{P}(4\text{VP-co-St})$ 的各种氢质子的化学位移,除此之外,谱图有两个重要的特征:(1)共聚物大分子中参与轴配的 4VP 链节单元,其吡啶环上 N 原子与 ZnTPP 发生轴配作用后,吡啶环上 H 质子的化学位移为 $\delta = 6.26$ (k)、 $\delta = 8.14$ (l),相对于未参与配位的吡啶环上 H 质子(d、h)的化学位移,向低化学位移发生了一定程度的移动.(2)清楚地显示出 ZnTPP 的各氢质子的化学位移,4 个苯环上 8 个间位质子及 4 个对位质子的共振峰为 $\delta = 7.65, 7.67, 7.69$ (f、g) 处的峰,8 个邻位质子的

化学位移出现在 8.13 (i) 处(与共聚物 4VP 链节单元吡啶环上邻位氢质子特征共振峰重叠) 4 个吡咯环上 8 个质子的共振信号为 $\delta = 8.94$ (j) 处的单峰.在 $\delta = -2.7$ 处未出现与氮原子相连的两个氢质子的共振信号,这是卟啉环内 N—H 键的氢原子被锌取代的结果.

上述 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据进一步证实了 ZnTPP 与 $\text{P}(4\text{VP-co-St})$ 发生了轴配反应,通过轴配方式实现了 ZnTPP 在聚合物 $\text{P}(4\text{VP-co-St})$ 侧链上的键合,形成了卟啉功能化的大分子轴配化合物 $\text{ZnTPP-P}(4\text{VP-co-St})$.

2.3 轴配反应随时间的变化

使用同一种共聚物 $\text{P}(4\text{VP-co-St})$ (4VP 含量为 37 mol%) 与锌卟啉进行轴向配位反应,图 4 为 ZnTPP 键合量随时间的变化曲线.从图中看到,在 120 min 前,随反应时间的延长,ZnTPP 的键合量迅速增加;当反应至 120 min 后,其键合量的变化趋于缓慢;4 h 后几乎不再增加 (1.7 g/g),远低于理论键合量 2.53 g/g (按每个吡啶环都参与轴配反应计算).金属卟啉的轴配反应是很容易进行的,故在开始阶段 ZnTPP 的键合量随时间迅速增大,但是当共聚物侧链键合了一定量的 ZnTPP 后,庞大的卟啉环形成了较大的空间位阻,使 ZnTPP 与 $\text{P}(4\text{VP-co-St})$ 侧基之间的轴配反应变得较为困难,导致一定反应时间后 ZnTPP 键合量的增加趋于缓慢甚至几乎不再变化,显示出一种高分子效应.不过,对于 ZnTPP 的键合,这种高分子效应显然是一种负性影响.

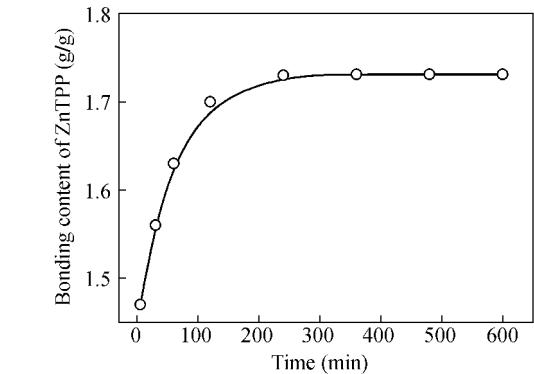


图 4 Variation of bonding degree of ZnTPP with time

2.4 轴配反应随温度的变化

使用同一种共聚物 $\text{P}(4\text{VP-co-St})$ (4VP 含量为 37 mol%) 与锌卟啉进行轴向配位反应,图 5 为 ZnTPP 键合量随温度的变化曲线.从图中看到,在较低的温度下,ZnTPP 的键合量较高 (1.97 g/g),

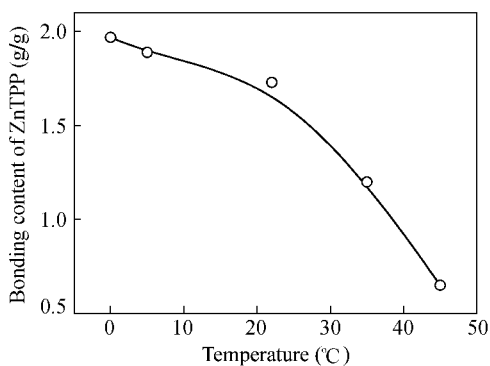


Fig. 5 Variation of bonding degree of ZnTPP with temperature

但随着温度的升高,其键合量迅速降低.这是因为 ZnTPP 中低自旋的 Zn 的 $d^7\pi$ 轨道未充满电子,而 P(4VP-co-St) 作为轴向配体,其中的吡啶基团是很好的 π 电子授体,所以 ZnTPP 与 P(4VP-co-St) 能够通过 Zn—N 键很容易地形成稳定的配位复合物,即 ZnTPP-P(4VP-co-St),并且在此过程中伴随着能量的减少,因此温度的升高不利于轴向配位反应的进行,导致 ZnTPP 的键合量随温度的升高而降低.

2.5 ZnTPP-P(4VP-co-St)的电子吸收光谱

ZnTPP 与 ZnTPP-P(4VP-co-St) 在 CHCl_3 溶液中的电子吸收光谱示于图 6. 卟啉化合物的最高占有轨道(HOMO)上有两个能量接近的 $a_{1g}(\pi)$ 和 $a_{2g}(\pi)$ 能级,最低空轨道(LUMO)上有一对简并的 $e_g(\pi^*)$ 能级.从图 6 看到,锌卟啉 ZnTPP 从 $a_{1g}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 的跃迁所产生的 Soret 吸收带出现在 430 nm;从 $a_{2g}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 的跃迁所产生的 2 个 Q 吸收带,分别出现在 548 nm (高能带 Q_β 带^[15])和 603 nm (低能带 Q_α 带^[15])处,与文献报道的数据吻合^[16].与卟啉比较,ZnTPP 减少了 2 个 Q 吸收带,这是由于当卟啉大环上的 4 个 N 原子与

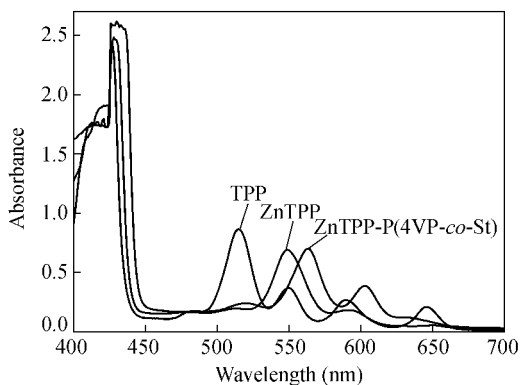


Fig. 6 Electronic absorption spectra of TPP, ZnTPP and ZnTPP-P(4VP-co-St) in CHCl_3

中心金属离子配位形成配合物后,其对称性由 D_{2h} 增到 D_{4h} ,分子轨道的分裂程度减少,故使得吸收峰数目减少^[16].

功能大分子 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的吸收光谱与 ZnTPP 相比,有相同之处(Q 带同样只有 2 个吸收峰),也有如下所述的重要差异.

在一定浓度的 ZnTPP ($4.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中,加入不同量的共聚物 P(4VP-co-St),使轴配反应进行 4 h,图 7 显示出各体系中卟啉物种电子吸收光谱随 P(4VP-co-St) 浓度的变化曲线.从图中清楚地看到,随着配体 P(4VP-co-St) 浓度的增大,548 nm 处 Q_β 带的吸光度逐渐减小,而在其附近 564 nm 处出现了一个新的吸收峰,其强度不断增大.随着 P(4VP-co-St) 浓度的增加, Q_α 带吸收峰强度逐渐增大,最后达到最大;整个吸收曲线在 500 ~ 650 nm 范围内产生了 4 个等吸收点 (isosbestic point).上述吸收光谱的变化标志着轴配化合物的生成,即以 P(4VP-co-St) 为配体,通过与 ZnTPP 的轴向配位,实现了共聚物 P(4VP-co-St) 的卟啉功能化,形成了如图 1 所示的功能大分子 ZnTPP-P(4VP-co-St).显然,大分子轴配化合物 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的 Q_β 吸收带为 564 nm,相对于 ZnTPP 于 548 nm 处的 Q_β 吸收带,红移了 16 nm.这是由于当 P(4VP-co-St) 与 ZnTPP 发生轴向配位后,配基吡啶环上 N 原子,通过中心金属离子将其部分电荷转移到卟啉环上,使卟啉环电子云密度有所增加,使轨道 $a_{2g}(\pi)$ 与 $e_g(\pi^*)$ 之间的能量差减小,导致激发能降低,使 Q 吸收带发生红移^[15].

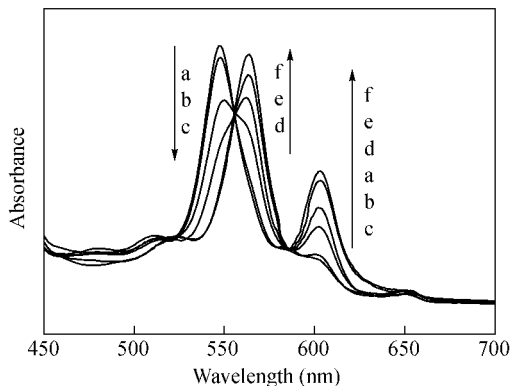


Fig. 7 Spectral evolution during adding of P(4VP-co-St) to CHCl_3 solution of ZnTPP

[ZnTPP] = $4.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Conc. of P(4VP-co-St) ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): a) 2.67×10^{-5} ; b) 5.34×10^{-5} ; c) 21.36×10^{-5} ; d) 53.4×10^{-5} ; e) 98.06×10^{-5} ; f) 110×10^{-5}

2.6 ZnTPP-P(4VP-co-St)的荧光发射光谱

卟啉化合物是具有双荧光行为的大环共轭化合物,第二单重激发态(S_2)向基态(S_0)发生 $S_2 \rightarrow S_0$ 跃迁所产生的荧光发射约在 440 nm 附近,这一发射带相应于吸收光谱中的 Soret 带,故被称为 Soret 发射带;第一单重激发态(S_1)向基态(S_0)发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁所产生的荧光发射约在 660 nm 附近,相应于吸收光谱中的 Q 带,因此被称为 Q 发射带.由于 $S_2 \rightarrow S_1$ 的内转化速度很快^[17],致使卟啉的 Soret 荧光带很弱,因此本文主要讨论 Q 发射带.

以 CHCl_3 为溶剂,配制 TPP 浓度相同 ($4.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 ZnTPP 与 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的溶液,以 550 nm 为激发波长,测定荧光发射光谱,如图 8 所示. ZnTPP 的 Q 发射带出现在 602 和 650 nm 处. 与 ZnTPP 的荧光光谱相比, ZnTPP-P(4VP-co-St) 的发射峰分别红移至 612 nm 和 656 nm,并且荧光强度有所降低. 当 P(4VP-co-St) 的吡啶侧基作为轴向配体与 ZnTPP 发射轴向配位后,配基 N 原子上的孤对电子通过中心离子锌离子转移到卟啉环上,使电子在卟啉大环分子中离域,导致卟啉化合物的 HOMO 与 LUMO 轨道之间的能量差减小,从而使 Q 发射带发生红移^[18]. 另外, P(4VP-co-St) 与 ZnTPP 轴配后,轴向配基吡啶与卟啉内环的 4 个 N 原子之间会产生非键排斥作用^[19],使得卟啉平面发生扭曲,共面性减弱,从而导致 S_1 向 S_0 的无辐射内转化以及 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜跃得以增强^[20],故使得轴配化合物 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的荧光发射强度比 ZnTPP 有所减弱.

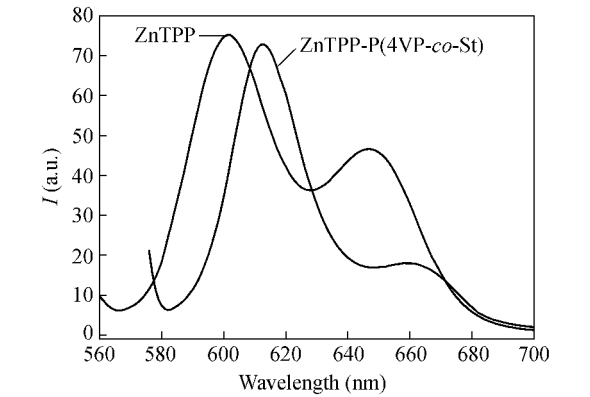


图 8 ZnTPP 和 ZnTPP-P(4VP-co-St) 在 CHCl_3 中的荧光发射光谱

St) 荧光发射光谱随时间的渐变情况. 从图 9 可以清楚地观察到,随着配位反应的进行, ZnTPP 键合量的增大,轴配化合物 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的 Q 发射带(612 nm)强度逐渐有所减弱. 这可能是由于大分子链相近的 ZnTPP 侧基之间发生能量转移^[21,22],从而导致一定程度的静态荧光猝灭,且 ZnTPP 在大分子 ZnTPP-P(4VP-co-St) 侧链的键合量越高,侧基 ZnTPP 的密度越大,能量转移的程度就越加重,故导致上述的实验规律,这显然也是一种高分子效应.

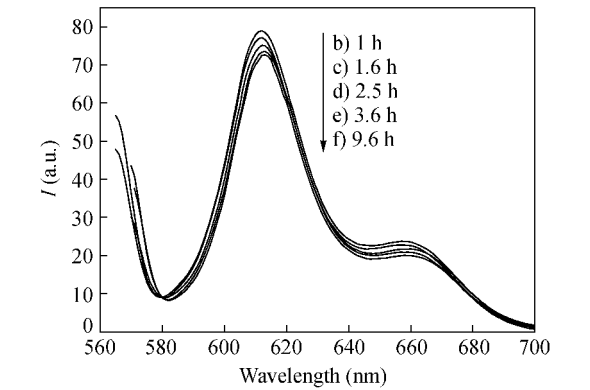


图 9 ZnTPP-P(4VP-co-St) 在轴配过程中荧光发射强度的变化
[ZnTPP] = $4.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 激发光 550 nm

3 结 论

通过共聚物 P(4VP-co-St) 与 ZnTPP 之间的轴向配位反应,实现了大分子 P(4VP-co-St) 的金属卟啉功能化,且温度越低,共聚物 P(4VP-co-St) 的卟啉功能化程度也越高. 所制备的大分子轴配化合物 ZnTPP-P(4VP-co-St),既具有小分子锌卟啉 ZnTPP 的谱学性能,同时也出现轴配化合物的特征,由于配基吡啶环 N 原子的授电子性,使得 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的电子吸收光谱中的特征吸收带与荧光发射光谱中特征发射带都发生了较大程度的红移. 在 ZnTPP 与 P(4VP-co-St) 的轴配反应过程中以及在轴配大分子化合物 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的光物理行为中,还显现了一定程度的高分子效应,轴配反应的程度具有一定限度. 随着大分子侧链 ZnTPP 键合量的增高, ZnTPP-P(4VP-co-St) 大分子链上相近的卟啉单元之间会发生一定程度的能量转移,使荧光发射强度有所减弱.

图 9 为轴配位反应过程中 ZnTPP-P(4VP-co-St) 的荧光发射强度随时间的变化

REFERENCES

- 1 Venosa G D, Fukuda H, Batlle A, MacRobert A, Casas A. J Photochem Photobiol B Biol, 2006, 83: 129 ~ 136
- 2 Zhou H, Baldini L, Hong J. J Am Chem Soc, 2006, 128: 2421 ~ 2425
- 3 Ohmori Y, Itoh E, Miyairi K. Thin Solid Films, 2006, 499: 369 ~ 373
- 4 Moreira M S M, Martins P R, Curi R B. J Mol Catal A, 2005, 233: 73 ~ 81
- 5 Weng Y Q, Teng Y L, Yue F. Inorg Chem Commun, 2007, 10: 443 ~ 446
- 6 Takechi K, Shiga T, Motohiro T. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 1322 ~ 1330
- 7 Ogawa K, Kobuke Y. J Photochem Photobiol C, 2006, 7: 1 ~ 16
- 8 Mukherjee M, Ray A R. J Mol Catal, 2007, 266: 207 ~ 214
- 9 Grenoble S, Gouterman M, Khalil G. Journal of Luminescence, 2005, 113: 33 ~ 44
- 10 Sendhil K, Vijayan C, Kothiyal M P. Optical Materials, 2005, 27: 1606 ~ 1609
- 11 Górski Ł, Meyerhoff M E, Malinowska E. Talanta, 2004, 63: 101 ~ 107
- 12 Catherine E S, Janine M R, Ignacy C, Helder M M. J Mol Struct, 2005, 738: 67 ~ 78
- 13 Szintay G, Horváth A. Inorg Chim Acta, 2000, 310: 175 ~ 182
- 14 Huang C Y, Yeh W L, Cheng S H. J Electroanal Chem, 2005, 577: 179 ~ 186
- 15 Annoni E, Pizzotti M, Ugo R, Quici S, Morotti T, Casati N, Macchi P. Inorg Chim Acta, 2006, 359: 3029 ~ 3041
- 16 Duan Caihong(段彩虹), Ma Hongmin(马洪敏), Chen Xin(陈欣), Zhang Lina(张丽娜), Zhang Nuo(张诺), Li He(李贺), Du Bin(杜斌), Wei Qin(魏琴). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27: 2566 ~ 2569
- 17 Deda M L, Ghedini M, Aiello I, Franco I D. Inorg Chem Commun, 2004, 7: 1273 ~ 1276
- 18 Liu J, Huang J W, Shen H. Dyes and Pigments, 2008, 77: 374 ~ 379
- 19 Xue J Q, Feng Y Q, Wang L, Wu L H. Chinese Chemical Letters, 2007, 18: 1319 ~ 1322
- 20 Feng Juan(冯娟), Zhang Huijuan(张慧娟), Ai Xicheng(艾希成). Science in China, Ser B(中国科学(B 辑)), 2003, 33: 8 ~ 13
- 21 Ogi T, Ito S. Thin Solid Films, 2006, 500: 289 ~ 295
- 22 Balasubramaniam E, Natarajan P. J Photochem Photobiol A Chem, 1997, 103: 201 ~ 211

PORPHYRIN FUNCTIONALIZING OF 4-VINYLPYRIDINE POLYMERS
VIA AXIAL COORDINATION REACTION

WANG Ruixin, GAO Baojiao, WANG Feiyu

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP) was bound on the side chains of the copolymers of 4-vinylpyridine and styrene (P(4VP-co-St)) via axial coordination reaction, and the porphyrin-functionalized polymer ZnTPP-P(4VP-co-St) was prepared. The structures of ZnTPP-P(4VP-co-St) were characterized with FTIR and ¹H-NMR spectra. The effects of time and temperature on the bonding degree of ZnTPP on P(4VP-co-St) were analyzed. Moreover, the electronic absorption and fluorescence emission spectra of ZnTPP-P(4VP-co-St) were mainly studied, and its photo-physical behaviors were described in depth. The experimental results show that the porphyrin-functionalized macromolecules ZnTPP-P(4VP-co-St) can be favorably prepared through the axial coordination reaction between the side pyridine groups of the copolymer P(4VP-co-St) and the metalloporphyrin ZnTPP, and the lower the temperature, the higher the bonding degree of ZnTPP is. The macromolecular axial coordination compound ZnTPP-P(4VP-co-St) possesses the characteristic electronic absorption and fluorescence emission spectra of ZnTPP, and at the same time, it exhibits the characters of axial coordination compounds. As compared with the small molecular ZnTPP, all of the absorption and emission spectra of ZnTPP-P(4VP-co-St) exhibit obvious red shift. In addition, the behavior of the axial coordination compound ZnTPP-P(4VP-co-St) exhibits a polymer effect in its photophysical behavior. As the bound amount of ZnTPP on the side chain of polymer P(4VP-co-St) is increased, the energy transfer between the adjacent side ZnTPP units will be produced, resulting in the slight weakening of the fluorescence emission.

Keywords Zinc tetraphenylporphyrin, 4-Vinylpyridine, Porphyrin functionalizing of polymer, Axial coordination reaction, Spectrum property