

系列水溶性磺酸卟啉的制备、表征及催化性能

孙凯芳, 蔡 诚, 侯宗胜, 王 颖, 任奇志

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 改进磺化路线制备了5种取代基及取代位置不同的水溶性磺酸卟啉, 利用氢核磁共振波谱(^1H NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)及质谱(MS)等手段对产物进行表征及性质研究. 将该系列卟啉作为光催化剂, 用于催化氧化1,5-萘二酚的反应, 主催化产物为5-羟基-1,4-萘二醌, 转化率为78%~95%. 实验发现, 磺酸基团在苯环上的位置以及取代基的数目、电子效应及立体位阻效应均会对催化结果产生影响, 其中磺酸根的位置至关重要. 动力学研究结果表明该催化氧化过程为一级反应. 探讨了该反应的反应机理.

关键词 水溶性磺酸卟啉; 1,5-萘二酚; 光催化氧化; 一级反应

中图分类号 O614; O643 **文献标志码** A

卟啉是自然界众多蛋白质和酶的活性中心^[1], 因具有独特的结构和性质^[2], 已被广泛用于化学显色剂、催化^[3]和太阳能电池^[4]等领域. 多年来, 脂溶性卟啉因相对易于分离提纯而受到广泛关注, 但其存在经济性差、环境污染大等缺点, 限制了其应用. 生命体中卟啉多以水溶性形式存在, 水溶性卟啉还可被用作DNA清除催化剂^[5]、光动力疗法光敏剂^[6]和废水处理催化剂^[7]等. 合成多种水溶性卟啉, 并研究其应用具有重要意义^[8-10].

含酚废水是当今常见的危害较大的工业废水之一, 通过微生物、光催化氧化、电化学、Fenton试剂等方法^[11-15]可以对其催化氧化, 其中光催化氧化法具有较大的应用价值, 新型清洁的光催化敏化剂的开发是近年来的研究热点. 在可见光照射下, 敏化剂生成的单线态氧或含氧自由基可将酚类污染物氧化降解为易于二次降解的产物或生成有用的中间体^[16], 既处理了废水, 又利用了产物. 水溶性磺酸卟啉作为一种单线态氧光敏剂^[17], 对可见光有强吸收, 在光催化氧化领域具有重要的应用价值^[18,19].

本课题组近年来致力于水溶性卟啉及酞菁的制备及性质研究, 并将其用于催化饱和烃羟化反应和烯烃环氧化反应^[20]及催化氧化2,4,6-三氯苯酚^[21]及1,5-萘二酚^[22], 取得了较好的催化效果. 为了进一步探讨水溶性卟啉的结构对光催化性能的影响, 本文制备了多种四苯基卟啉, 通过改进磺化条件(磺化剂、相态、温度、时间)制备了5种取代基及取代位置不同的水溶性磺酸卟啉, 通过氢核磁共振波谱(^1H NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、质谱(MS)及荧光光谱等手段对产物进行表征及性质研究, 将其用于光催化氧化1,5-萘二酚的反应, 表征了催化主产物, 对该反应进行了动力学研究, 并讨论了其催化机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

吡咯(百灵威公司, 减压蒸馏收集120~130℃馏分); 苯甲醛、浓硫酸、发烟硫酸(50%)和1,5-萘二酚(阿法埃莎化学公司); 其它试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司. 透析袋(R-134-150-14, 上海绿鸟科技发展有限公司). UV-1800型紫外-可见分光光度计(日本岛津仪器有限公司); Nicole-tavator 370DTGS型傅里叶变换红外光谱仪(KBr压片, 美国Tavator-Nicole公司); Bruker

收稿日期: 2017-01-18. 网络出版日期: 2017-06-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21371120, 20871082)资助.

联系人简介: 任奇志, 女, 博士, 副教授, 主要从事金属配合物研究. E-mail: qzren@sjtu.edu.cn

DRX500 型核磁共振波谱仪, 溶剂为 DMSO- d_6 和 $CDCl_3$ (400 MHz, 德国 Bruker 公司); FT-ICR MS 型质谱仪 (德国 Bruker 公司); Varian Cary Eclipse 型荧光光谱仪 (美国 Varian 公司); QM/TM/IM 型高级荧光稳态、瞬态测量系统 (美国 PTI 公司).

1.2 水溶性磺酸卟啉的合成

分别选用具有不同取代基的苯甲醛与吡咯按 Adler 法合成 meso-四苯基卟啉 (TPP)、meso-四(4-甲氧基苯基卟啉) (TMPP)、meso-四(3-甲氧基苯基)卟啉 (3-TMPP)、meso-四(4-氯苯基)卟啉 (TCPP) 和 meso-四(2,6-二氯苯基)卟啉 (TDCPP).

1.2.1 meso-四(4-磺酸苯基)卟啉 (TPPS) 的合成及表征 参考文献[21]方法并加以改进: 将 1.50 g TPP、10 mL 浓硫酸加入圆底烧瓶中, 加热至 120 °C 并回流 4 h, 冷却, 转移至含去离子水的烧杯中至沉淀充分. 抽滤, 用二氯甲烷/丙酮混合液洗涤, 再用饱和碳酸钠调节 pH 值为 6~9, 过滤, 透析. 重结晶 2 或 3 次, 干燥, 得黑紫色固体, 产率 90%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 8.84 (s, 8H, β -pyrroles), 8.18 (d, 8H, 3, 5-phenyl), 8.03 (d, 8H, 2, 6-phenyl), -2.77 (s, 2H, NH pyrrole); FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3298, 1653, 1534, 1252, 1024, 910, 740; UV-Vis (H_2O), λ_{max}/nm ($10^3 \epsilon$, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$): 589(4.8), 551(4.9), 515(10.2), 412(267.5); MS, m/z : 1022.00.

1.2.2 meso-四(4-甲氧基-3-磺酸苯基)卟啉 (TMPPS) 和 meso-四(3-甲氧基-4-磺酸苯基)卟啉 (3-TMPPS) 的合成及表征 参考文献[23]方法并加以改进: 将溶有 0.4 g TMPP 或 3-TMPP 的 50 mL 二氯甲烷加入到三颈瓶中, 逐滴加入含有 0.8~1.0 mL 浓硫酸和 0.1 mL 含 50% 发烟硫酸的二氯甲烷 10 mL, 反应 1 h. 抽滤, 用异丙醇和乙醚洗涤滤饼, 用二氯甲烷除去未被磺化的苯基卟啉, 其余步骤参照 1.2.1 节, 得紫褐色固体, 产率分别为 95% 和 44%. TMPPS: 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 8.85 (s, 8H, β -pyrroles), 8.52 (d, 4H, 2-phenyl), 8.18 (d, 4H, 6-phenyl), 7.44 (d, 4H, 5-phenyl), 3.98 (s, 12H, $-OCH_3$), -2.87 (s, 2H, NH pyrrole); FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3318, 1599, 1491, 1248, 1151, 1091, 975, 796; UV-Vis (H_2O), λ_{max}/nm ($10^3 \epsilon$, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$): 554(1.4), 518(1.7), 417(62.5); MS, m/z : 1142.04. 3-TMPPS: FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3438, 1637, 1258, 1150, 1061, 977, 808; UV-Vis (H_2O), λ_{max}/nm ($10^3 \epsilon$, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$): 580(1.77), 550(2.19), 515(5.3), 414(148.1); MS, m/z : 1142.04.

1.2.3 meso-四(4-氯-3-磺酸苯基)卟啉 (TCPPS) 的合成及表征 参考文献[24]方法并加以改进: 将 15 mL 溶解有 1 g TCPP 的氯仿溶液加入到三颈瓶中, 加热, 滴加 2 mL 浓硫酸和 2 mL 50% 发烟硫酸, 回流 2 h, 静置冷却, 过滤, 用氯仿洗涤滤饼, 其余步骤参照 1.2.1 节, 得蓝紫色固体, 产率 21%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 400MHz), δ : 8.88 (s, 8H, β -pyrroles), 8.23 (d, 4H, 5-phenyl), 8.08 (d, 4H, 2-phenyl), 7.87 (d, 4H, 6-phenyl), -2.97 (s, 2H, NH pyrrole); FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3316, 1624, 1464, 1120, 1015, 964, 794; UV-Vis (H_2O), λ_{max}/nm ($10^3 \epsilon$, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$): 578(1.3), 515 3.3), 414(86.0); MS, m/z : 1159.84.

1.2.4 meso-四(2,6-二氯-4-磺酸苯基)卟啉 (TDCPPS) 的合成及表征 参考文献[25]方法, 得紫色固体, 产率 20%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 8.69 (s, 8H, β -pyrroles), 8.43 (d, 4H, 5-phenyl), 7.98 (d, 4H, 4-phenyl), -2.70 (s, 2H, NH pyrrole); UV-Vis (H_2O), λ_{max}/nm ($10^3 \epsilon$, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$): 580(7.0), 513(16.5), 413.5(384); MS, m/z : 1297.68.

1.3 水溶性磺酸卟啉对 1,5-萘二酚的光催化氯化

采用 25 °C 恒温双相光催化装置 (图 1), 反应器外接恒温冷凝水, 灯源从反应溶液上方照射. 向反应容器中加入 50 mL 二氯甲烷和等体积的

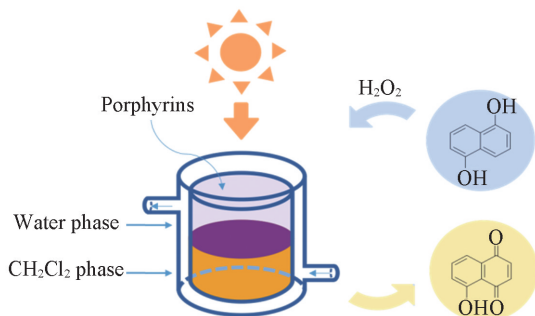


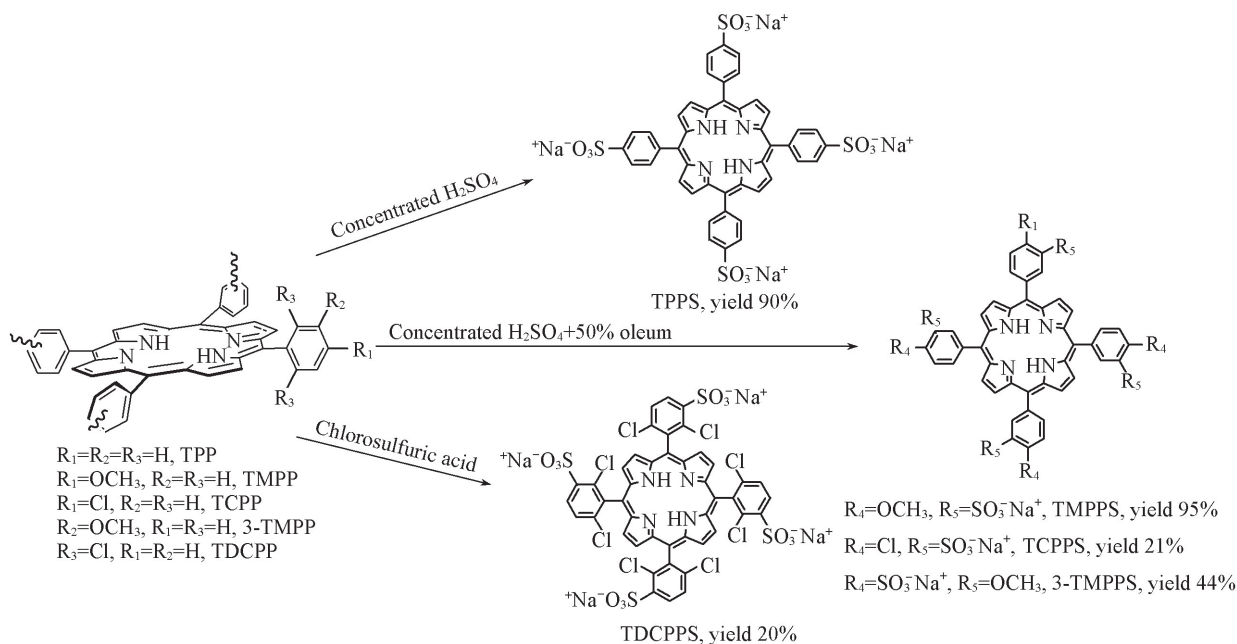
Fig.1 Schematic view for photooxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene catalyzed by water-soluble sulfonated porphyrins using H_2O_2 as oxidant

0.2 mmol/L 的 1,5-萘二酚水溶液(体系 pH=3.7), 再分别加入 0.1 μmol 卟啉和 5 μL 30% 的 H_2O_2 , 搅拌均匀, 光照, 利用 UV-Vis 光谱监测反应进度. 在 0~0.2 mmol/L 浓度范围内, 1,5-萘二酚的 UV-Vis 吸收遵循 Lambert-Beer 定律, 转化率根据其在 329 nm 处最强特征吸收峰的变化计算.

2 结果与讨论

2.1 水溶性磺酸卟啉的磺化条件探讨

磺酸卟啉通常由脂溶性卟啉经磺化反应得到, 常用磺化剂有浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸和三氧化硫等^[25]. 使用氯磺酸时反应剧烈, 生成大量氯化氢气体, 易污染环境; 三氧化硫则性质过于活泼, 易发生局部过热和多磺化、氧化和焦化等现象, 反应激烈, 难控制; 使用浓硫酸或发烟硫酸作磺酸剂, 反应较为温和, 本着安全及环保原则, 磺化反应先采用较为温和的浓硫酸及发烟硫酸混酸尝试 (Scheme 1). 对于 TPPS, 实验室常采用浓硫酸过量的方法来提高产率, 但会导致后处理复杂, 从而产率较低. 我们尝试将文献中浓硫酸用量减半^[21], 后续 Na_2CO_3 碱液用量相应减少, 产率反而提高 1%; 对于 TMPPS, 3-TMPPS 和 TCPPS, 文献[26,27]大多使用过量的氯磺酸和硅烷磺酰氯等磺化剂, 本文采用加入微量发烟硫酸的浓硫酸, 产物选择性及产率都比文献[23]有所提高, 且更加环保; 对于 TDCPPS, 由于 2,6 位氯取代基的强烈的电子及位阻效应, 实验证明浓硫酸、发烟硫酸及三氧化硫均不能将 TDCPP 磺化, 最终采用氯磺酸为磺化试剂制得产物.



Scheme 1 Synthetic routes of series of water-soluble sulfonated porphyrins

对于磺化温度, 磺化为亲电取代反应, 发烟硫酸为带正电荷的亲电试剂, 易进攻电子云密度较高的卟啉芳环并取代氢原子, 由于 TMPPS 和 3-TMPPS 的芳环上均含给电子的甲氧基, 容易发生亲电取代的磺化反应, 磺化温度采用了 25 $^\circ\text{C}$. 升高温度虽可加快反应, 但易碳化生成杂质, 不利于随后的产物分离. 与文献[28]报道的 70 $^\circ\text{C}$ 相比, 本文采用的磺化温度便于产物的提纯, 且更加环保.

对于反应时间, 由于磺化反应为可逆反应, 时间过长容易发生聚合、氧化等副反应, 影响产物纯度和收率, 所以本文将合成 TPPS 时间由 6 h 缩短为 4 h, 将合成 TMPPS 和 3-TMPPS 的时间由 2 h 缩短为 1 h, 对于 TCPPS, 反应 2 h 较合适. 关于反应相态, 发现在反应体系中加入适量的二氯甲烷或氯仿可以提高产率及纯度, 这是因为两相体系能降低反应体系黏度, 增大底物与反应物的接触面积, 利于反应进行.

图 2 为磺化前后的卟啉对比. 磺化前的 5 种卟啉溶于下层二氯甲烷中, 呈紫色; 磺化后的磺酸卟啉溶于上层水相中, 不同磺酸卟啉的水溶液颜色略有差别.



Fig.2 Photos of porphyrins before and after the sulfonation

2.2 ^1H NMR 分析

对磺化前后的所有卟啉样品进行了 ^1H NMR 表征(图3). 对于脂溶性卟啉, 吡咯环的 N—H 质子化学位移在 δ -2.7 处, β -H 的化学位移位于 δ 8.7~8.9 处, 苯环上 H 的化学位移在 δ 7.5~8.6 处; 磺化后的水溶性卟啉, 苯环上被磺化位置相应质子的化学位移峰消失, 其它质子的化学位移均移向低场. 如 TPPS 上 4 位 H 信号 δ 7.24 消失, 表明卟啉苯环该位置 H 被 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 所取代. 根据磺化前后化合物的积分比, 发现磺化产物与目标产物相符, 表明该系列四苯基卟啉被成功磺化.

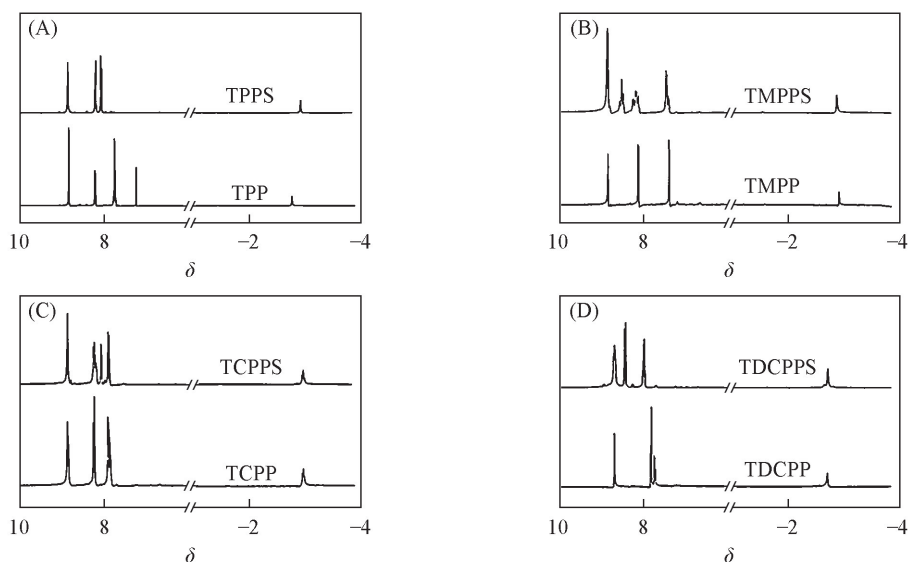


Fig.3 ^1H NMR spectra of TPP/TPPS(A), TMPP/TMPPS(B), TCPP/TCPPS(C) and TDCPP/TDCPPS(D)

2.3 IR 分析

表 1 为卟啉的红外光谱数据及归属. 磺化后的水溶性卟啉的 FTIR 谱图中均增加了磺基基团的

Table 1 IR spectra data ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) of water soluble sulfonated porphyrins

TPP	TPPS	TMPP	TMPPS	TCPP	TCPPS	3-TMPP	3-TMPPS	Assignment
3315.6	3298.5	3317.9	3318.2	3315.9	3316.8			$\nu(\text{N—H})$ (pyrrole)
			3424.5	3414.2	3427.0	3426.2	3438.7	$\nu(\text{O—H})$
3058.4	2934.2	2921.6	2931.0	3068.0	2970.8	2926.0	2908.1	$\nu(\text{C—H})$
3024.7	2859.8	2833.4	2836.1	2919.3	2920.2	2831.6		
1593.7	1653.1	1607.4	1699.6	1596.7	1624.3	1630.0	1637.0	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (phenyl)
1556.0	1534.5	1508.7	1591.0	1485.9	1464.8	1592.5		
798.8	740.1	800.2	883.5	799.4	880.5	799.8	808.9	$\nu(\text{C—H}) +$
698.2			796.9		794.8			$\delta(\text{C—H})$ (phenyl)
967.2	910.8	964.5	975.1	964.8	964.2	973.2	977.5	$\delta(\text{N—H})$ (pyrrole)
878.1	850.8	841.2	841.6	856.0	810.6	878.4	865.5	$\pi(\text{C—H})$ (pyrrole)
	1252.4		1173.4		1188.5		1251.9	$\nu(\text{SO}_2)$
	1132.9		1151.8		1120.7		1150.7	
	1024.4		1091.3		1015.1		1061.8	
		1247.2	1248.8			1251.9	1258.0	$\nu(\text{C—O})$ (ph—O—C)
				1092.0	1090.0			$\nu(\text{C—Cl})$

S=O 特征吸收峰, 表明发生了磺化反应. 由于苯环上取代基不同, 卟啉红外特征峰位置也略有区别 (表 1). 同时由于磺酸基团的强吸电子效应, 卟啉苯环上的特征吸收峰大多发生红移, 例如 TMPPS 的 $\nu(\text{N—H})$ (pyrrole), $\nu(\text{C—H})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ (phenyl), $\delta(\text{N—H})$ (pyrrole) 特征吸收峰分别向高频移动了约 0.3, 9.4, 92.2 及 10.6 cm^{-1} .

2.4 UV-Vis 及荧光分析

图 4(A) 和(B) 为磺酸卟啉在水溶液中的紫外-可见吸收光谱, 其特征吸收峰是由卟啉 2 个最高占有轨道与 2 个最低空轨道之间的跃迁而产生的. Soret 带吸收峰是由 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, 位于 410~420 nm 之间, Q 带位于 648, 590, 552 及 515 nm 处. 5 种卟啉磺化后, Soret 特征峰均发生 2~4 nm 的蓝移, 磺酸基团的吸电子能力较强, 导致卟啉苯环上电子云密度大大降低, 影响卟啉分子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 进而影响 Soret 峰的吸收. 当磺酸基团位于卟啉苯环间位时 [图 4(A)], 含有给电子效应的 $-\text{OCH}_3$ 取代基的 TMPPS 的 Soret 峰强度低于含有吸电子效应的 $-\text{Cl}$ 取代基的 TCPPS, 并且随苯环上 $-\text{Cl}$ 个数的增加, Soret 峰强度继续增加, 如 TDCPPS; 当磺酸基团处于苯环对位时 [图 4(B)], 苯环上带有给电子效应的 $-\text{OCH}_3$ 取代基的 3-TMPPS 的 Soret 峰强度低于无取代基的 TPPS. UV-Vis 结果表明, 苯环上有吸电子基团会使磺酸卟啉的 Soret 峰强度增大, 而给电子基团则会使磺酸卟啉的 Soret 峰强度降低, 与文献 [29] 报道相符.

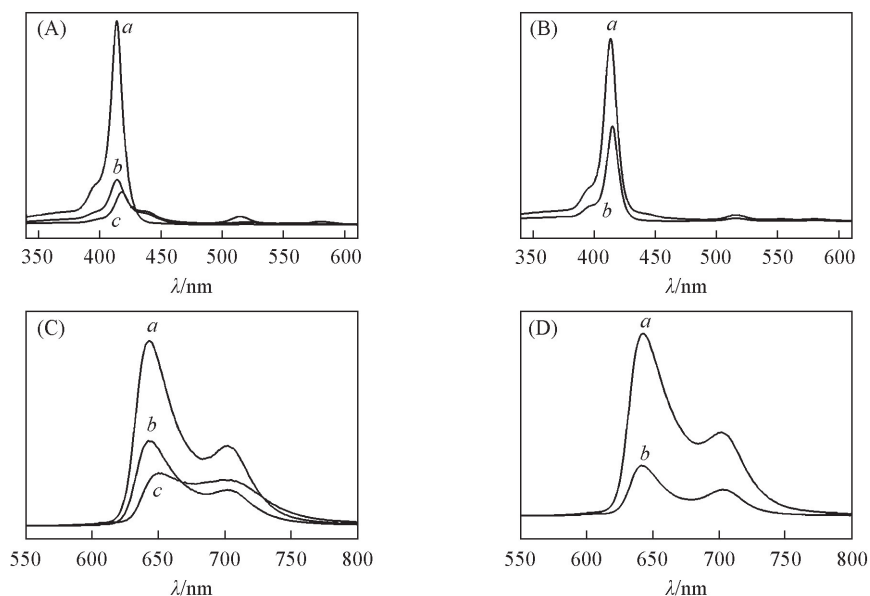


Fig.4 UV-Vis spectra(A, B) and fluorescence emission spectra(C, D) of sulfonated porphyrins
(A, C) a. TDCPPS; b. TCPPS; c. TMPPS. (B, D) a. TPPS; b. 3-TMPPS.

图 4(C) 和(D) 为磺酸卟啉在激发波长为 412 nm 处的荧光发射光谱. 当磺酸根基团位于苯环间位时, TDCPPS, TCPPS 及 TMPPS 在水溶液中的荧光量子产率分别为 0.0143, 0.0095 及 0.0051, 荧光寿命分别为 1.41, 1.30 及 1.09 ns. 荧光量子产率及荧光寿命顺序为 TDCPPS>TCPPS>TMPPS, 说明给电子基团 $-\text{OCH}_3$ 能降低水溶性磺酸卟啉的荧光量子产率及荧光寿命, 而吸电子基团 $-\text{Cl}$ 则使荧光量子产率及荧光寿命增大. 同样, 当磺酸根基团位于苯环对位时, 带有给电子基团的 3-TMPPS 的荧光量子产率为 0.0107, 低于 TPPS 的荧光量子产率 0.0167. 荧光光谱得到的结论与 UV-Vis 结果相符.

2.5 对底物 1,5-萘二酚的催化性能

从 UV-Vis 谱图 (图 5) 可以看出, 在水溶性磺酸卟啉的光催化作用下, 底物 1,5-萘二酚的 3 个特征峰 (298, 314, 329 nm) 的吸光度逐渐降低. 通过元素分析 [C 69.91(68.96), H 3.55(3.45)]、质谱 ($173[\text{M}-1]^-$) 以及核磁共振波谱 [6.95(2H, d, H-2, 3), 7.30(1H, d, H-6), 7.63(2H, d, H-7, 8), 11.90(1H, s, $-\text{OH}$)] 表征证实产物为 5-羟基-1,4-萘二醌. 1,5-萘二酚溶于水而不溶于二氯甲烷, 产物 5-羟基-1,4-萘二醌则恰好相反, 因此本文采用水-二氯甲烷双相催化体系, 催化反应在上层水相中

进行,通过磁力搅拌,生成的产物会迅速不断地从上层水相中被转入下层二氯甲烷相中,从而加快反应速率,提高底物转化率。

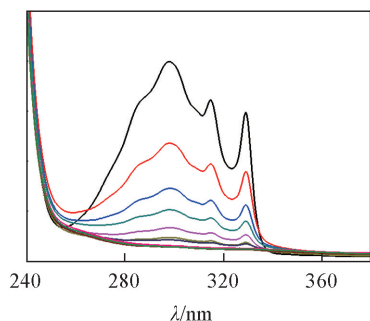


Fig.5 UV-Vis spectra of 1,5-dihydroxynaphthalene photocatalyzed by TMPPS

Time from top to bottom is 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 min.

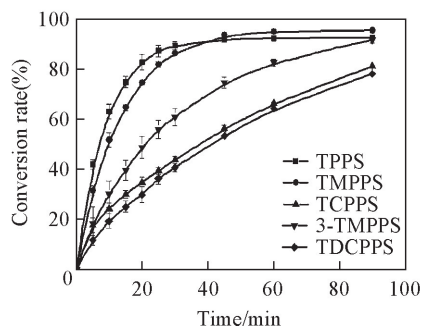


Fig.6 Conversion rates of 1,5-dihydroxynaphthalene photocatalyzed by water-soluble porphyrins

2.5.1 不同取代基及取代位置对催化的影响 考察了不同卟啉对 1,5-萘二酚的光催化性能,催化结果见图 6 和表 2. 不同的光催化剂存在下 1,5-萘二酚的转化率大小顺序为: TMPPS > 3-TMPPS > TPPS > TCPPS > TDCPPS. 结果表明,当磺酸根基团位于苯环间位时,转化率顺序 TMPPS (95%) > TCPPS (81%) > TDCPPS (78%),说明带有给电子基团的卟啉有利于提高 1,5-萘二酚的转化率,而带有吸电子基团的卟啉会降低卟啉催化活性,且随苯环上吸电子取代基个数的增加,其对 1,5-萘二酚转化率逐渐降低. 当磺酸根基团位于苯环对位时,带有给电子基团的 3-TMPPS 对底物的催化转化率(92%)与不含其它取代基的 TPPS (91%)相比虽差别不大,但也能得出相同结论。

Table 2 Dynamic data of 1,5-dihydroxynaphthalene photocatalyzed by water-soluble porphyrins^a

Porphyrin	Blank ^b	TPPS	TMPPS	TCPPS	3-TMPPS	TDCPPS
$10^3 k/\text{min}^{-1}$	3	80	64	18	31	17
Conversion rate (%)	19	91	95	81	92	78

a. Reaction time: 90 min, reaction monitored by UV-Vis; b. no catalysts were added into catalytic system.

2.5.2 动力学研究 采用系列卟啉进行 1,5-萘二酚的光催化氧化,绘制了 $\ln(c_0/c)-t$ 关系图,并计算了表观速率常数 k ,具体结果见表 2 和图 7(其中 c_0 代表底物的初始浓度, c 代表反应一段时间后的底物浓度, t 代表反应时间). 计算结果表明该催化反应为一级反应^[30]. 当磺酸根基团位于苯环间位时,含给电子基团卟啉的 k 值比含吸电子基团卟啉的大,与催化结论相符。

2.5.3 催化机理探讨 向体系中加入单线态氧 ($^1\text{O}_2$)猝灭剂 NaN_3 时,会导致底物光催化转化率显著降低,并且下降程度与 NaN_3 的量呈正比关系,根据文献[19]可知,该反应为 II 型反应(Scheme 2),即 H_2O_2 作为氧源可提供 O_2 ,处于基态的卟啉(P)在光照下会激发生成高激发单重态,进而生成三线态活性物种($^3\text{P}^*$), O_2 受其敏化可生成单线态($^1\text{O}_2^*$)^[31]. $^1\text{O}_2^*$ 可以氧化底物 1,5-萘二酚,通过内过氧化物中间体最后经均裂或异裂转化为 5-羟基-1,4-萘二醌. 因此光敏催化剂的能力主要取决于它在光激发下产生激发三重态的量子产率及寿命^[32].

据文献[32]报道,卟啉在光作用下从基态 S_0 转变为单重第一激发态 S_1 后,除通过荧光辐射回到基态 S_0 ,还会发生系间交叉转化成三重第一激发态 T_1 ,两者存在竞争. 若荧光量子效率高,则不利于三重第一激发态 T_1 的形成,相应可能产生单线态 $^1\text{O}_2^*$ 的能力就低,即引入可使荧光量子效率降低的环取代基团,可能会增强卟啉产生 $^1\text{O}_2^*$ 的能力,进而提高对底物的催化转化率. 荧光光谱及荧光量子

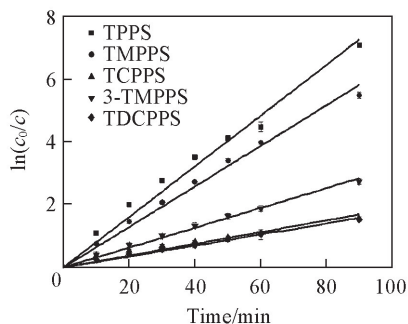
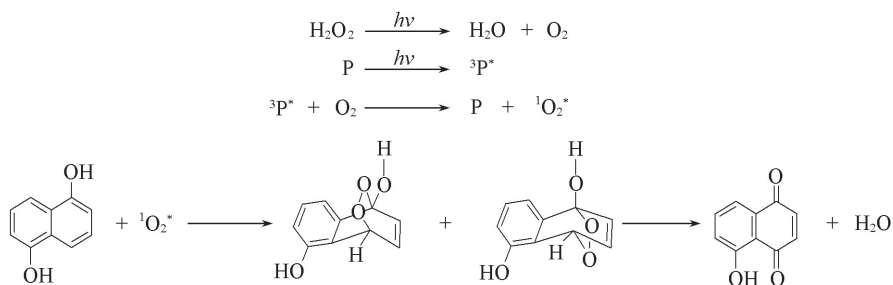


Fig.7 $\ln(c_0/c)-t$ curves of 1,5-dihydroxynaphthalene photocatalyzed by water-soluble porphyrins



Scheme 2 Mechanism of 1,5-dihydroxynaphthalene photocatalyzed by water-soluble porphyrins

产率数据表明,当磺酸根基团位于苯环间位时,相应卟啉的荧光量子产率大小与其催化活性顺序刚好相反,与上述机理一致.当磺酸根基团位于苯环对位时,卟啉的催化活性相差不大,可能由于苯环上磺酸基团对催化活性占主导地位,立体位阻效应也会对催化活性产生影响,但仍可得出相同结论.

3 结 论

通过改进磺化方法,制备并表征了5种含不同取代基且取代位置不同的水溶性磺酸卟啉.以 H_2O_2 作为氧源,将该系列卟啉作为光催化剂,用于催化氧化1,5-萘二酚,得到了78%~95%的转化率.比较了不同取代基效应对催化活性的影响,发现当磺酸基团位于卟啉苯环间位时,取代基的电子效应对卟啉的催化活性影响较大;当磺酸基团位于卟啉苯环对位时,苯环上磺酸基团对催化活性的影响占主导地位,卟啉的取代基的电子效应减弱.取代基的立体位阻效应也会对催化活性产生影响.动力学研究表明该催化反应为一级反应.本文还对催化反应的机理进行了探讨.

参 考 文 献

- [1] Meunier B., de Visser S. P., Shaik S., *Chem. Rev.*, **2004**, 104(9), 3947—3980
- [2] Castro K. A., Simões M. M., Neves M. G. P., *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4(1), 129—141
- [3] Hu Y. P., Shan D. L., Lu X. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(6), 1082—1087(胡一平, 陕多亮, 卢小泉. 高等学校化学学报, **2016**, 37(6), 1082—1087)
- [4] Liu S. S., Lu J. F., Wang M. K., *J. Electrochem.*, **2016**, 22(4), 340—355(刘双双, 鲁建峰, 王鸣魁. 电化学, **2016**, 22(4), 340—355)
- [5] Tabata M., Nakajima K., Nyarko E., *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, 78(4), 383—389
- [6] Pedrosa L. F., de Souza M. C., Faustino M. A. F., *Australian J. Chem.*, **2011**, 64(7), 939—944
- [7] Monteiro C. J., Pereira M. M., Azenha M. E., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4(8), 617—624
- [8] Long S. R., Wan Y., Xia A. D., *Acta Chim. Sinica*, **2015**, 73(7), 723—728(龙飒然, 宛岩, 夏安东. 化学学报, **2015**, 73(7), 723—728)
- [9] Nimri S., Keinan E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(39), 8978—8982
- [10] Steinberg-Yfrach G., Rigaud J. L., Durantini E. N., *Nature*, **1998**, 392(6675), 479—482
- [11] D'Oliveira J. C., Al-Sayyed G., Pichat P., *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, 24(7), 990—996
- [12] Wei B., Zhang Q. L., Liu Y. Z., *Chem. Eng.*, **2016**, 44(5), 11—16(魏冰, 张巧玲, 刘有智. 化学工程, **2016**, 44(5), 11—16)
- [13] Sun X. J., *Appl. Chem. Ind.*, **2016**, 45(5), 866—868(孙秀君. 应用化工, **2016**, 45(5), 866—868)
- [14] Liu Q. Y., Liu L., Cui F. F., *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 31(7), 116—119(刘琼玉, 刘立, 崔菲菲. 环境科学与技术, **2008**, 31(7), 116—119)
- [15] Nowakowska M., Kępczyński M., *J. Photoch. Photobio. A*, **1998**, 116(3), 251—256
- [16] Skurlatov Y. I., Ernestova L., Vichutinskaya E., *J. Photoch. Photobio. A*, **1997**, 107(1), 207—213
- [17] Lente G., Espenson J. H., *Chem. Commun.*, **2003**, (10), 1162—1163
- [18] DeRosa M. C., Crutchley R. J., *Coordin. Chem. Rev.*, **2002**, 2(33), 351—371
- [19] Murtinho D., Pineiro M., Pereira M. M., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2000**, (12), 2441—2447
- [20] Ren Q. Z., Yao Y., Ding X. J., *Chem. Commun.*, **2009**, (31), 4732—4734
- [21] Liu S. Y., Ren Q. Z., Ding X. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2009**, 30(7), 1272—1278(刘双艳, 任奇志, 丁晓健. 高等学校化学学报, **2009**, 30(7), 1272—1278)
- [22] Wang Y., Ren Q. Z., Guo L. T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(7), 1576—1584(王颖, 任奇志, 郭琳童. 高等学校化学学

- 报, **2013**, 34(7), 1576—1584)
- [23] Song X. F., She Y. B., Liu R., *Chemical Reagents*, **2011**, 33(3), 193—195(宋旭锋, 余远斌, 刘燃. 化学试剂, **2011**, 33(3), 193—195)
- [24] Wang T., Han S. T., *J. Hebei Normal University(Natural Science Edition)*, **2007**, 4, 488—490(王涛, 韩士田. 河北师范大学学报(自然科学版), **2007**, 4, 488—490)
- [25] Monteiro C. J., Pereira M. M., Azenha M. E., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4(8), 617—624
- [26] Jin T. S., Zhang J. S., Wang A. Q., *Chinese J. Org. Chem.*, **2005**, 25(3), 335—338(靳通收, 张建设, 王爱卿. 有机化学, **2005**, 25(3), 335—338)
- [27] Shi D. Q., Zhuang Q. Y., Chen J., *Chin. J. Org. Chem.*, **2003**, 23(7), 694—696(史达清, 庄启亚, 陈景. 有机化学, **2003**, 23(7), 694—696)
- [28] Tang F. L., Chen X. H., Shang Y. Y., *Chemical Reagents*, **1991**, 13(3), 141—144(汤福隆, 陈秀华, 尚杨玉. 化学试剂, **1991**, 13(3), 141—144)
- [29] Wang T., Han S. T., *Hebei. J. Ind. Sci. Technol.*, **2005**, 22(4), 239—244(王涛, 韩士田. 河北工业科技, **2005**, 22(4), 239—244)
- [30] Fu X. C., Shen W. X., Yao T. Y., Hou W. H., *Physical Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2005**(傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学, 北京: 高等教育出版社, **2005**)
- [31] Silva E., Pereira M. M., Burrows H. D., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2004**, 3(2), 200—204
- [32] Wu Y. Q., Ouyang R. Z., *Chin. J. Chem. Phys.*, **1999**, 12(1), 93—98(吴谊群, 欧阳瑞珍. 化学物理学报, **1999**, 12(1), 93—98)

Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Series of Water-soluble Sulfonated Porphyrins[†]

SUN Kaifang, CAI Cheng, HOU Zongsheng, WANG Ying, REN Qizhi*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract A series of water-soluble sulfonated porphyrins with different substituents and substituted positions has been efficiently synthesized by modifying the traditional sulfonation route, and has been characterized by ¹H NMR, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and mass spectrometry (MS). These porphyrins were used as photocatalysts for the oxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene using H₂O₂ as oxidant. The product was 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone with conversion rates ranging from 78% to 95%. The effects of the position of the sulfonic group on the phenyl ring, the number of substituents, the electron and steric hindrance of the substituent groups on the catalytic activities of the porphyrins have been investigated and the results indicate that all these factors can affect the catalytic activities. The catalytic mechanism has been discussed and the kinetic data show that the catalytic process is a first-order reaction.

Keywords Water-soluble sulfonated porphyrin; 1,5-Dihydroxynaphthalene; Photocatalytic oxidation; First-order reaction

(Ed.: F, K, M)