



卟啉化合物的固载化及其应用的研究概况

喻 龙 王蕊欣* 高保娇

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 卟啉是一类重要的大环化合物,广泛存在于自然界和生命体中,具有广泛的应用。由于自由卟啉化合物的化学稳定性差,天然卟啉通常在特定的天然大分子(多肽)环境中发挥其特性,因此,人们研究开发了多种担体,固载化卟啉和金属卟啉,大大拓展了其应用范围。本文综述了文献报道的卟啉及金属卟啉的常用固载载体、常用的固载方法、以及固载型卟啉化合物在催化和传感器等领域的最新应用进展,展望了卟啉的固载化和固载型卟啉的应用前景。

关键词 卟啉,金属卟啉,载体,固载方法,应用

中图分类号:O625.8

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)01-0001-10

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30074

卟啉是卟吩环碳上的氢原子部分或全部被取代后形成的化合物,是一种大共轭体系的平面分子,当大环上的吡咯质子被金属取代后即生成金属卟啉。由于卟啉及金属卟啉配合物具有特殊的生理活性与物理化学性能,如载氧、电子传输、催化、分子识别和光敏活性等特性,使其在光电材料、分子识别、分子组装、分析化学、环境保护和生命科学等^[1-5]领域均有广阔的应用前景。

由于自由卟啉或金属卟啉易被氧化,分子间易通过 π - π 相互作用而聚集,且不具备可加工性和不易回收循环使用,故使其应用受到限制^[6-7]。为此,将卟啉或金属卟啉以不同方式固定到各种载体上,既保留了卟啉或金属卟啉的特性,又通过其高度的分散性而避免了卟啉分子间的相互作用,还具有可加工性,从而可大大拓展卟啉化合物的应用范围,提高其应用效果。

1 不同载体的固载型卟啉及金属卟啉

作为卟啉的固载材料应当具有:1)足够的化学和物理稳定性;2)较高的比表面积;3)能与卟啉牢固地结合而又不影响卟啉的物化性质。

目前常用的卟啉化合物固载材料中,有廉价而稳定的硅胶、活性炭、分子筛、蒙脱土和高岭土等无机材料和交联聚苯乙烯微球、离子交换树脂和壳聚糖等高分子材料。下面从不同固载材料概述卟啉化合物的固载化。

1.1 硅胶

硅胶的化学性质稳定、比表面积大及容易进行化学修饰,因此,可以直接将卟啉或金属卟啉固载到硅胶表面,或将其通过化学键合固载到高分子/硅胶杂化材料表面^[8-9]。Moghadam等^[10]用咪唑改性硅胶,通过咪唑与锰卟啉轴向配位,将锰卟啉固载到硅胶表面,制得了仿生催化剂。用其催化 NaIO_4 对烯烃的环氧化和羟基化,显示了良好的重复使用性能。王蕊欣等^[11]将*N*-乙烯基咪唑接枝聚合到硅胶上,制得接枝微粒 PVL/SiO_2 ,通过 PVL/SiO_2 上的咪唑基与钴卟啉轴向配位,成功地将金属卟啉固载到硅胶表面。

1.2 碳素材料

碳素材料包括活性炭、炭黑、碳纳米管和碳纤维或富勒烯(C₆₀)等,它具有优异的稳定性和分散性。金属卟啉可与碳素材料发生电子交换作用并改变碳素材料的光、电性质,碳素材料固载的金属卟啉可用于光化学和电化学研究^[12-16]。

1.3 分子筛

分子筛,也叫沸石,其孔径分布均匀(在0.4~1.3 nm范围内),比表面积大,能筛分不同尺度和极性的分子,其分辨精度不低于0.1 nm。可以通过原位合成法将卟啉配合物固定到分子筛的超笼内^[17],使卟啉配合物分子间获得很好的位置分离,可能避免卟啉配合物分子间的二聚或多聚反应。由于只有通过分子筛孔道与卟啉配合物靠近的底物分子或分子部位才可以发生氧化反应,Skrobot^[18]将含五氟取代苯基的水溶性卟啉封装到NaY沸石中,制备的FeP-NaY催化剂催化氧化环己烷为环己醇的选择性可达100%,催化环辛烯生成顺-环氧辛烷的选择性可达92%,远高于均相体系中的40%。

1.4 蒙脱土

蒙脱土是一种含有钠、钾等离子的层状硅铝酸盐黏土,其层间含有可交换的阳离子,因此可与阳离子的金属卟啉配合物通过离子交换固载到蒙脱土上^[19-20]。Kameyama^[21]以阳离子钴卟啉负载的蒙脱土为催化剂,催化空气中的氧氧化环己烯生成环氧环己烷,收率可达65.9%。

1.5 勃姆石

勃姆石是一种合成的水铝石,广泛用于污水处理及作为氧化铝的原料,价廉且制备工艺简单,也被广泛用作催化剂载体。黄冠等^[22-23]用勃姆石固载的四苯基钴卟啉和四苯基铁卟啉为催化剂,在温和条件下,不用溶剂和添加剂,催化空气中的氧氧化环己烷为环己醇和环己酮的转化率可达9.2%,转化数可达 1.14×10^5 ,对环己醇和环己酮的总选择性高达92.1%,且比非固载金属卟啉催化活性保持更久。证明固载催化剂具有较好的催化活性、稳定性和重复使用性。

1.6 交联聚苯乙烯微球(CPS)

由氯甲基化的交联聚苯乙烯形成的微球(CMCPS微球),可用于制备多种功能聚合物微球。通过在其甲基上引入其它功能基,可制得离子交换树脂、吸附树脂、色谱固定相、固定化酶载体、固相合成载体以及催化剂键合载体等。在烃类的仿生催化氧化反应中,将金属卟啉(MPs)固载到CPS微球上制得的MPs固体催化剂,可用于非均相催化氧化反应^[24-25]。田鹏等^[26]通过季铵化反应将吡啶甲醛(PyAL)基团键合到CMCPS微球表面,制得改性PyAL-CPS微球,再通过Adler反应,在CPS微球表面同步合成吡啶基卟啉(PyP),即先制得功能微球PyP-CPS,它再与碘甲烷发生季铵化反应制成*N*-甲基吡啶基卟啉(MPyP)季铵盐,从而制得固载有阳离子卟啉的微球MPyP-CPS;最后通过与钴盐配合反应,制备了固载有阳离子钴卟啉的固体催化剂CoMPyP-CPS。将其用于乙苯的分子氧催化氧化反应,显示了较高的催化活性;尤其与磷钨杂多阴离子(PW)复合后,其催化活性更高。

1.7 离子交换树脂

将离子交换树脂作为卟啉化合物的载体,最早使用的是阴离子交换树脂。AmberliteIRA900(聚乙烯与氨基反应产物)和PVP(4-乙烯基吡啶与二乙烯基苯的交联聚合物)是最典型的2种阴离子卟啉化合物阴离子载体^[27-28]。二者的区别在于PVP担体上有吡啶基团,吡啶基可以与金属卟啉的金属中心发生轴向配位,或与金属卟啉的质子或甲基反应形成阳离子或与卟啉的磺酸基作用,使金属卟啉固载更加牢固,形成的高价金属氧物种,可促进烷烃的氧化反应。Mukherjee等^[27]通过铁(III)卟啉中心的铁(III)与离子交换树脂上负离子之间的强静电作用,将铁(III)卟啉固载到树脂的表面,得到高效的固载型铁卟啉催化剂。它催化H₂O₂氧化精氨酸转化为瓜氨酸的效率明显比自由铁(III)卟啉高,就是由于离子交换树脂与铁(III)卟啉形成了高价铁氧配合物。

1.8 壳聚糖

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰基产物,资源丰富,分离提取简便。壳聚糖分子中含胺基和羟基,它的胺基极易形成季铵正离子,是一种弱碱性阴离子交换剂;壳聚糖上的羟基可以通过交联或接枝共聚、酰化、醚化或酯化等手段进行改性,生成具有不同理化性质和用途的壳聚糖衍生物。壳聚糖固载化的卟啉化

合物,已广泛应用于医药、催化剂、分离及化学传感器等领域^[29-32]。Gong等^[33]将5,10,15,20-四[2-(2,3,4,6-四乙酰- β -D-吡喃葡萄糖基)-1-O-苯基]卟啉及其金属配合物糖基化后,通过糖基间的偶联固载到壳聚糖上,制成了荧光增强的光化学传感器薄膜。此传感器薄膜对左旋咪唑十分敏感,被用来检测左旋咪唑,证明能在有干扰物质的样品中选择性识别左旋咪唑。Sun等^[34]通过共价将锰次卟啉固载到壳聚糖上,制备了催化环己烷为环己醇和环己酮的高效可重复使用的需氧型催化剂。以空气为氧源,在最佳温度140℃、最佳压力0.7MPa条件下,催化氧化环己烷为环己醇和环己酮的转化率为16.9%,选择性可达88.7%,远优于自由锰次卟啉的催化剂。

此外,高岭石、锆盐、金属氧化物、双层氢氧化物、橡胶和金等也可用作卟啉化合物固载体,然而由于有机高分子上固载化卟啉化合物的抗氧化性能强、腐蚀性小、分离回收简便,因而应用更广。在金属卟啉的固载化研究中,高分子材料及高分子/无机杂化材料固载的金属卟啉倍受关注。本课题组正致力于在交联聚苯乙烯微球及聚合物(如聚N-乙烯基咪唑、聚4-乙烯基吡啶和聚甲基丙烯酸缩水甘油酯等)改性的硅胶上固载金属卟啉的研究,并用固体紫外可见光谱、红外光谱和差示扫描量热法等手段对其进行了结构表征,研究了固载化金属卟啉对乙苯、环己烷等的催化氧化反应,发现该固载化的金属卟啉具有比未负载金属卟啉更高的催化活性和多次循环使用性^[11,24,35-36]。

2 卟啉及金属卟啉的固载方法

目前,常用的卟啉及金属卟啉的固载方法可分为物理吸附法和化学键合固载法。

2.1 物理吸附法

物理吸附固载法是将卟啉或金属卟啉通过物理吸附的方式包埋或嵌入到载体材料中。Ren^[37]将水溶性锰卟啉埋入多肽链中,多肽链为金属卟啉创造了一个完全模仿细胞色素P450的疏水微环境,用于仿生催化苯乙烯的环氧化反应和乙苯的选择性氧化。Rajan等^[38]将金属卟啉包裹到聚苯乙烯中,使其易于分散到普通溶剂中,用其作为催化剂催化 NaIO_4 、 KHSO_5 或 NaOCl 等氧化剂氧化石蜡,表现出很高的转化数和稳定性,是一种易回收、可重复使用的催化剂。

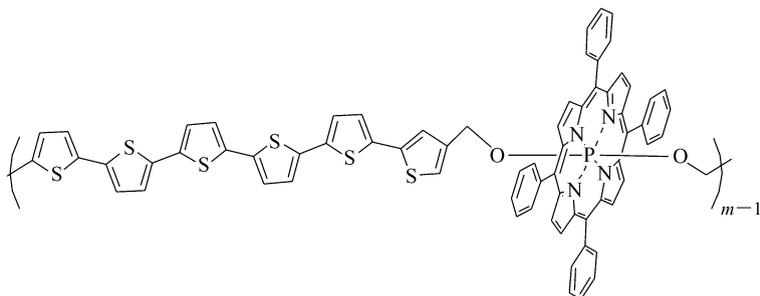
2.2 化学键合固载法

化学键合固载法是在高分子及高分子/无机杂化物载体上负载卟啉及金属卟啉的最主要的方式,可以分为共价键、静电作用及轴向配位作用等连接方式。

2.2.1 共价键合法 卟啉或金属卟啉分子可通过共价键连接到高分子的主链上或侧基上,生成共价键合的高分子固载卟啉化合物。

A. 在聚合物主链上嵌入卟啉

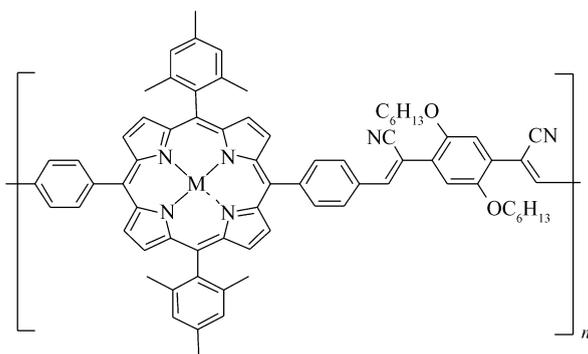
卟啉在聚合物主链上的嵌入分为轴向聚合嵌入和平面聚合嵌入。轴向聚合嵌入是通过金属卟啉的中心金属离子以共价键或配位键与高分子链键合的固载方式。当中心离子是4价金属(Sn(IV))、 Ge(IV))时,可与高分子链以共价键桥联聚合;当为3价金属(Mn(III))、 Co(III))时则以共价-配位混合键进行桥联聚合;当为2价金属(Fe(II))、 Ru(II))、 Os(II))时则以配位键桥联聚合。高分子链上的配位原子通常是O或N原子。轴向嵌入卟啉的聚合物主要是为形成导电性高分子,这是因为高共轭的卟啉核有18个 π 电子,当卟啉分子平面用适当的桥联剂连接后,分子间的电子可轴向流动而具导电性。



Scheme 1 Molecular structure of polymer 1^[39]

Takeo 等^[39]将中心离子为5价磷原子(V)的卟啉与寡聚噻吩烷氧基以共价键轴向桥联,形成聚合物**1**(Scheme 1),使其具有半导体性质。

平面聚合嵌入可由卟啉自聚或与其他化合物共聚来实现。Jiang 等^[40]以5,15-二(4-甲酰基苯基)-10,20-二(2,4,6-三甲基苯基)卟啉和1,4-二己氧基-2,5-苯乙腈为原料合成了聚合物**2**(Scheme 2)。该聚合物用 FeCl_3 涂层后具有导电性,其涂层在空气中具有非常好的稳定性,且在硼氢化钠存在下可以反复涂层使用。



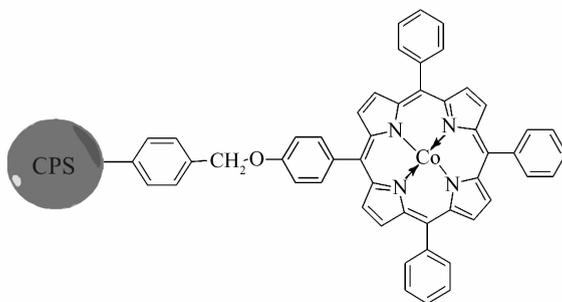
Scheme 2 Molecular structure of polymer **2**^[40]

B. 卟啉以共价键连接在分子链的侧基上

该类固载化卟啉可通过3种方式获得:通过与载体间的共价键合固载法、卟啉的原位同步生成固载法及含乙烯基的卟啉的均聚或与其它单体共聚。

卟啉与载体间的共价键合固载法,通常要先合成各种自由卟啉或金属卟啉,再与载体上的活性基团反应,得到固载化的卟啉或金属卟啉;或先将卟啉与载体连接,再与金属配位。章艳等^[41]通过Meso-四(对羟基苯基)卟啉(THPP)上的羟基与聚甲基丙烯酸缩水甘油酯改性的硅胶(PGMA/SiO₂)上的环氧键之间的开环反应,将卟啉键合到PGMA/SiO₂上,再与锰盐发生配位反应,得到了负载化的MnP-PGMA/SiO₂催化剂。通过红外光谱、固体紫外可见光谱、热重和扫描电子显微镜等对其进行表征。此催化剂可实现常压下催化氧气氧化乙苯生成苯乙酮。95℃反应12h,苯乙酮的选择性高于98%,其收率达到18%,催化剂经9次循环使用后,催化活性反而增大。

原位同步生成固载法,是在经醛类改性的高分子载体上原位生成卟啉环^[24-26,42]。张国海等^[43]用对羟基苯甲醛(HBA)对交联聚苯乙烯(CPS)微球进行改性,然后通过Adler反应,实现了苯基卟啉(PP)在CPS表面的原位生成和固载,制得的固载苯基卟啉微球PP-CPS在强极性溶剂中及 pK_a 为2.8~3.4的酸中,微球PP-CPS表面的苯基卟啉固载率高达2.4%,并用红外光谱对其结构进行了表征。将其与钴盐进行配位反应后,可得到固载钴卟啉功能微球(CoP-CPS)**3**(Scheme 3)。



Scheme 3 Illustration of CoP-CPS(**3**)^[43]

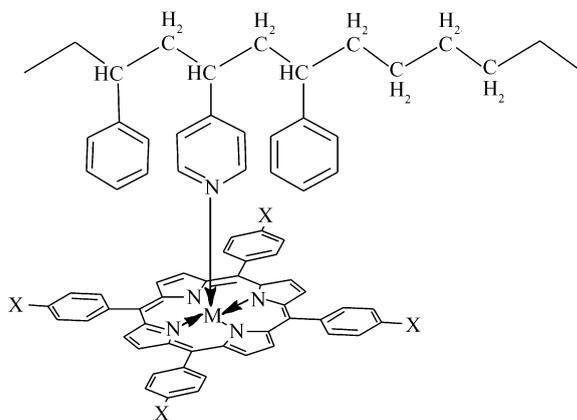
2.2.2 静电作用固载法 静电作用固载法是通过金属卟啉与载体间正负离子之间的强大静电作用固载到一些离子交换树脂、氧化物及多孔硅胶上。

Emerson 等^[44]通过静电作用将钴卟啉固载到了二元氧化物 $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 上,用它制成的糊料修饰的

碳电极,可用于研究溶解氧的电催化还原伏安特性并测定海水中的溶解氧。

Serwicka 等^[45]先将 MMS(HMS)-型的多孔硅胶铝化,然后将水溶性的带有不同金属离子中心(Mn, Fe, Co)和不同卟啉的金属卟啉(TMPyP, TTAPP)通过阳离子交换固载到铝化的多孔硅胶上,用于催化 PhIO 氧化环己烯反应。

2.2.3 轴向配位固载法 轴向配位固载法是通过金属卟啉的中心金属离子与载体上的可配位基团之间的配位反应,将金属卟啉固载到载体上的方法^[10,46]。王蕊欣等^[47]用接枝有聚(4-乙烯基吡啶-co-苯乙烯)的硅胶微粒(P(4VP-co-St)/SiO₂)为载体,通过 P(4VP-co-St)/SiO₂上的吡啶基与金属卟啉上的金属离子之间的轴向配位作用将金属卟啉(MPs)固载到硅胶上,制成了固载化的金属卟啉仿生催化剂**4**。研究了它对氧气氧化乙苯为苯乙酮的催化活性。证明该催化剂具有很高的稳定性和重复使用性。



Scheme 4 Immobilized metalloporphyrin biomimic catalyst(**4**)^[47]

3 固载型卟啉化合物的应用

高分子负载型金属卟啉由于具有可加工性、易分离回收性和可重复使用性,能有效抑制卟啉分子被氧化及二聚反应,使其应用范围更宽。下面介绍固载卟啉及金属卟啉化合物在催化剂和传感器领域中应用的最新进展。

3.1 负载型金属卟啉作为催化剂的应用

由于自由金属卟啉作为仿生催化剂在均相催化反应中存在一些固有的缺陷,如价格昂贵、难于分离、不能重复使用、易分解或聚集及不具备可加工性能等缺点。因此,将其固载化作为催化剂的应用一直受到关注。

3.1.1 作为烃类氧化反应的催化剂 Nakagaki 等^[48]通过物理吸附把四苯基铁卟啉(FeTPP)固载到多孔耐火玻璃(PVG)的孔隙中,将其用于催化 PhIO 氧化环己烷为环己醇或酮,催化剂的转化数为 5,醇、酮产率为 29%,催化性能超过自由的 FeTPP。

Hérica 等^[49]将通过溶胶凝胶法固载到硅胶上的单体锰卟啉与模版分子一起制成印迹聚合物,用于环辛烯的多相催化环氧化,与自由的锰卟啉在溶液中的催化效率相似。说明固载化后金属卟啉仍保持了很好的催化活性,并能方便地回收循环使用。

Fu 等^[50]将锰卟啉固载到磁性聚合物纳米微球上,可催化分子氧氧化环己烷为环己醇。与自由锰卟啉催化剂相比,固载后的催化效率明显提高,且稳定性好,回收重复使用的催化活性仍很高。

Guo 等^[51]将壳聚糖固载的 FeTPP 催化剂用于催化 O₂ 氧化环己烷为对应的醇或酮的转化数高达 1.40 × 10⁵。对环己烷的转化率为 10.48%,对环己酮和环己醇的总选择性为 79.20%。其转化数是自由 FeTPP 催化剂的 22 倍,转化率是自由 FeTPP 的 2 倍。并且循环使用 12 次后,催化剂的活性及选择性仅略下降。

本课题组报道了将金属卟啉共价键合到经 PGMA、P(4VP-co-St)、PS 等改性的硅胶上,作为固载金

属卟啉催化剂,可在较温和的条件下有效地催化分子氧氧化乙苯为苯乙酮,显示了较高的稳定性和重复使用性^[24,26,35,41]。

3.1.2 用作光氧化反应催化剂 金星龙等^[52]将聚 meso 四(4, 4'-联苯二磺酰基)氧基苯基钴卟啉用于多相光催化体系,在温和条件下成功地降解了有机染料吡啶橙,尤其在阳光下,具有相当高的光催化降解效率,能完全降解有机污染物。在混合染料、染料废水、化工厂废水和生活污水的处理中,高分子固载化金属卟啉催化剂能氧化降解有机污染物,表现出了广阔的应用前景。

3.1.3 用作电催化反应催化剂 Goifman 等^[53]采用热解炭素体固载的钴卟啉作为电催化剂催化氧气氧化水中残留的低浓度硫化氢。可将水中的硫化氢浓度降至 1×10^{-7} mol/L 以下,比用水溶性金属卟啉催化的电氧化处理和光化学处理效果均好。

麻晓霞等^[54]以炭黑 Black Pearls 2000 (BP2000) 固载的钴卟啉 (CoTMPP) 作为质子交换膜燃料电池阴极中氧还原的催化剂,发现未经焙烧的催化剂活性最好,但稳定性较差;经 900 °C 焙烧后,催化剂的总体性能良好。

3.2 固载型金属卟啉在传感器领域中的应用

卟啉及其衍生物是一种理想的荧光物质,具有很高的荧光量子产率、较大的 Stokes 位移及相对长的激发 (>400 nm) 和发射 (>600 nm) 波长(相对长的激发和发射波长能够减少背景荧光的干扰),且卟啉化合物的生色基易于修饰,用紫外、红外、荧光、磷光和拉曼等光谱技术和电化学方法均可以检测到它的微小的结构变化等优点,使得卟啉成为设计新的荧光分子传感器的潜在发光基团^[55-56]。此外,金属卟啉还具有很好的分子识别功能,有机碱尤其是咪唑、嘌呤等含氮杂环可与金属卟啉的中心金属离子稳定轴向配位,使其固有的特征吸收光谱或发射光谱发生灵敏的变化,成为光传感器检测的理想模型化合物^[57-58]。

3.2.1 光化学传感器 刘兵等^[59]将[5-(4-甲基丙烯酰氧苯基)-10,15,20-三苯基]卟啉,与甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺在紫外光照射下,共聚于玻片上,制成共价固载的卟啉光化学传感器,可用于 pH 值在 2.00 ~ 6.00 范围内溶液 pH 值的测定,而且常见的金属离子如 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 等,不干扰 pH 值的测定。此光化学 pH 值传感器连续使用 1 个月后,其荧光强度仍保持不变。

Brandy 等^[60]将卟啉植入有机硅材料的介孔表面,用作检测目标的光学指示器,可用于高选择性和高键合位点的稳定的分子印迹 PMO 光传感器,来检测挥发性有机化合物,其选择性比凝胶固载卟啉更好。

Jun 等^[61]以吡嗪或 1,5-二氮杂萘为模版分子,以金属卟啉为功能单体,以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,合成了分子印迹聚合物。金属卟啉中心离子与吡嗪或 1,5-二氮杂萘配位,可形成卟啉功能单体分子印迹聚合物,它对模板分子有很强的荧光淬灭性,可以用作模板分子的光化学传感器材料。

3.2.2 电化学传感器 用金属卟啉功能化的聚合物薄膜或氧化物糊料修饰碳电极,研究其伏安特性,可以得到响应快、重复性好的电化学传感器。Alberto 等^[62]将以四氨苯基卟啉为单体的多巴胺分子印迹聚合物覆盖到碳纤维微电极上,制成微型伏安敏感元件,用于多巴胺溶液的伏安法测定,获得了对多巴胺浓度的良好线性响应,是一种再生性和选择性均较好的大脑组织样品中多巴胺检测的响应器。

Elisabetta 等^[63]通过电化学方法在铂电极上合成了以钴卟啉为功能单体的除草剂氯代苯氧基羧酸分子印迹聚合物的电化学传感器。此传感器的电催化活性随氯代苯氧基羧酸的减少而增强,分子印迹聚合物的安培响应在 200 $\mu\text{mol/L}$ ~ 2 mmol/L 范围内呈线性,敏感度高和时间稳定性好,并能很好区分除草剂与氯酚类化合物。

4 结论与展望

将卟啉或金属卟啉化合物以不同方式固定到无机材料、生物大分子或合成高分子中,制备可加工、易分离保存、稳定性较高的卟啉功能材料的研究已引起广泛关注,并取得了许多应用成果。无机材料、生物大分子或合成高分子作为卟啉化合物的固定载体各有优缺点,随着载体材料研究的进步,已出现了用有机高分子改性的无机材料作为载体的报道,这种高分子改性的无机材料将成为固载材料研究的一

个重要方向。虽然固载型卟啉克服了自由卟啉化合物固有的缺点,扩大了其应用范围,但固载型卟啉及其金属配合物还不能代替自由卟啉化合物的很多应用。随着对新型载体、固载方式以及新型金属卟啉化合物的开发,固载型卟啉的优势将会不断得到体现,具有很好发展前景。

参 考 文 献

- [1] YANG Jiandong, WANG Duli, XUE Zhonghua, *et al.* Progress of Porphyrin-based Molecular Optoelectronic Devices[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(9):977-984 (in Chinese).
杨建东,王都留,薛中华,等. 卟啉类化合物分子光电器件研究进展[J]. *应用化学*, 2010, **29**(9):977-984.
- [2] Vijayan C, Sendhil K, Kothiyal M P. Nonlinear Optical Properties of a Porphyrin Derivative Incorporated in Nafion Polymer [J]. *Opt Mater*, 2005, **27**(10):1606-1609.
- [3] Johanson U, Marandi M, Sammelseg V, *et al.* Electrochemical Properties of Porphyrin-doped Polypyrrole Films [J]. *J Electroanal Chem*, 2005, **575**(2):267-273.
- [4] Gupta V K, Jain A K, Maheshwari G, *et al.* Copper(II)-selective Potentiometric Sensors Based on Porphyrins in PVC Matrix [J]. *Sens Actuators B*, 2006, **117**(1):99-106.
- [5] Takechi K, Shiga T, Motohiro T, *et al.* Solar Cells Using Iodine-doped Polythiophene-Porphyrin Polymer Films [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, **90**(9):1322-1330.
- [6] Mirkhani V, Tangestaninejad S, Moghadam M, *et al.* Efficient Oxidative Decarboxylation of Carboxylic Acids with Sodium Periodate Catalyzed by Supported Manganese(III) Porphyrin [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2003, **13**(20):3433-3435.
- [7] Sousa A N, Carvalho M E M D, Idemori Y M. Manganeseporphyrin Catalyzed Cyclohexene Epoxidation by Iodosylbenzene: The Remarkable Effect of the Meso-phenyl Ortho-OH Substituent [J]. *J Mol Catal A*, 2001, **169**(1/2):1-10.
- [8] Sónia M R, Arménio C S, Rocha Gonsalves A M d'A, *et al.* Covalently Immobilized Porphyrins on Silica Modified Structures as Photooxidation Catalysts [J]. *J Mol Catal A*, 2010, **326**(1/2):121-127.
- [9] Rychtarikova R, Sabata S, Hetflejš J, *et al.* Composites with Photosensitive 5, 10, 15, 20-Tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl) Porphyrin Entrapped into Silica Gels [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, **61**(1):119-125.
- [10] Moghadam M, Mirkhani V, Tangestaninejad S, *et al.* Silica Supported Mn(Br₃TPP)Cl and Mn(TPP)Cl as Efficient and Reusable Catalysts for Selective Hydrocarbon Oxidation under Various Reaction Conditions: The Effect of Substituted Bromines on the Catalytic Activity and Reusability [J]. *J Mol Catal A*, 2008, **288**(1/2):116-124.
- [11] Wang R X, Jiao W Z, Gao B J. Studies on Preparation of Metalloporphyrin-functionalized PVI and PVI/SiO₂ via Axial Coordination Reaction [J]. *Polym Adv Technol*, 2010, **21**:447-453.
- [12] Bae I T, Scherson D A. *In Situ* X-ray Absorption of a Carbon Monoxide-Iron Porphyrin Adduct Adsorbed on High-Area Carbon in an Aqueous Electrolyte [J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(14):2519-2522.
- [13] Yamanaka I, Onizawa T, Suzuki H, *et al.* Study of Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Acid Solutions at a Heat-Treated MnCl-Porphyrin/Activated Carbon Cathode from H₂ and O₂ [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(7):4572-4583.
- [14] Yamazaki S, Yao M, Fujiwara N, *et al.* Electrocatalytic Oxidation of Alcohols by a Carbon-supported Rh Porphyrin [J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(36):4353-4355.
- [15] Zhao H Y, Zhu Y Z, Chen C, *et al.* Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Covalent-linked Ferroceneporphyrin-single-walled Carbon Nanotube Triad Hybrid [J]. *Carbon*, 2012, **50**(13):4894-4902.
- [16] Zakeri M, Moghadam M, Mohammadpoor-Baltork I, *et al.* Multi-wall Carbon Nanotube Supported Manganese(III) Tetraphenylporphyrin: Efficient Catalysts for Epoxidation of Alkenes with NaIO₄ under Various Reaction Conditions [J]. *J Coord Chem*, 2012, **65**(7):1144-1157.
- [17] Rahiman A K, Sreedaran S, Bharathi K S, *et al.* Metalloporphyrins Encapsulated Mesoporous Molecular Sieves as Efficient Heterogeneous Catalysts for Oxidation of Cyclohexene with Iodosylbenzene [J]. *J Porous Mater*, 2010, **17**(6):711-718.
- [18] Skrobot F C, Rosa I L V, Marques A P A. Asymmetric Cationic Methyl Pyridyl and Pentafluorophenyl Porphyrin Encapsulated in Zeolites: A Cytochrome P-450 Model [J]. *J Mol Catal A*, 2005, **237**(1/2):86-92.
- [19] Zhou X T, Ji H B. Manganese Porphyrin Immobilized on Montmorillonite: A Highly Efficient and Reusable Catalyst for the Aerobic Epoxidation of Olefins under Ambient Conditions [J]. *J Porphy Phthalocya*, 2012, **16**(9):1032-1039.
- [20] Ceklovsky A, Takagi S, Bujdak J. Study of Spectral Behaviour and Optical Properties of *cis/trans*-Bis(*N*-methylpyridinium-4-yl)diphenyl Porphyrin Adsorbed on Layered Silicates [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, **360**(1):26-30.
- [21] Kameyama H, Narumi F, Hattori T. Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen Catalyzed by Cobalt Porphyrin Complexes Immobilized on Montmorillonite [J]. *J Mol Catal A*, 2006, **258**(1/2):172-177.
- [22] Huang G, Li T M, Liu S Y. A Robust Boehmite-supported Cobalt Tetraphenylporphyrin Catalyst for Aerobic Oxidation of

- Cyclohexane[J]. *Appl Catal A*,2009,**371**(1/2):161-165.
- [23] Huang G,Luo Z C,Xiang F,*et al.* Catalysis Behavior of Boehmite-supported Iron Tetraphenylporphyrins with Nitro and Methoxyl Substituents for the Aerobic Oxidation of Cyclohexane[J]. *J Mol Catal A*,2011,**340**(1/2):60-64.
- [24] CHEN Yingjun,GAO Baojiao,TIAN Peng,*et al.* Studies on Synchronously Synthesizing and Immobilizing Porphyrins on Crosslinked Polystyrene Microspheres and High Efficient Catalytic Performance of Immobilized Metalloporphyrins in Oxidation[J]. *Acta Chim Sin*,2011,**69**(11):1337-1346(in Chinese).
陈英军,高保娇,田鹏,等. 在醛基化交联聚苯乙烯微球表面同步合成与固载卟啉及固载化金属卟啉的高效催化氧化性能[J]. *化学学报*,2011,**69**(11):1337-1346.
- [25] Gao B J,Fang L,Men J Y,*et al.* Multi-functionality of Cationic Porphyrin-immobilized Polymeric Microspheres Prepared by Synchronously Synthesizing and Immobilizing Pyridylporphyrin on Surfaces of Polymeric Microspheres[J]. *Mater Chem Phys*,2012,**134**(2/3):1049-1058.
- [26] TIAN Peng,GAO Baojiao,CHEN Yingjun. Synchronous Synthesis and Immobilization of Pyridyl Porphyrins on Crosslinked Polystyrene Microspheres and Catalytic Oxidation Performance of Immobilized Cationic Co-Porphyrins[J]. *Chinese J Catal*,2011,**32**(3):483-489(in Chinese).
田鹏,高保娇,陈英军. 在交联聚苯乙烯微球表面同步合成与固载吡啶基卟啉及固载化钴卟啉的催化氧化性能[J]. *催化学报*,2011,**32**(3):483-489.
- [27] Mukherjee M,Ray A R. Nitric Oxide Synthase-like Activity of Ion Exchange Resins Modified with Iron(III) Porphyrins in the Oxidation of *L*-Arginine by H₂O₂:Mechanistic Insights[J]. *Catal Commun*,2007,**8**(9):1431-1437.
- [28] Tehrani M S,Ghasemi J B,Baharifard M T. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Zinc, Cadmium and Lead by Xylenol Orange Using the Partial Least Squares Method After Their Preconcentration by 5, 10, 15, 20-Tetrakis (4-Carboxylphenyl)porphyrin on Amberlite IRA-402 Resin[J]. *Asian J Chem*,2012,**24**(7):3078-3086.
- [29] Li C,Li Z Y,Zhang J,*et al.* Porphyrin Containing Light-responsive Capsules for Controlled Drug Release[J]. *J Mater Chem*,2012,**22**(11):4623-4626.
- [30] Ayala M,Hernandez-Lopez E L,Perezgasga L,*et al.* Reduced Coke Formation and Aromaticity Due to Chloroperoxidase-catalyzed Transformation of Asphaltenes from Maya Crude Oil[J]. *Fuel*,2012,**92**(1):245-249.
- [31] Zhang L Z,Zhao Y H,Bai R B. Development of a Multifunctional Membrane for Chromatic Warning and Enhanced Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions:Application to Cadmium[J]. *J Membr Sci*,2011,**379**(1/2):69-79.
- [32] Njagi J,Erlichman J S,Aston J W,*et al.* A Sensitive Electrochemical Sensor Based on Chitosan and Electropolymerized Meldola Blue for Monitoring NO in Brain Slices[J]. *Sens Actuators B*,2010,**143**(2):673-680.
- [33] Gong F C,Wu D X,Cao Zh,*et al.* A Fluorescence Enhancement-based Sensor Using Glycosylated Metalloporphyrin as a Recognition Element for Levamisole Assay[J]. *Biosens Bioelectron*,2006,**22**(3):423-428.
- [34] Sun C G,Hu B C,Zhao D H,*et al.* Covalently Immobilized Mn(III) Deuteroporphyrin on Chitosan:An Efficient and Recyclable Catalyst for Aerobic Oxidation of Cyclohexane[J]. *J Appl Polym Sci*,2012,**125**:E79-E87.
- [35] Wang R X,Jiao W Z,Gao B J. Efficient Biomimetic Aerobic Oxidation of Phenylethane Catalyzed by P(4VP-co-St)/SiO₂-supported Metalloporphyrins[J]. *Appl Surf Sci*,2009,**255**(17):7766-7772.
- [36] Gao B J,Wang R X,Zhang Y. Immobilization of Manganoporphyrin on a Novel Polymeric Support and Catalytic Oxidation Characteristic of Supported Catalyst[J]. *J Appl Polym Sci*,2009,**112**(5):2764-2772.
- [37] Ren Q Z,Yao Y,Ding X J,*et al.* Phase-transfer of Porphyrins by Polypeptide-containing Hyperbranched Polymers and a Novel Iron(III) Porphyrin Biomimetic Catalyst[J]. *Chem Commun*,2009,(31):4732-4734.
- [38] Rajan N,Padmakar J,Shubhangi U. Polystyrene Encapsulation of Manganese Porphyrins:Highly Efficient Catalysts for Oxidation of Olefins[J]. *Catal Commun*,2005,**6**(2):125-129.
- [39] Takeo S,Hiroshi S,Wu F P. Approaches to Conducting Polymer Devices with Nanostructures:Photoelectrochemical Function of One-dimensional and Two-dimensional Porphyrin Polymers with Oligothiophenyl Molecular Wire[J]. *J Photochem Photobiol A*,1995,**92**(1/2):121-127.
- [40] Jiang B,Yang S W,Niver R,*et al.* Metalloporphyrin Polymers Bridged with Conjugated Cyano-substituted Stilbene Units [J]. *Synth Met*,1998,**94**(2):205-210.
- [41] ZHANG Yan,GAO Baojiao,WANG Ruixin. Preparation of Immobilized MnP-PGMA/SiO₂ Catalyst and Its Catalytic Activity Ethylbenzene Oxidation[J]. *Chinese J Catal*,2008,**29**(3):247-252(in Chinese).
章艳,高保娇,王蕊欣. 固载 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂的制备及其对乙苯氧化反应的催化性能[J]. *催化学报*,2008,**29**(3):247-252.
- [42] GU Laiyuan,GAO Baojiao,FANG Xiaolin. Synchronous Synthesis and Immobilization of Cationic Phenyl Porphyrins on Crosslinked Polystyrene Microspheres and Its Host-Guest Interaction [J]. *Chemistry*,2012,**75**(12):1114-1120(in Chinese).

- 顾来沉,高保娇,房晓琳. 阳离子苯基卟啉在交联聚苯乙烯微球表面的同步合成与固载及其主-客体相互作用初探[J]. 化学通报,2012,75(12):1114-1120.
- [43] ZHANG Guohai,GAO Baojiao,WANG Ruixin, *et al.* Synchronistic Synthesis and Immobilization of Phenyl Porphyrin on Crosslinked Polystyrene Microspheres[J]. *Chem J Chinese Univ*,2009,30(3):607-612 (in Chinese).
张国海,高保娇,王蕊欣,等. 在交联聚苯乙烯微球表面实现苯基卟啉的同步合成与固载[J]. 高等学校化学学报,2009,30(3):607-612.
- [44] Emerson S R,Silvio L P D,Yoshitaka G, *et al.* Cobalt(II) Porphyrin Complex Immobilized on the Binary Oxide SiO₂/Sb₂O₃: Electrochemical Properties and Dissolved Oxygen Reduction Study[J]. *Electrochim Acta*,2004,49(5):829-834.
- [45] Serwicka E M,Połowicz J,Bahranowski K, *et al.* Cyclohexene Oxidation by Fe-,Co-, and Mn-metalloporphyrins Supported on Aluminated Mesoporous Silica[J]. *Appl Catal A*,2004,275(1/2):9-14.
- [46] Wang R X, Jiao W Z, Gao B J. Preparation of Cross-linked Copolymer Microspheres 4VP/St and Cobalt Tetraphenylporphyrins Supported on It[J]. *Appl Surf Sci*,2010,256(10):3031-3034.
- [47] WANG Ruixin, JIAO Weizhou, GAO Baojiao. Catalytic Performance of P(4VP-co-St)/SiO₂-Supported Co Tetraphenylporphyrins for the Aerobic Oxidation of Phenylethane[J]. *Acta Phys-Chim Sin*,2009,25(9):1791-1798 (in Chinese).
王蕊欣,焦伟洲,高保娇. P(4VP-co-St)/SiO₂固载的取代钴卟啉对乙苯的催化氧化性能[J]. 物理化学学报,2009,25(9):1791-1798.
- [48] Nakagaki S,Ricardo A R,Benedito F L. Immobilization of Iron Porphyrins into Porous Vycor Glass: Characterization and Study of Catalytic Activity[J]. *J Mol Catal A*,2002,185(1/2):203-210.
- [49] Hérica C S,Katia J C,Juliana C B, *et al.* Synthesis of Manganese Porphyrinosilica Imprinted with Templates Using the Sol-gel Process[J]. *J Non-Cryst Solids*,2000,273(1/3):150-158.
- [50] Fu B, Yu H C, Huang J W, *et al.* Mn(III) Porphyrins Immobilized on Magnetic Polymer Nanospheres as Biomimetic Catalysts Hydroxylating Cyclohexane with Molecular Oxygen[J]. *J Mol Catal A*,2009,298(1/2):74-80.
- [51] Guo C Ch,Huang G,Zhang X B, *et al.* Catalysis of Chitosan-supported Iron Tetraphenylporphyrin for Aerobic Oxidation of Cyclohexane in Absence of Reductants and Solvents[J]. *Appl Catal A*,2003,247(2):261-267.
- [52] JIN Xinglong,ZHU Kun,FANG Yanjun, *et al.* Performance of Polymeric Metalloporphyrins for Photocatalytic Oxidative Degradation of Wasted-Water[J]. *Chinese J Catal*,2001,22(2):189-192 (in Chinese).
金星龙,朱琨,房彦军,等. 高分子金属卟啉光催化氧化处理废水[J]. 催化学报,2001,22(2):189-192.
- [53] Goifman A, Gun J, Gitis V, *et al.* Pyrolysed Carbon Supported Cobalt Porphyrin: A Potent Catalyst for Oxidation of Hydrogen Sulfide[J]. *Appl Catal B*,2004,54(4):225-235.
- [54] MA Xiaoxia,WU Jianbo,GAO Zuoning, *et al.* Study on Oxygen Reduction Electrochemical Characteristics of Heat-treated Catalysts Based on Cobalt-porphyrin Complexes[J]. *Ningxia Eng Technol*,2007,6(4):345-352 (in Chinese).
麻晓霞,吴建波,高作宁,等. 炭载金属钴卟啉催化剂氧化还原性质的研究[J]. 宁夏工程技术,2007,6(4):345-352.
- [55] Tonzzer M, Maggioni G, Dalcanale E. Production of Novel Microporous Porphyrin Materials with Superior Sensing Capabilities[J]. *J Mater Chem*,2012,22(12):5647-5655.
- [56] YU Long, WANG Ruixin, GAO Baojiao, *et al.* Spectroscopic Properties of Two Kinds of Zn Porphyrin-functionalized Polymer and Their Coordination Products with Terbutylazine [J]. *Chinese J Lumin*, 2012, 33(12):1373-1380 (in Chinese).
喻龙,王蕊欣,高保娇,等. 两种高分子化锌卟啉络合物与特丁津相互作用的光谱性能研究[J]. 发光学报,2012,33(12):1373-1380.
- [57] Matsui J,Higashi M,Takeuchi T. Molecularly Imprinted Polymer as 9-Ethyladenine Receptor Having a Porphyrin-Based Recognition Center[J]. *J Am Chem Soc*,2000,122(21):5218-5219 (in Chinese).
- [58] LONG Liping,NIE Weian,ZHONG Tongsheng, *et al.* An Optical Chemical Sensor for Lead Based on Fluorescence Quenching of TMOPP[J]. *Chinese J Appl Chem*,2007,24(7):806-809 (in Chinese).
龙立平,聂伟安,钟桐生,等. 基于卟啉衍生物荧光熄灭的 Pb²⁺ 光化学传感器[J]. 应用化学,2007,(7):806-809.
- [59] LIU Bing,WANG Zhijie,ZHANG Xiaobing, *et al.* A pH Sensitive Optode Based on Porphyrin Fluorescence Carrier Covalently Bound to Membrane[J]. *Chem Sens*,2004,24(2):30-36 (in Chinese).
刘兵,王志杰,张晓兵,等. 共价固定卟啉作为荧光载体的 pH 光化学传感器的研究[J]. 化学传感器,2004,24(2):30-36.
- [60] Brandy J W,Mazyar Z,Kara M S, *et al.* Detection of Organics Using Porphyrin Embedded Nanoporous Organosilicas[J]. *Biosens Bioelectron*,2007,22(6):1154-1162.
- [61] Jun M,Takuji S,Yumi S, *et al.* Face-to-face Porphyrin Moieties Assembled with Spacing for Pyrazine Recognition in Molecularly Imprinted Polymers[J]. *Biosens Bioelectron*,2009,25(3):635-639.

- [62] Alberto G C, Ana U, Alicia S O, *et al.* Molecularly Imprinted Poly[*tetra* (*o*-aminophenyl) porphyrin] as a Stable and Selective Coating for the Development of Voltammetric Sensors[J]. *J Electroanal Chem*, 2010, **638**(2):246-253.
- [63] Elisabetta M, Cosimino M. Electrochemical Detection of the Toxic Organohalide 2,4-DB Using a Co-porphyrin Based Electrosynthesized Molecularly Imprinted Polymer[J]. *Sens Actuators B*, 2010, **148**(1):186-194.

Research Progress of Immobilization and Application of Porphyrins

YU Long, WANG Ruixin*, GAO Baojiao

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

Abstract Porphyrins are an important large class of macro-cyclic compounds, and exist extensively in nature and living bodies. The unique chemical structure of porphyrins endows them with superior physical, chemical and optical properties that make them to have broad applications in many fields. However, free porphyrins have intrinsic limitations, e. g. , poor chemical stability, ir-reusability, processing difficulty and so on. These limitations hinder their applications greatly. The natural porphyrins usually coexisted with some specific natural macromolecules. Under certain conditions, porphyrins could fully exert their functions. Accordingly, many suitable materials have been developed to immobilize porphyrins and metalloporphyrins in order to overcome the defects of free porphyrins described above and expand their applications. In this review, the common carriers of porphyrins, the usual methods for immobilizing porphyrins, and the latest application of immobilized porphyrin compounds in catalysis, sensor, and so on have been summarized. The application prospectives of immobilized porphyrins is also presented.

Keywords porphyrins, metalloporphyrins, supports, immobilized methods, application