

5,10,15,20-四(4-乙烯基苯基)卟啉单晶结构 及对汞离子的可视化识别与吸附性质研究

张洁¹, 陈博^{1,2}, 卢文欣¹, 李琳³, 王鹏¹

(1. 山东科技大学 化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 鄒城旭阳能源有限公司 工程技术研究中心, 山东 菏泽 274700;

3. 山东科技大学 能源与矿业工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 煤炭中离子态的汞是不同赋存类型汞中对水环境危害最大的一类, 开发兼具可视化检测与吸附治理功能的新材料对矿区环境保护和健康防护意义重大。合成可聚合单体 5,10,15,20-四(4-乙烯基苯基)卟啉(5,10,15,20-tetrakis(4-vinylphenyl)porphyrin, TVPP)可以实现对低浓度汞离子的选择性识别(汞离子探针), 同时能合成可溶性的卟啉-丙烯酸甲酯-苯乙烯三元共聚高分子化合物(porphyrin-polystyrene-methyl acrylate, Por-PS-MA)实现汞离子的吸附处理, 实现识别与吸附处理的双重目的。首次解析了 TVPP 的晶体结构, 晶体学数据可通过剑桥晶体数据中心(Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC)获得(编号 2516002)。通过荧光滴定实验确认 TVPP 遇 10 倍量汞离子时呈现最明显的“Turn-Off”型荧光发射猝灭现象, 检测限可达 19.5 $\mu\text{mol/L}$ 。基于 TVPP 的高分子聚合物的良好溶解性能够实现汞离子的可视化检测与吸附富集, 为研发具备新型汞离子识别性能的卟啉传感器提供了新思路, 也为矿区汞离子污染治理提供了新的解决方案。

关键词: 四(4-乙烯基苯基)卟啉; 可溶性聚合物; 汞离子识别与吸附; 荧光探针; 单晶结构

中图分类号: O632; X592

文献标志码: A

Single crystal structure of 5,10,15, 20-tetrakis (4-vinylphenyl) porphyrin and visual recognition and adsorption properties of mercury ions

ZHANG Jie¹, CHEN Bo^{1,2}, LU Wenxin¹, LI Lin³, WANG Peng¹

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;

2. Engineering Technology Research Center, Yuncheng Xuyang Energy Co., Ltd., Heze 274700, China;

3. College of Energy and Mining Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Ionized mercury in coal is the most harmful to the aquatic environment among all types of mercury occurrences and the development of new materials with both visual detection and adsorption functions is of great significance for the environmental and health protection of the mining areas. The synthesis of the polymerizable monomer 5,10,15,20-tetrakis(4-vinylphenyl)porphyrin (TVPP) allows for the selective recognition of low-concentration mercury ions (mercury ion probe) while the soluble porphyrin-polystyrene-methyl acrylate (Por-PS-MA) can be synthesized to realize the adsorption treatment of mercury ions, thus achieving the dual purposes of recognition and adsorption treatment. The crystal structure of TVPP is resolved for the first time and the crystallographic information file(CIF) file can be obtained through the Cambridge Crystallographic Data Centre

收稿日期: 2025-11-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC2907703); 山东省自然科学基金博士基金项目(ZR2019BB041)

作者简介: 张洁(1998—), 女, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事卟啉化合物的合成与应用研究。

E-mail: zj19982022@163.com

王鹏(1978—), 男, 山东潍坊人, 副教授, 博士, 主要从事有机合成与配位化学研究, 本文通信作者。

E-mail: pengwang@sdust.edu.cn

under the reference number 2516002. The fluorescence titration experiment confirmed that TVPP exhibits the strongest “Turn-Off” type fluorescence quenching when exposed to a tenfold quantity of mercury ions with a detection limit of $19.5 \mu\text{mol/L}$. The solubility of TVPP-based polymer allows for the visual detection and adsorption enrichment of mercury ions which providing new ideas for the development of porphyrin sensors with novel mercury ion recognition properties and offering a new solution for the treatment of mercury ion pollution in mining areas.

Key words: tetrakis (4-vinylphenyl) porphyrin; soluble polymer; mercury ion recognition and adsorption; fluorescent probe; single crystal structure

煤炭是我国的传统能源资源,但煤炭中赋存的汞元素对煤炭的清洁利用带来了挑战。汞具有低生物降解性和高累积毒性,在煤炭加工、燃烧等环节汞元素易被释放至环境中,引发人体的肾脏损伤、基因突变、神经损伤等疾病^[1]。汞的所有赋存形式中,可溶性汞离子是对人类健康威胁最大的重金属污染源,洗煤水絮凝物及地下水等矿区含汞物料中汞离子的检测及去除具有重要现实意义。目前见诸报道的汞离子检测方法主要是高效液相色谱法、电感耦合等离子体耦合法以及原子吸收光谱法等仪器分析法,这些方法测量精准、检测限极低,但依赖昂贵的仪器和专业的操作,难以满足现场快速筛查的需求且不能同时实现汞离子的吸附脱除治理^[2]。

不依赖大型仪器设备的荧光分析法具有操作简便、可视化等优势^[3],其中卟啉结构具有高共轭、易修饰和大斯托克位移效应的性质,在识别重金属离子领域等得到了广泛应用^[2,4]。Beyene等^[5]开发的水溶性四苯基卟啉磺酸盐能实现对水溶液中 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 等金属离子的选择性检测,而 Chan等^[6]将四苯基卟啉固定于增塑聚氯乙烯膜表面,利用卟啉遇汞离子后的荧光猝灭实现对汞离子的识别和定量检测。但是,卟啉类小分子探针在识别和检测汞离子时存在两大短板:一是利用均相反应或负载下的非均相反应识别时,昂贵的小分子探针易流失;二是局限于对汞离子的识别,无法实现对汞离子的吸附和消除。为解决“仅检测不治理”这一问题,有学者将卟啉结构引入高分子链,获得了兼具识别与吸附功能的高分子材料,如 Salanitri等^[7]开发了一种基于甲基丙烯酸的硫醇功能化大孔冷冻凝胶材料,实现了对汞离子的可视化识别与高效选择性去除功能的并存,但残余硫醇的恶劣气味导致其应用中存在障碍。卟啉基多孔有机聚合物虽具备汞离子吸附与痕量检测能力,但聚合物的难溶特性限制了其应用^[8],合成不含硫醇、具备可视化变色性质且具备器件化能力的高分子共聚物有望解决这些问题。

卟啉分子的设计是调控其识别和检测性能的核心,通过设计可聚合的卟啉单体并将其转化为可溶性三元共聚物,可将汞离子捕获结构纳入可器件化的共聚物体系中。本研究基于乙烯官能团的卟啉结构进行设计合成,一并解决汞离子识别和吸附消除问题,同时规避现有硫醇类或难溶性材料的缺陷,为汞离子的持续性识别和污染消除提供实用化方案。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

二氯甲烷、甲醇、石油醚、乙酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)、四氢呋喃(天津市富宇精细化工有限公司),丙酸(西陇科学股份有限公司),吡咯(使用前新蒸,上海腾准生物科技有限公司),碘甲烷(上海吉至生化科技有限公司),苯乙烯、三苯基膦(上海麦克林生化科技有限公司),丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、无水碳酸钾(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),对苯二甲醛(上海毕得医药科技有限公司),氯化盐购自成都市科隆化工试剂厂。所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。4-乙烯基苯甲醛采用碘化甲基三苯基膦盐法合成^[9-10]。

Agilent CARY 60 型紫外可见分光光度计(美国安捷伦公司),Hitachi F-4600 型荧光分光光度计(日本日立公司),Nicolet iS50 型红外光谱仪(美国赛默飞公司),XtaLAB Synergy 型 X 射线单晶衍射仪(日本理学公司),ESCALAB XI 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞公司),JNM-ECZ400S 核磁共振波谱仪(日本电子株式会社)。

1.2 TVPP 的 Adler 法合成

在配备温度计、恒压滴液漏斗和回流冷凝管的 250 mL 圆底烧瓶中加入 4-乙基苯甲醛(0.66 g, 5.0 mmol)和丙酸(100 mL),搅拌加热至回流。在此温度下将新蒸馏的吡咯(0.335 g, 5.0 mmol)及丙酸(10 mL)在 30 min 内匀速滴入体系,滴加完毕后继续回流 1 h,反应完毕后冷却至室温,加入 500 mL 甲醇后将烧瓶转移至 4 ℃的冰箱中静置 12 h,之后抽滤得紫色固体。甲醇洗涤,通过硅胶柱层析(二氯甲烷与石油醚体积比 1:1)纯化,收集第一带得 5,10,15,20-四(4-乙基苯基)卟啉(5,10,15,20-tetrakis(4-vinylphenyl)porphyrin, TVPP)的紫色固体粉末 126 mg,产率 14%(以 4-乙基苯甲醛计),熔点大于 350 ℃。核磁共振氢谱(场强 400 MHz,溶剂为氘代氯仿)化学位移值为:8.88(单峰, 8H),8.18(双二重峰, 8H),7.81(双二重峰, 8H),7.18(多重峰, 4H),6.08(二重峰, 4H),5.50(二重峰, 4H)。红外光谱(溴化钾压片透射法)波数值:3 319、3 002、2 703、2 608、2 533、1 597、1 471、977、708 cm^{-1} 。

1.3 卟啉-丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(Por-PS-MA)的溶液聚合合成

氮气保护下,在 100 mL 两口瓶中依次加入 TVPP(10 mg, 0.012 mmol)、苯乙烯(1.50 g, 14.4 mmol)、丙烯酸甲酯(2.50 g, 29.0 mmol)以及引发剂过氧化苯甲酰(40 mg, 0.165 mmol)和溶剂 DMF(15 mL)。体系超声处理 10 min 使固体完全溶解,保持氮气气氛将反应装置于 120 ℃油浴中加热反应 24 h。反应结束后,趁热将反应液倒入 150 mL 去离子水中,收集析出的粉红色絮状沉淀,去离子水洗涤,干燥至恒重,得红色的 Por-PS-MA 三元共聚物 2.19 g,产率 54.6%(以 TVPP 计)。红外光谱(溴化钾压片透射法)波数值:3 198、3 026、2 947、1 732、1 601、1 494、1 451、1 029、700 cm^{-1} 。

1.4 TVPP 的结构分析

1.4.1 TVPP 的晶体培养

将 TVPP 样品溶于少量二氯甲烷置于玻璃管中,在溶液上层缓缓加入乙醇,封口后静置约 3~4 周,在两相交界面生成深紫红色棒状或块状晶体,分子式 $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_4$ 。

1.4.2 TVPP 的晶体结构测定

显微镜下挑选 0.10 mm×0.08 mm×0.06 mm 的棒状单晶,将其置于单晶衍射测量台上,以石墨单色化的 Cu K α 辐射为光源(波长 0.154 178 nm),室温下以晶体自转角-探测器旋转角扫描方式在衍射角 4.387°~68.225°收集 104 28 个反射点,基于 3 581 个有效反射点解析获得晶体数据,内部一致性因子值为 0.026 7(符合不大于 0.05 的要求)。晶体学信息文件(crystallographic information file, CIF)可在剑桥晶体数据库(编号 2516002)中下载获得。

TVPP 的晶体学参数见表 1,主要键长、键角见表 2,表中数据值的括号内数值为数据误差值(最后一位),元素括号内数值为原子编号。

表 1 TVPP 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of TVPP

参数	TVPP 数据	参数	TVPP 数据
分子式	$\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_4$	晶胞中的分子数	2
相对分子质量	718.86	计算密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.21
温度/K	293(2)	线性吸收系数/ mm^{-1}	0.564
晶系	单斜	收集点数/独立点数	10 428/3 581
空间群	$P2_1/n$	内部一致性因子	0.026 7
a 轴长度/nm	1.048 39(4)	拟合优度	1.057
b 轴长度/nm	0.933 83(3)	独立点数计算常规残差因子值	0.059 5
c 轴长度/nm	2.042 78(6)	独立点数计算加权残差因子值	0.184 9
β 角/(°)	99.361(3)	全部数据计算常规残差因子值	0.074 9
晶胞体积/ nm^3	1.973 29(12)	全部数据计算加权残差因子值	0.205

表 2 TVPP 分子的主要键长和键角
Table 2 Selected bond lengths and angles of TVPP

键	键长/nm	键	键角/(°)
C(1)-N(1)	0.136 4(2)	C(1)-N(1)-C(4)	106.22(15)
C(4)-N(1)	0.136 4(3)	C(6)-N(2)-C(9)	109.65(17)
C(6)-N(2)	0.137 0(3)	C(6)-C(5)-C(4)	126.0(2)
C(9)-N(2)	0.137 0(2)	C(2)-C(3)-C(4)	106.7(2)
C(25)-C(26)	0.125 6(12)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(3)
C(17)-C(18)	0.126 2(5)	C(12)-C(13)-C(14)	122.9(3)

1.5 荧光发射测试用溶液的配制

准确称取 TVPP 固体 7.2 mg,用 DMF 配制成 1×10^{-3} mol/L 的储备液,测试前将储备液用 DMF 稀释至所需浓度。准确称取 67.9 mg 氯化汞固体,用 DMF 定容于 50 mL 容量瓶中,充分溶解、摇匀,测试前用 DMF 稀释得到不同浓度(0~5 000 μ mol/L)的汞离子溶液;对照离子(Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+})的待测溶液采用相同方法配制。

1.6 TVPP 的光谱测试

1.6.1 TVPP 紫外光谱与荧光光谱测试

将配制好的 TVPP 的 DMF 溶液放入 1 cm 光程石英比色皿中,使用紫外分光光度计检测其透光率,使用荧光分光光度计采集发射光谱。所有光谱测试在室温条件下完成。荧光光谱测定的激发波长为 440 nm,激发狭缝宽度为 5 nm,发射狭缝宽度为 5 nm,扫描速度 1 200 nm/min,扫描步长 1 nm。

1.6.2 荧光滴定实验

取 1 mL 浓度为 1×10^{-4} mol/L 的 TVPP 的 DMF 溶液加入比色皿中,将相应浓度的不同金属离子的 DMF 溶液加入比色皿中,振荡均匀,室温下静置孵育 20 min 后获得金属-TVPP 络合物溶液,将其放入荧光分光光度计记录其荧光发射光谱。

检测限计算方法:荧光滴定实验中以金属离子浓度为 X 轴,特征发射峰强度为 Y 轴作图,基于呈线性关系的部分获得斜率,以 11 次空白实验在发射峰处荧光强度的标准偏差除以标准曲线斜率。

1.6.3 离子选择性实验

在选择性测试时,将相同浓度(500 μ mol/L)和体积的其他金属离子溶液代替汞离子溶液,按相同条件进行荧光发射光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 X-射线单晶衍射数据分析

TVPP 结晶于单斜晶系、 $P2_1/n$ 空间群,单晶中最小不对称单元为 0.5 个 TVPP 分子(图 1(a)),未发现溶剂分子的存在。TVPP 分子属于典型的卟啉大环结构(图 1(b)),4 个氮原子在分子中心围成一个尺寸约为 0.289 nm $\times$ 0.294 nm 的矩形孔穴,能够容纳汞离子(半径 0.112 nm)^[11]。值得注意的是,分子中的卟啉中心环全部平行于晶体学 c 轴方向,但沿着两个方向成 V 字形交错堆积,限制了隧道或孔穴的形成,如图 1(c)所示。据文献和晶体学数据库的检索,这是 TVPP 分子单晶结构的首次报道,该单晶结构的获取为其在汞离子的选择性识别机理研究提供了结构基础。

2.2 TVPP 的紫外光谱和荧光光谱

TVPP 的紫外-可见吸收光谱如图 2(a)所示,在波长 422 nm 处的最大吸收峰是卟啉化合物的特征吸收峰,对应其 Soret 带的吸收;516、552、593 和 650 nm 处弱的吸收峰对应卟啉化合物的 Q 带特征吸收峰,这些吸收峰均符合文献[12]提及的卟啉结构特征吸收峰。

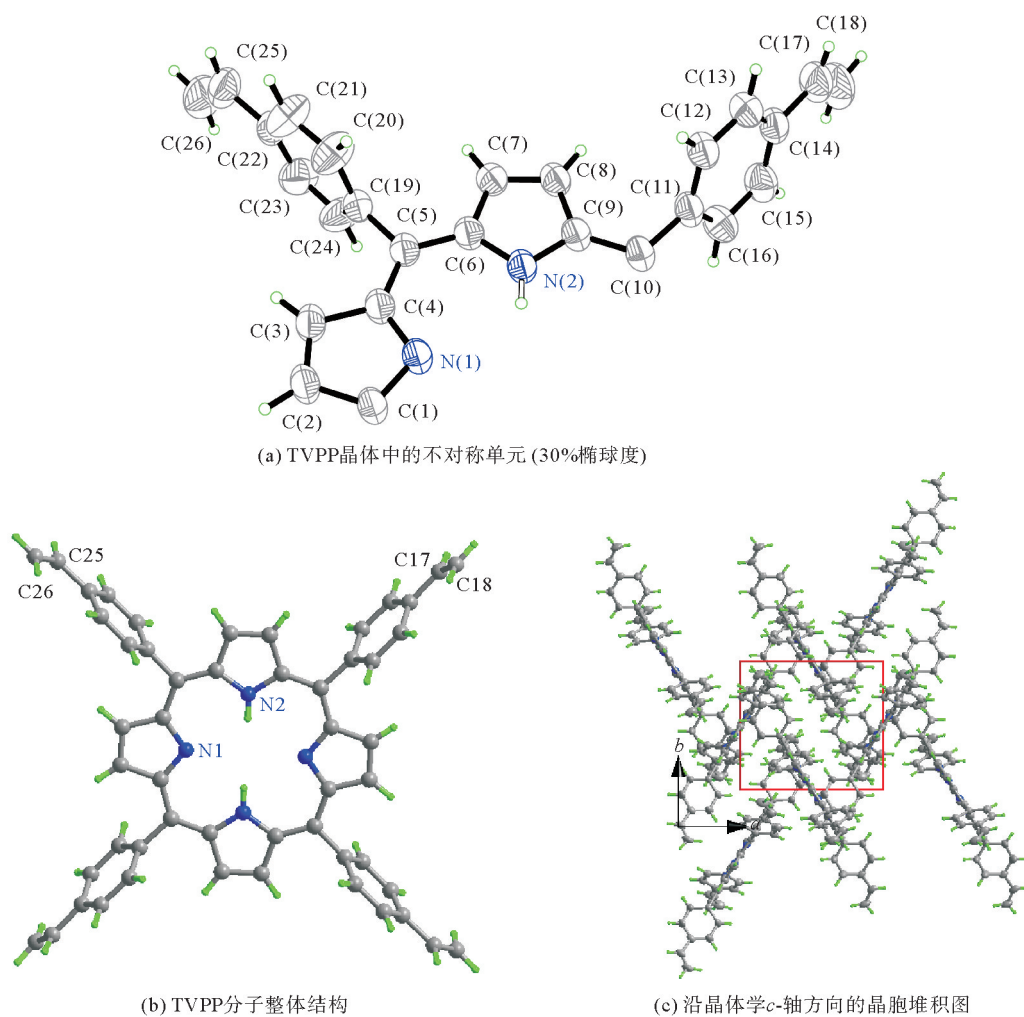


图 1 TVPP 的单晶结构图

Fig. 1 Single crystal structure of TVPP

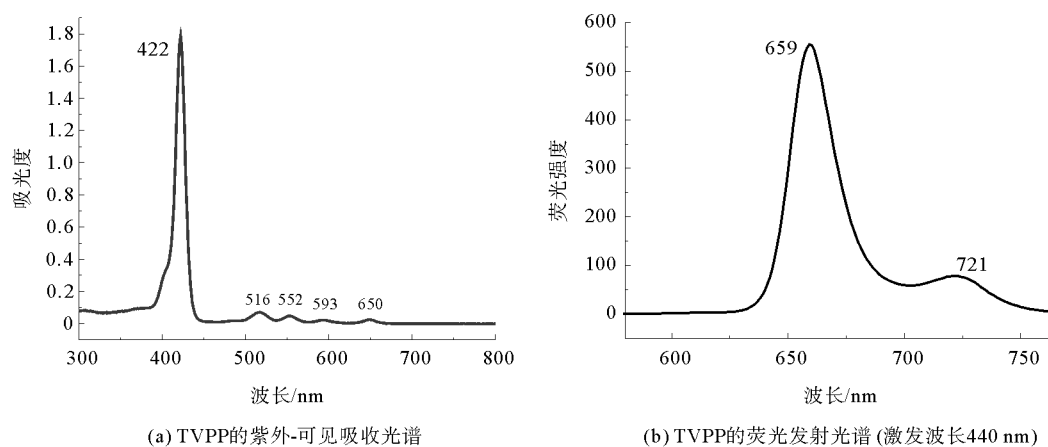


图 2 TVPP 的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

Fig. 2 UV-visible absorption spectrum and fluorescence emission spectrum of TVPP

经最大紫外吸收的扫描和反扫,确定 TVPP 的最佳荧光激发波长为 440 nm,基于此激发波长获得了如图 2(b)所示的 TVPP 最佳荧光发射光谱图。TVPP 在 659 nm 处出现了最强荧光发射峰,在 721 nm

处出现了第二荧光发射峰,这与文献[12]报道的卟啉化合物的荧光发射峰基本一致。

2.3 TVPP 对汞离子的探针检测特性

2.3.1 汞离子的线性范围及检出限

通过荧光滴定实验确认,TVPP 能够通过荧光发射的猝灭现象实现对汞离子的检测,可以作为汞离子的小分子荧光探针。将 TVPP($100\ \mu\text{mol/L}$)与梯度浓度的汞离子($0\sim 5\ 000\ \mu\text{mol/L}$)混合并在相同条件下检测含汞溶液的荧光发射光谱,可以发现 TVPP 的两个荧光发射峰均随着汞离子浓度($C_{\text{Hg}^{2+}}$)的增加持续减弱,直至汞离子达到 $1\ \text{mmol/L}$ (卟啉与汞离子摩尔比为 $1:10$)时荧光猝灭不再变化(图 3(a))。对数据进行作图可以看出,TVPP 的荧光强度在 0 到 $300\ \mu\text{M}$ 范围内与汞离子浓度呈显著负相关,回归方程为 $Y = -0.794\ 21X + 563.832\ 1$,相关系数 $R^2 = 0.990\ 3$ (图 3(b))。基于检测限计算得出,汞离子的检出限为 $1.95 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ (即 $19.5\ \mu\text{mol/L}$),TVPP 在汞离子的检测上表现出较高的灵敏度和较宽的线性响应范围。

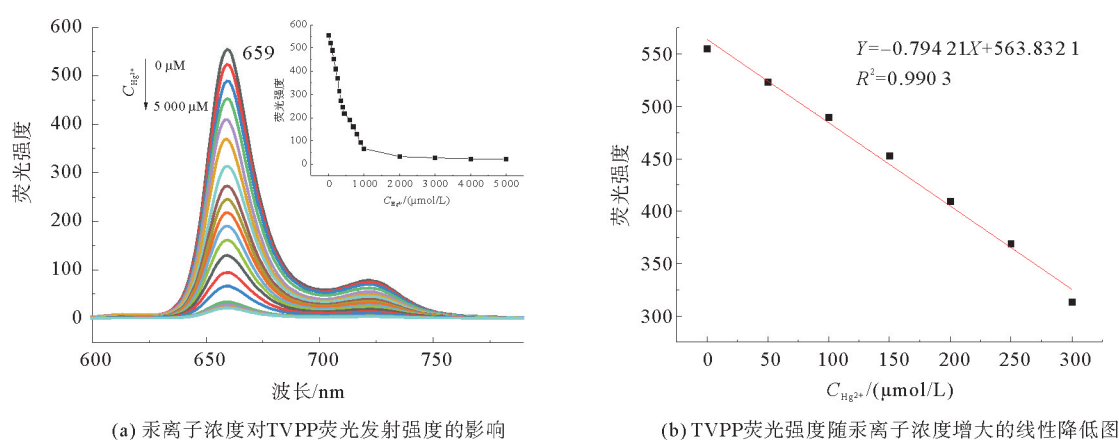


图 3 荧光滴定谱图

Fig. 3 Fluorescence titration spectra

2.3.2 TVPP 作为汞离子探针的选择性

为评估常见阳离子对汞离子检测的潜在干扰问题,将常见金属离子(Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 K^{+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+})对 TVPP 荧光强度的影响进行了对比,结果如图 4 所示,上述常见离子在相同条件下均未引起 TVPP 荧光信号的显著变化,表明 TVPP 对汞离子的识别具备高度的选择性。金属离子对卟啉发光的影响基于二者的软-软相互作用^[12],其他金属离子的离子半径与配位能力均不同于汞,这是卟啉具备选择性的前提^[13]。

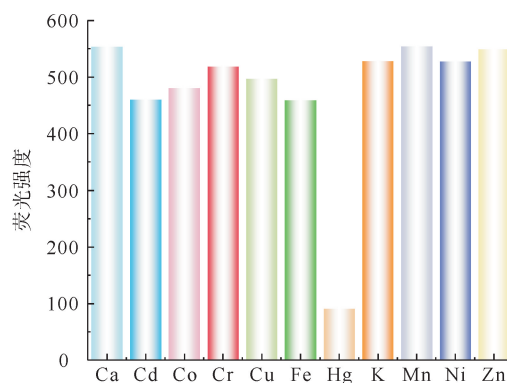


图 4 常见金属离子对 TVPP 荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of common metal ions on the fluorescence intensity of TVPP

2.4 TVPP 吸附汞离子的光谱分析

利用红外光谱、紫外可见光谱和 X 射线光电子能谱对 TVPP 遇汞猝灭前后的样品进行分析,可解析 TVPP 与汞离子的相互作用,为荧光猝灭机理研究提供光谱数据支持。

2.4.1 红外测试

由图 5 的 TVPP、络合汞离子的 Hg-TVPP 和 HgCl_2 的红外光谱对比图可见,TVPP 与 HgCl_2 结合后, $3\ 319\ \text{cm}^{-1}$ 处以及 $966\ \text{cm}^{-1}$ 处吡咯环 N—H 键的振动峰消失,而在 $1\ 263\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 Hg—N 的特征吸收,说明汞离子与卟啉中心的氮原子络合。同时, HgCl_2 的特征吸收峰也在 Hg-TVPP 中得以展

现,说明汞与氯之间的相互作用使大量的氯化汞被携带而与 TVPP 形成弱相互作用^[14-15],印证了卟啉与汞离子在 1:10 的比例下荧光发射出现最大猝灭现象,而非在 1:1 的比例出现。

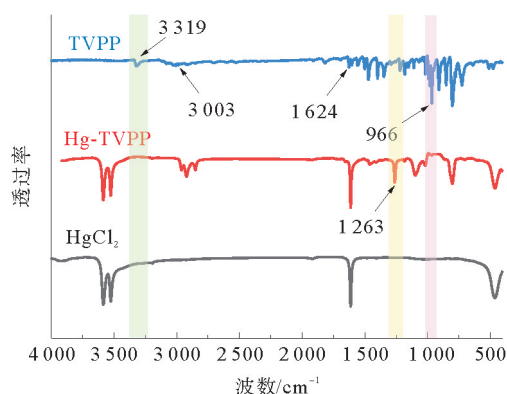


图 5 TVPP 和 Hg-TVPP 的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectrum of TVPP and complex of Hg-TVPP

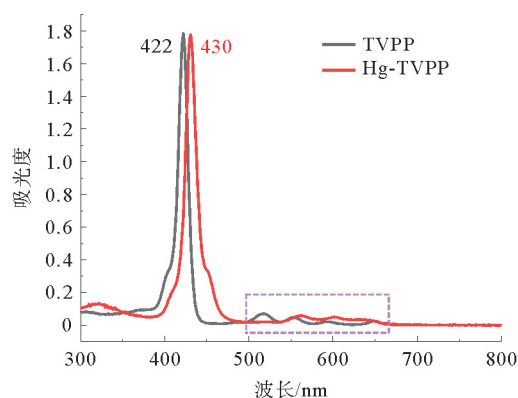


图 6 TVPP 和 Hg-TVPP 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-visible absorption spectra of TVPP and complex of Hg-TVPP

2.4.2 紫外测试

如图 6 的紫外光谱可以看出,相较于原料,TVPP 络合汞后,其最大紫外吸收从 422 nm 红移至 430 nm,这是卟啉中心与金属发生轴向配位的典型吸收特征^[16]。同时,络合汞后的 Q 带(500~750 nm)区域 4 个吸收峰减少到 2 个,这标志着对称性的提升^[16]。

2.4.3 X-射线光电子能谱

X 射线光电子能谱可以通过精细谱的位置确认汞离子及氮原子周围的化学环境的变化,如图 7(a)所示,TVPP 的谱图中有两个 N 1s 峰(397.9 和 400.0 eV),分别归属于卟啉中心的吡啶型氮和吡咯型氮原子^[17-18]。图 7(b)的 XPS 谱图显示,TVPP 与汞络合后的谱图中 N 1s 峰只有一个且偏移至 400.7 eV,说明卟啉中心的四个氮原子均变为吡啶型氮原子且与汞离子配位成金属卟啉结构,这与紫外-可见光谱给出的结果一致。图 7(c)中汞元素 4f 电子的特征双峰出现在 101.8 和 105.8 eV,对应于二价汞离子的 Hg 4f_{7/2} 和 Hg 4f_{5/2} 能级^[19],且未出现汞单质的 99.8 和 101.5 eV 的双峰信号,这说明吸附过程并未使氯化汞还原为汞单质,吸附不会出现汞蒸气,避免了二次污染。

与吸附氯化汞掺氮活性炭材料的研究工作中的 XPS 谱图相比较^[20],汞元素主要以 Hg-Cl 和 Hg-N 形式被吸附,提示吸附机理为氮活性位点与汞离子结合,被络合的汞离子通过 N-Hg-Cl...Hg 的结构连接游离的 HgCl₂,使得 TVPP 能络合其 10 倍数量的汞离子而实现荧光的完全猝灭。

2.5 TVPP 的三元共聚与器件化应用

为克服传统小分子探针易溶解损失、难回收的短板,以 TVPP 的乙烯基团为聚合点,经多种聚合方式的对比,选择自由基的溶液聚合法获得了可溶性的乙烯基卟啉-苯乙烯-丙烯酸甲酯三元共聚物 Por-PS-MA。该聚合物能溶于二氯甲烷、四氢呋喃等小分子低沸点溶剂,可通过溶解涂膜-挥发成型的方式实现聚合物的器件化应用。将 Por-PS-MA 的二氯甲烷溶液与含汞溶液混合后,体系颜色由红色迅速转变为肉眼可分辨的绿色,脱除溶剂能获得负载汞离子的聚合物薄膜(图 8(a)),可实现对汞离子的可视化检测与同步吸附富集。通过荧光光谱分析(图 8(b))可以证明聚合物保留了 TVPP 单体对汞离子的特异性荧光猝灭响应,证明其对汞离子的传感探针功能未因聚合受到破坏。

同时具备“检测-吸附”双重功能的 Por-PS-MA 解决了传统小分子探针使用过程中易流失的不足,更解决了吸附汞离子后难以回收治理导致二次污染的难题,使其有望在矿区地下水、煤炭选洗废液中对汞离子进行识别检测和吸附处理中得到应用。

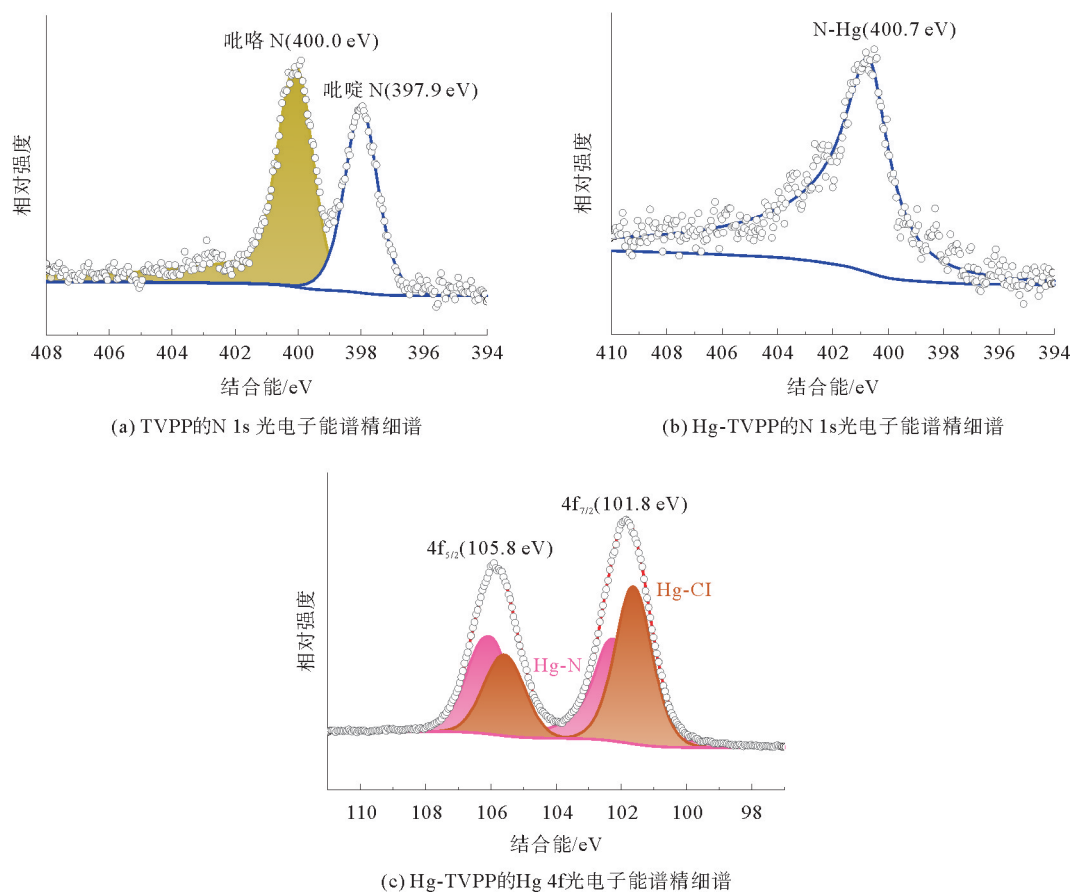


图 7 TVPP 和 Hg-TVPP 的光电子能谱图对比

Fig. 7 Comparison of TVPP and Hg-TVPP X-ray photoelectron spectra

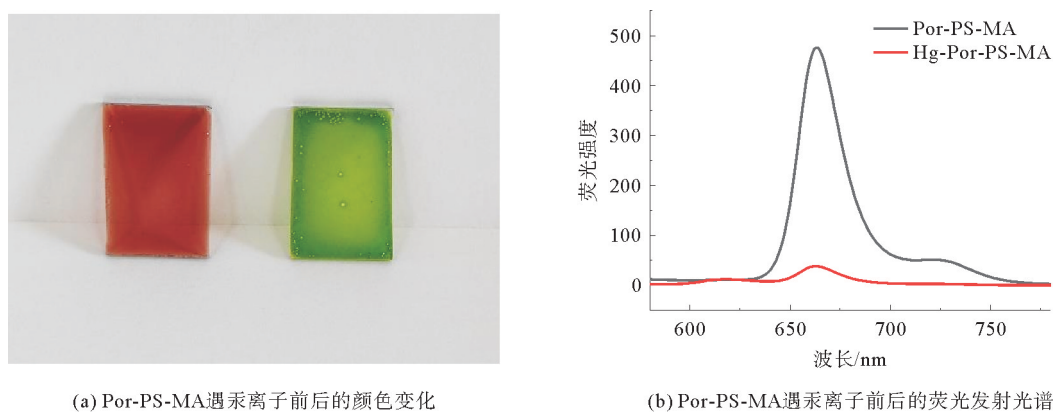


图 8 Por-PS-MA 遇汞离子前后的颜色变化和荧光发射光谱

Fig. 8 Color variations and fluorescence emission spectrums of Por-PS-MA before and after its exposure to mercury ions

2.6 官能团对卟啉荧光猝灭时间的影响

苯环上的官能团对卟啉化合物的荧光发射光谱有重要影响,是筛选材料和研究机理的重要因素,氨基、羧基、羟基等取代的卟啉化合物均有助于汞离子检测的报道^[12,20-21],但相关文献并未对官能团电子效应对卟啉荧光性质的影响进行分析。TVPP 为对位取代苯基卟啉,使用不同电子效应的官能团代替乙烯基获得了 3 个卟啉化合物:4-氨基苯基卟啉(TAPP)、4-羧基苯基卟啉(TCPP)以及 4-乙基苯基卟啉(TEPP)。在相同浓度和激发波长的条件下,荧光发射光谱显示 4 个化合物的荧光强度顺序为 TVPP>TEPP>TAPP>TCPP,且遇汞离子时均呈现荧光强度下降现象,但具备供电子诱导效应的乙烯基和乙烷

基取代的卟啉荧光强度下降更明显,如图 9 所示。因乙基不具备聚合能力,这使得 TVPP 更适于转化为聚合物应用于现场检测。

羧基为吸电子基团,荧光发射强度弱、遇汞离子荧光变化不明显,符合吸电子效应降低卟啉荧光发射的一般规律,但氨基与乙基、乙烯基均具有供电子效应,TAPP 荧光发射显著减弱的原因应归属于氨基与溶剂之间的氢键相互作用。化合物与溶剂之间存在强的氢键相互作用会耗散分子的光致发光能量,因而氨基卟啉的初始荧光强度最低,汞离子对卟啉环结构的荧光猝灭现象不佳;乙基和乙烯基都不会与溶剂形成强的分子间氢键,且乙烯基供电子能力更强,这使得 TVPP 初始荧光强度更高,虽然汞离子与其结合时荧光发射的猝灭速度较慢,但可聚合特性使其具备更佳的实际应用性能。

根据对比实验,具备供电子效应、具有较弱分子间氢键的官能团有利于卟啉自身的荧光发射,遇汞离子时发生荧光猝灭现象更为明显,可以作为合成基于荧光猝灭原理的荧光探针的依据。

3 结论

通过 5,10,15,20-四(4-乙烯基苯基)卟啉及其可溶性共聚物 Por-PS-MA 的合成和性质研究,完成了 TVPP 单体合成、单晶结构解析、荧光探针性能验证和聚合物应用等工作,为汞离子检测与煤炭洗选废水汞污染控制提供了新的功能材料与技术原理的支撑。

1) 成功合成可聚合卟啉单体 5,10,15,20-四(4-乙烯基苯基)卟啉(TVPP)并首次获得其单晶结构,从分子层面证明了其平面特性的卟啉中心可以作为荧光探针的配位点,而乙烯基团则可以作为聚合单元应用于三元聚合物吸附材料的合成。

2) 荧光滴定实验证实,TVPP 表现出对低浓度汞离子的特异性荧光猝灭现象,可以作为汞离子高效荧光探针使用,且不受常见金属离子的干扰和影响。结合红外光谱、紫外可见光谱、X 射线光电子能谱的分析可以获得 TVPP 与汞离子的识别及结合机制为卟啉环中心的 4 个氮原子与汞离子通过配位作用络合,苯环的乙烯基团不与溶剂形成强氢键作用,防止了天线效应被破坏。

3) TVPP 可通过自由基三元共聚反应形成 Por-PS-MA 聚合物,该聚合物低卟啉含量(0.25%)下即可实现汞离子的可视化检测和富集处理,所具有的易器件化加工能力为其在降低煤炭汞污染领域的应用奠定了基础。

参考文献:

- [1] 张华伟,牛庆欣,赵可,等.元素态 Hg^0 在半焦表面的吸附平衡和动力学研究[J].山东科技大学学报(自然科学版),2017,36(1):54-62.
ZHANG Huawei, NIU Qingxin, ZHAO Ke, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of elemental Hg^0 on the surface of semi-coke[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2017, 36(1): 54-62.
- [2] LEE H, HONG K I, JANG W D. Design and applications of molecular probes containing porphyrin derivatives[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 354: 46-73.
- [3] 孔春燕,赵宏睿,胡凯丽,等.马来腈修饰的钡离子荧光传感器[J].山东科技大学学报(自然科学版),2022,41(5):68-74.
KONG Chunyan, ZHAO Hongrui, HU Kaili, et al. Diaminomaleonitrile-based fluorescent probe for Ba^{2+} [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2022, 41(5): 68-74.

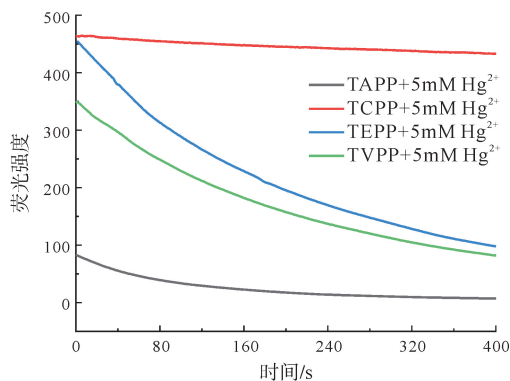


图 9 汞离子对不同取代卟啉化合物荧光强度的影响

Fig. 9 Effect of mercury ions on the fluorescence intensity of different substituted porphyrin compounds

- [4] 郝宗华,陈宝通,刘文博,等. 金属卟啉在均相 CO_2 电催化还原中的研究进展[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2022,41(6):61-73.
YU Zonghua, CHEN Baotong, LIU Wenbo, et al. Research progress in the application of metalloporphyrins as homogeneous electrocatalysts for CO_2 reduction[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2022,41(6):61-73.
- [5] BEYENE B B, YIBELTAL A W, AYANA M T. Colorimetric and fluorescent on-off detection of Cu^{2+} , Sn^{2+} and Zn^{2+} by a water-soluble porphyrin: Electronic absorption and emission study[J/OL]. Results in Chemistry, 2020, 2. DOI: 10.1016/j.rechem. 2020. 100058.
- [6] CHAN W H, YANG R H, WANG K M. Development of a mercury ion-selective optical sensor based on fluorescence quenching of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 444(2):261-269.
- [7] SALANITRI G P, MECCA T, CARROCCIO S C, et al. From red to green: Smart thiol-porphyrin cryogels combining high mercury efficiency removal and visual material saturation alert[J/OL]. European Polymer Journal, 2025, 233. DOI: 10.1016/j.eurpolymj. 2025. 113982.
- [8] ZARE A H, KHAJEH M, OVEISI A R, et al. A new porphyrin-porous organic polymer for effective adsorption of mercury ions[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2024, 32(11):5771-5782.
- [9] BIGOT Y L, DELMAS M, GASET A. A simplified Wittig synthesis using solid/liquid transfer processes IV: Synthesis of symmetrical and asymmetrical mono- and di-olefins from terephthalic aldehyde[J]. Synthetic Communications, 1983, 13(2):177-182.
- [10] MANDAL T, AZIM A, DAS S, et al. Organophotoredox catalyzed stereoselective nitration of olefins with tert-butyl nitrite under air[J/OL]. Asian Journal of Organic Chemistry, 2022, 11(1). DOI: 10.1002/ajoc. 202100601.
- [11] KOZIN L F, HANSEN S C. Mercury handbook: Chemistry, applications and environmental impact[M/OL]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013 [2025-10-29]. <https://books.rsc.org/books/monograph/1311/>. DOI: 10.1039/9781849735155.
- [12] SINGHA J, PATRA D, KUMAR P, et al. Highly efficient multi-tasking porphyrin-based chemosensor for mercury ions[J/OL]. ChemistrySelect, 2022, 7(11). DOI: 10.1002/slct. 202104063.
- [13] TABATA M, OZUTSUMI K. Equilibrium and EXAFS studies of mercury(II) porphyrin in aqueous solution[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1992, 65(5):1438-1444.
- [14] YÜCEEL Ç, ŞAHİN Z, YILDIZ D B, et al. Heteroleptic heterometallic N-bridged porphyrinoids: The effects of macrocycle and metal on oxidation reaction[J/OL]. Journal of Catalysis, 2025, 450. DOI: 10.1016/j.jcat. 2025. 116220.
- [15] FRANCIS S, RAJITH L. Nanomolar fluorescent detection of guanine using tin porphyrin[J]. Journal of Fluorescence, 2024, 34(3):1049-1056.
- [16] PIRES S M G, NÚÑEZ C, SERRA V V, et al. Porphyrin-rhodamine conjugates as new materials with sensing ability[J]. Dyes and Pigments, 2016, 135:113-126.
- [17] TIAN Y B, WANG Y Y, CHEN S M, et al. Epitaxial growth of highly transparent metal-porphyrin framework thin films for efficient bifacial dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(1):1078-1083.
- [18] ZHAO Y, WANG J, PEI R. Micron-sized ultrathin metal-organic framework sheet[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(23):10331-10336.
- [19] SOLIS K L B, KWON Y H, KIM M H, et al. Metal organic framework UiO-66 and activated carbon composite sorbent for the concurrent adsorption of cationic and anionic metals[J/OL]. Chemosphere, 2020, 238. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2019. 124656.
- [20] WU D, HUANG Y, HU S, et al. Sensitive Hg^{2+} sensing via quenching the fluorescence of the complex between polythymine and 5,10,15,20-tetrakis(n-methyl-4-pyridyl) porphyrin (TMPyP)[J/OL]. Sensors, 2018, 18(11). DOI: 10.3390/s18113998.
- [21] SHAMSIPUR M, SADEGHI M, BEYZAVI M H, et al. Development of a novel fluorimetric bulk optode membrane based on meso-tetrakis(2-hydroxynaphthyl) porphyrin(MTHNP) for highly sensitive and selective monitoring of trace amounts of Hg^{2+} ions[J]. Materials Science and Engineering:C, 2015, 48:424-433.

(责任编辑:吕海亮)